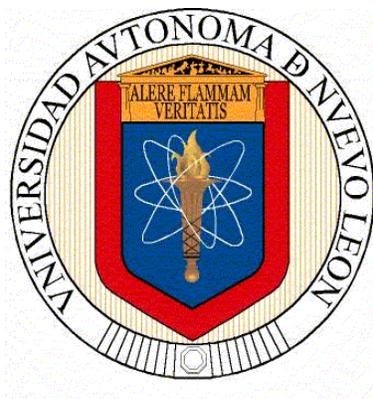


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**ELIMINACIÓN DE BISFENOL A Y 17 α -ETINILESTRADIOL EN
MEDIO ACUOSO MEDIANTE FOTO-FENTON HETEROGÉNEO
USANDO N-BiOBr-Fe₃O₄ COMO CATALIZADOR**

**QUE PRESENTA
BRANDO ALAN MORALES FLORES**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN QUÍMICA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

MAYO 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ELIMINACIÓN DE BISFENOL A Y 17 α -ETINILESTRADIOL EN MEDIO ACUOSO
MEDIANTE FOTO-FENTON HETEROGÉNEO USANDO N-BiOBr-Fe₃O₄ COMO
CATALIZADOR**

Por

I.Q. BRANDO ALAN MORALES FLORES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRO EN CIENCIAS con
Orientación en Química y Tecnología Ambiental**

DRA. MINERVA VILLANUEVA RODRÍGUEZ

Directora de tesis

Junio de 2024

**ELIMINACIÓN DE BISFENOL A Y 17 α -ETINILESTRADIOL EN MEDIO
ACUOSO MEDIANTE FOTO-FENTON HETEROGÉNEO USANDO N-
BiOBr-Fe₃O₄ COMO CATALIZADOR**

Aprobación de Tesis

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez
Presidenta

Dra. Laura Hinojosa Reyes
Secretaria

Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Vocal

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera
Suplente

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

**ELIMINACIÓN DE BISFENOL A Y 17 α -ETINILESTRADIOL EN MEDIO ACUOSO
MEDIANTE FOTO-FENTON HETEROGÉNEO USANDO N-BiOBr-Fe₃O₄ COMO
CATALIZADOR**

Revisores

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez
Directora de Tesis

Dr. Edgar Jocsan Ruiz
Co-Director de Tesis

Dr. Khirbet López Velázquez
Asesor externo

Dra. Laura Hinojosa Reyes
Comité tutorial

Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Comité tutorial

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera
Comité tutorial

Resumen

I. Q. BRANDO ALAN MORALES FLORES

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TÍTULO

ELIMINACIÓN DE BISFENOL A Y 17 α -ETINILESTRADIOL EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE FOTO-FENTON HETEROGÉNEO USANDO N-BiOBr-Fe₃O₄ COMO CATALIZADOR

Número de páginas: 107

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química y Tecnología Ambiental.

Área de estudio: Química y Tecnología Ambiental.

Propósito y método del estudio:

En este trabajo se evaluó el proceso foto-Fenton heterogéneo en la degradación y mineralización de la mezcla dos disruptores endocrinos: bisfenol A (BPA) y 17 α -etinilestradiol (EE2) utilizando el catalizador N-BiOBr-Fe₃O₄ en medio acuoso, bajo radiación solar simulada. N-BiOBr-Fe₃O₄ se sintetizó por un método solvotermal asistido por microondas a 160 °C por 20 min con diferentes proporciones de Fe₃O₄ (0.5, 1.0 y 1.5 % m/m) con respecto a N-BiOBr. Los materiales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), espectroscopía de absorción atómica (EAA), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), fisisorción de N₂, espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS), espectroscopía de fotoluminiscencia (PL), espectroscopía de impedancia electroquímica y análisis de Mott-Schottky. El seguimiento de los procesos de adsorción y degradación fotocatalítica de los contaminantes se llevó a cabo mediante HPLC-UV en fase reversa. La mineralización de la mezcla de los disruptores endocrinos fue determinada mediante el análisis del carbono orgánico total (COT). Además, se llevaron a cabo los experimentos de captura de especies reactivas de oxígeno (ROS) y portadores de carga para determinar las especies oxidantes que tienen mayor contribución en la degradación. Así mismo, se evaluó la toxicidad del efluente tratado mediante el porcentaje de inhibición de luminiscencia de la

bacteria *Vibrio fischeri* al ser expuesta a los efluentes, se evaluó también la reusabilidad y estabilidad del fotocatalizador y se verificó la formación de especies oxidantes por espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Contribuciones y conclusiones:

El catalizador N-BiOBr-Fe₃O₄ se sintetizó exitosamente vía solvotermal asistido por microondas, obteniendo materiales modificados con 0.5, 1.0 y 1.5% m/m de Fe₃O₄ sobre N-BiOBr, los cuales fueron activos bajo radiación solar simulada. La incorporación de magnetita y nitrógeno modificó notablemente las propiedades electrónicas de BiOBr, como la transferencia de carga, retardando la recombinación de los pares electrón/hueco, redujo la banda de energía prohibida y mejoró la actividad fotocatalítica. El material N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% mostró la mayor actividad fotocatalítica en la degradación y mineralización de la mezcla de los disruptores endocrinos BPA y EE2 en presencia de H₂O₂, bajo radiación solar simulada en comparación con BiOBr y N-BiOBr, lo que indica que la modificación con Fe₃O₄ permite que el catalizador funcione como soporte de una fuente de hierro y se promueva la sinergia de fotocatálisis heterogénea con el proceso Fenton. A pH 3 se observó que se favorece la degradación ($\geq 99\%$) y mineralización ($\geq 50\%$) de ambos contaminantes con 60 mmol/L de H₂O₂, con el catalizador N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%. Sin embargo, a pH 6 fue posible lograr una degradación superior a 95% (48% mineralización) de los DE después de 180 min de reacción (300 kJ/m²) con la misma concentración de H₂O₂ (60 mmol/L), desplazando las condiciones de trabajo hacia un pH cercano a la neutralidad. Se identificó que la principal especie oxidante que participa en la degradación de la mezcla de los disruptores endocrinos es el radical O₂^{•-}, el cual se favorece por las vacancias de oxígeno detectadas por EPR, y éstas fueron generadas durante la síntesis. También se determinó que el material mantiene su capacidad para degradar ambos contaminantes después de 4 ciclos de reúso; en contraparte, la mineralización decrece progresivamente hasta un 24%. El efluente generado al final de la reacción presenta una toxicidad baja, con relación al 100% inicial, presentando 11% de inhibición de la bacteria *V. fischeri*.

I. Q. Brando Alan Morales Flores

Alumno

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Directora de tesis

Agradecimientos

Expresar mi sincero agradecimiento por la oportunidad brindada al laboratorio de investigación LAFEAM, para realizar mis estudios de posgrado y desarrollo profesional.

A la UANL y a la Facultad de Ciencias Químicas por convertirse en mi segundo hogar académico, por sus instalaciones y actividades de formación.

A la Dra. Laura Hinojosa, Dra. Lourdes Maya y Dra. Isabel Sáenz, quienes conformaron mi comité tutorial, donde durante el proceso de realización del proyecto de investigación, me brindaron tiempo para instruirme y guiarme, en prospecto de mejorar.

A la Dra. Minerva Villanueva Rodríguez y al Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz directora y codirector de tesis por la orientación, dedicación y el apoyo brindado a la investigación científica realizada en este proyecto, así como al Dr. Khirbet López Velázquez, asesor externo por su dirección y consejos.

A la Universidad de Concepción, por la oportunidad de realizar mi estancia de investigación, al Dr. Adolfo Henríquez y en especial a todo el personal de Laboratorio del grupo liderado por el Dr. David Contreras.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca de maestría otorgada para el desarrollo del proyecto de tesis, con número de apoyo: 815499.

Dedicatoria

A mis padres Salvador Morales y Raquel Flores, por su esfuerzo, la libertad que me brindaron y su amor.

Ulises, hermano, gracias por ayudarme, guiarme y confiar en mis capacidades. Eres un gran padre.

A mis amigos y conocidos de Monterrey, gracias por hacerme disfrutar mi vida en una nueva ciudad.

Mis amigos médicos, por los años de amistad y la cercanía de formar una familia.

Aquellos amigos de Durango, los extraño y espero verlos pronto.

A mis amigos de Allende, por siempre hacerme sentirme en casa cuando vuelvo.

Mis compañeros de laboratorio: Matheus, Pedro, Mauricio, Fátima, Mitzi, Priscila, Liliana, Israel, Raúl, Abigail, Valeria, Jessica, Karina, Diego, Jacinto, Michelle, Yarelys, Melissa, César, Willman, Keyvan, Ronaldo y América.

A mis compañeros de laboratorio en Chile, por su tiempo y hospitalidad durante mi estancia de investigación, para Isabella, Javiera, Boris, Laura, Erika, Frans, Eduardo, Camila, Diego, Carolina, Eliane, Verónica y Romina.

A la Dra. Minerva Villanueva Rodríguez, le agradezco el tiempo dedicado, su comprensión y amabilidad, sobre todo su calidez humana y risas durante estos años. Gracias.

Para Alondra Alanís.

Just remember it won't be for you. It's for them

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO I	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 MARCO TEÓRICO	3
1.2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	3
1.2.2 DISRUPTORES ENDOCRINOS Y REGULACIÓN AMBIENTAL.....	4
1.2.3 BISFENOL A.....	5
1.2.4 17 α -ETINILESTRADIOL	7
1.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	9
1.3.1 PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON	10
1.3.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	11
1.4 SEMICONDUCTORES BiOX	13
1.5 PROCESO FOTO-FENTON HETEROGÉNEO (FFH)	15
1.6 ANTECEDENTES	17
1.6.1 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CE CON BiOBr	17
1.6.2 FOTOCATALIZADORES BASADOS EN BISMUTO MODIFICADOS CON HIERRO	18
1.6.3 ÓXIDOS DE HIERRO COMO CATALIZADORES	19
1.7 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA	20
1.8 HIPÓTESIS	21
1.9 OBJETIVO GENERAL	21
1.9.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
CAPÍTULO II	22
MATERIALES Y MÉTODOS	22
2.1 REACTIVOS	22
2.1.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	22
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	23
2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	23
2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO/ESPECTROSCOPÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (SEM/EDS)	24

2.2.3 ANÁLISIS TEXTURAL POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	25
2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	25
2.2.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE CON REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS)	26
2.2.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR).....	27
2.2.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	27
2.2.8 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR).....	28
2.2.9 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	29
2.3 PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE LA MEZCLA DE BPA Y EE2	30
2.4 CUANTIFICACIÓN DE BPA Y EE2 POR HPLC	32
2.5 PRUEBAS CONTROL	33
2.6 EVALUACIÓN DE LA REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR	34
2.7 ESPECIES REACTIVAS	35
2.8 TOXICIDAD	35
CAPÍTULO III	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	36
3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	36
3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO/ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (SEM/EDS)	39
3.2.3 ANÁLISIS TEXTURAL POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO (BET)	41
3.2.4 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE CON REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS)	43
3.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR).....	44
3.2.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	46
3.2.7 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES Y PL.....	48
3.3 DEGRADACIÓN DE LA MEZCLA DE DISRUPTORES ENDOCRINOS	52
3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	54
3.5 PRUEBAS CONTROL.....	59
3.6 EFECTO SINÉRGICO DEL PROCESO FFH	63
3.7 EVALUACIÓN DE LA REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR.....	66
3.8 ESPECIES REACTIVAS	69

3.10 RESONANCIA PARAMAGNÈTICA ELECTRONICA (EPR).....	71
3.11 TOXICIDAD	72
CONCLUSIONES	74
REFERENCIAS	75
ANEXO 1	95
ANEXO 2	97
APÉNDICES.....	103
A.- CUANTIFICACIÓN Y DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS	103
B.- RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	105

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura molecular de bisfenol A.	6
Figura 2. Estructura molecular de EE2.	8
Figura 3. Mecanismo de activación de un semiconductor durante el proceso fotocatalítico.	12
Figura 4. a) Estructura del BiOBr en los diferentes planos tridimensionales b) dirección [100], c) dirección [001]. (Modificado de (Meng et al., (2021))).	14
Figura 5. Proceso fotocatalítico propuesto bajo radiación visible sobre el semiconductor N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ para la eliminación de BPA y EE2.	17
Figura 6. Metodología general del proceso de síntesis solvotermal asistido por microondas MARS 6 del catalizador N-BiOBr- Fe ₃ O ₄ y sus materiales de referencia.	23
Figura 7. Sistema cromatográfico para la evaluación de la degradación.	32
Figura 8. a) Cromatograma de la mezcla DE (BPA y EE2) con t _R de 5.04 y 6.13 min respectivamente b) Curva de calibración con R ² = 0.9994 BPA; R ² = 0.9990 EE2.	32
Figura 9. Catalizadores obtenidos vía solvotermal asistido por microondas, a) Fe ₃ O ₄ comercial b) BiOBr, c) N-BiOBr, d) BiOBr- Fe ₃ O ₄ 0.5%, e) N-BiOBr- Fe ₃ O ₄ 0.5%, f) N-BiOBr- Fe ₃ O ₄ 1.0%, g) N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ 1.5%.	36
Figura 10. Patrones de difracción de los compuestos sintetizados, b) Acercamiento en el rango de 31 a 33° 2θ.	37
Figura 11. Micrografías de cada material con magnificación izquierda 10 000X, magnificación derecha 50 000X.	39
Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los materiales.	41
Figura 13. Espectros UV-Vis de los materiales preparados, región entre 250 y 700 nm. Inserto: Estimación de la E _g mediante los gráficos [F(R)hv] ^{1/2} vs hv.	44
Figura 14. Espectros FT-IR de los materiales sintetizados.	45
Figura 15. Espectros XPS, a) Survey de los materiales BiOBr, N-BiOBr, BiOBr-Fe ₃ O ₄ 0.5% y N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ 0.5% y las respectivas deconvoluciones de b) O1s, c) Br 3d, d) N1s, e) Bi 4f y f) para Fe 2p.	48
Figura 16. Análisis electroquímicos de los materiales. a) Fotocorriente, b) Gráfico de Nyquist, c), d), e) y f) Gráficos de Mott-Schottky, g) Espectros PL.	50
Figura 17. Gráfico de contorno para BPA.	56
Figura 18. Gráfico de contorno para EE2.	58
Figura 19. Degradación de la mezcla de a) BPA y b) EE2 a pH 3 y 60 mmol/L H ₂ O ₂	60
Figura 20. Degradación bajo pH 3 y ausencia de H ₂ O ₂ para el proceso fotocatalítico sobre el semiconductor a) BPA, b) EE2.	61
Figura 21. Degradación de a) BPA, b) EE2 mediante adsorción (ausencia de H ₂ O ₂ y de radiación) y Fenton (ausencia de radiación) a pH 3.	62
Figura 22. Mineralización después de 180 min de reacción a pH 3 y 60 mmol/L de H ₂ O ₂ para las diferentes pruebas de control.	63
Figura 23. Pruebas de reúso de N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ 0.5% a pH 3 y 60 mmol/L H ₂ O ₂ a) pruebas de degradación para BPA y b) EE2 durante 4 ciclos, c) mineralización de la mezcla de contaminantes.	67
Figura 24. Análisis después de cuarto ciclo a) DRX, b) FT-IR.	68
Figura 25. Pruebas de secuestradores de especies reactivas (ROS) en la degradación de a) BPA y b) EE2. 70	

Figura 26. Esquema fotocatalítico de potencial (eV) vs ENH.	71
Figura 27. Espectro EPR para la identificación de $O_2^{\cdot-}$ en presencia de DMPO y MeOH durante la degradación (30 min) de BPA y EE2 con N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5% a pH 3 y 60 mmol/L H_2O_2	72
Figura 28. Evaluación de la toxicidad de la mezcla de DE al inicio y al final del tratamiento fotocatalítico.	73
Figura 29. Micrografía de Fe_3O_4 a 20000X.	95
Figura 30. Identificación por EDS de los principales elementos presentes en los materiales sintetizados por microondas.	95
Figura 31. Análisis elemental para N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5% por EDS.	96
Figura 32. Identificación de ROS (HO^{\cdot} y $O_2^{\cdot-}$) en presencia de DMPO en medio acuoso durante la degradación de la mezcla de BPA y EE2 a pH 3 y 60 mmol/L H_2O_2 , después de 30 min de reacción a) con diferentes catalizadores, b) utilizando N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5% a diferente pH.	97
Figura 33. Comparación de intensidad de señal en 30 min de degradación de BPA y EE2 utilizando DMPO a pH 3 y 60 mmol/L de H_2O_2	98
Figura 34. EPR para los catalizadores con su respectiva intensidad de señal.	99
Figura 35. DRX para N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5% vs tratamiento térmico de eliminación de OV, confirmación de planos característicos.	100
Figura 36. Curva de calibración EAA.	100
Figura 37. Degradación de la mezcla de DE, a) BPA, b) EE2 en las condiciones del diseño de experimentos central compuesto centrado en las caras.	101
Figura 38. Análisis estadístico de ajuste para el modelo de BPA en k_{ap}	102

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del BPA y efectos negativos en diferentes especies animales.	6
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del EE2 y efectos negativos en diferentes especies.	9
Tabla 3. Diseño central compuesto centrado en las caras 2^3 con las corridas correspondientes para la evaluación de los factores; pH, H_2O_2 y Fe_3O_4 (%).	31
Tabla 4. Pruebas control realizadas bajo las mejores condiciones de degradación.	33
Tabla 5. Tamaño de cristalito de los materiales estimado del DRX empleando la ecuación de Scherrer.	38
Tabla 6. Tamaño promedio de partícula y cuantificación de % Fe_3O_4 por EAA, n=3.	40
Tabla 7. Propiedades texturales de los materiales obtenidos.	42
Tabla 8. Valores de Eg y longitud de onda de activación de los materiales.	43
Tabla 9. Potencial de BV y BC a partir del análisis de Mott-Schottky	51
Tabla 12. ANOVA de k_{ap} para BPA.	55
Tabla 13. ANOVA en la degradación de EE2.	57
Tabla 14. ANOVA de k_{ap} para EE2.	57

Tabla 15. k_{ap} de los tratamientos individuales calculadas en la degradación de la mezcla de DE en las condiciones óptimas de reacción.....	65
---	-----------

Abreviaturas

BC	Banda de conducción
BET	Brunauer-Emmett-Teller
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de bismuto (III) pentahidratado
BiBr_3	Bromuro de bismuto (III)
BiOBr	Oxibromuro de bismuto (III)
BPA	Bisfenol A
Br^-	Ion bromuro
BV	Banda de valencia
CE	Contaminante emergente
COT	Carbono orgánico total
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
DE	Disruptores endocrinos
DRX	Difracción de rayos X
e^-	Electrón
e^-/h^+	Par electrón/hueco
E°	Potencial estándar de electrodo
EE2	17α -etinilestradiol
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EPR	Resonancia paramagnética electrónica
eV	Electronvoltio
Fe	Hierro
FH	Fotocatálisis heterogénea
FHH	Foto-Fenton heterogéneo
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
h^+	Fotohueco

HO [•]	Radical hidroxilo
HPLC-UV/Vis	Cromatografía de líquidos de alta resolución con detector UV-Vis
KBr	Bromuro de potasio
LDC	Límite de cuantificación
LDD	Límite de detección
mg/L	Miligramo por litro
N	Nitrógeno
N-BiOBr- Fe ₃ O ₄	Oxibromuro de bismuto modificado con magnetita y nitrógeno
ng/L	Nanogramos por litro
O ₂ ^{•-}	Radical superóxido
PAO	Procesos avanzados de oxidación
pH	Potencial de hidrógeno
PTAR	Planta de tratamiento de agua residual
RhB	Rodamina B
ROS	Especie reactiva de oxígeno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TiO ₂	Dióxido de titanio
UE	Unión Europea
UV	Radiación ultravioleta
UV-Vis/DRS	Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
θ	Ángulo de Bragg
λ	Longitud de onda

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

El incremento de las actividades industriales y el acelerado aumento poblacional ha generado diversas problemáticas ambientales. En los últimos años, la contaminación del agua, aunado al uso inadecuado de los sistemas acuáticos como medio de descarga, son de los principales problemas ambientales dando lugar a la contaminación progresiva y a la disminución de los recursos hídricos disponibles (Reichert *et al.*, 2019; Valdez-Carrillo *et al.*, 2020a). Por esta razón, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) plantea el “suministro de agua limpia” como objetivo número seis dentro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (Arguello-Pérez *et al.*, 2020). Recientemente, a nivel mundial se han detectado en diferentes muestras de agua (efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), aguas superficiales y efluentes de industria textil, químico, farmacéutico, etc.) diversas sustancias denominadas contaminantes emergentes (CE). Estas sustancias se clasifican principalmente en seis grupos: retardantes de llama bromados, parafinas cloradas, pesticidas, compuestos perfluorados, fármacos, drogas ilícitas, productos de higiene y cuidado personal y microplásticos (Tapia-Salazar *et al.*, 2022). La mayoría de los CE carecen de una regulación ambiental y destacan por sus posibles efectos adversos en los organismos acuáticos y en la salud humana debido a su persistencia y bioacumulación.

La presencia de los CE en el ambiente no es nueva; sin embargo, con el desarrollo de la instrumentación analítica, ha sido posible su detección a bajas concentraciones (en el orden de ng/L). Entre los CE, se encuentran los denominados disruptores endocrinos (DE), los cuales son un grupo heterogéneo de sustancias que constantemente son liberados al ambiente. Según la definición de la Organización Mundial de la Salud (OMS), como su nombre hace referencia, los DE actúan sobre el sistema endocrino, causando diversas anomalías (reproductivas, hormonales, alteración en el desarrollo prenatal), por ello han despertado una preocupación por su impacto en la salud humana. Adicionalmente, se ha reportado que los DE pueden provocar daños a los sistemas respiratorio, cardiovascular, metabólico, cognitivo y neuronal, además de provocar genotoxicidad en humanos (Dos Santos *et al.*, 2021; Gonsioroski *et al.*, 2020; Rattan & Flaws, 2019). También, se ha asociado

la exposición a DE con algunos padecimientos como cáncer, obesidad, infertilidad, diabetes, asma y problemas de neurodesarrollo. En ecosistemas acuáticos, los DE pueden también causar la feminización y afectación de la reproducción en peces y otras especies acuáticas (Cargnelutti *et al.*, 2021; Hernández-Abreu *et al.*, 2020).

Los contaminantes persistentes como los DE son introducidos al ambiente a través de las descargas de agua residual y pueden llegar a distintos sistemas acuáticos, como ríos, lagos, pantanos, zonas costeras y agua subterránea. Entre los DE más destacados por su presencia en el ambiente y efectos nocivos se encuentran el bisfenol A (BPA) y el 17 α -etinilestradiol (EE2). El BPA se encuentra en diversos productos plásticos, como el policarbonato, resinas, plastificantes, agentes de antienviejamiento del caucho, detergentes y humectantes, también se ha asociado su presencia con productos como biberones, contenedores de alimentos, textiles y papel térmico. Por su parte, el EE2 es un fármaco de fácil acceso utilizado como anticonceptivo y en el tratamiento de desórdenes hormonales; sin embargo, su elevado consumo y continua excreción, aunado a la errónea disposición de medicamentos ocasiona su presencia en las descargas de agua residual (Amini *et al.*, 2021; Narváez *et al.*, 2019; Maynard *et al.*, 2019; Plunk & Richards, 2020). Estos y otros DE se han encontrado en los efluentes de PTAR rurales y urbanas (Tang *et al.*, 2020), porque no se pueden eliminar mediante los sistemas de tratamiento convencionales de las PTAR, diseñados principalmente para eliminar materia orgánica y nutrientes en altas concentraciones.

Existen reportes sobre la detección de DE en agua en diferentes matrices acuosas en diversas partes del mundo. Por ejemplo, en Bélgica e Italia se detectó la presencia de más de 1900 ng/L de BPA en efluentes de fábricas químicas y de papel (Zhao *et al.*, 2021). En Alemania y Grecia, la concentración de DE como BPA y EE2 en efluentes de PTAR, ha llegado a decenas de $\mu\text{g/L}$ y miles de ng/L (Zhao *et al.*, 2021). En México también se han llevado a cabo estudios de análisis de DE en diversos efluentes acuáticos, específicamente en el área metropolitana de Monterrey (AMM), se han realizado algunos estudios. Cruz-López *et al.*, (2020) reportaron la presencia de BPA (30 $\mu\text{g/L}$) y bis(2-etilhexil) ftalato (DEHP, 60 $\mu\text{g/L}$) en agua superficial. En otro estudio realizado en efluentes de PTAR del AMM, se detectó estradiol (E2), etinilestradiol (EE2), 4-nonilfenol, 4-tert-octilfenol (4-TOP) y BPA en concentraciones de 15.1, 407.5, 18.9, 58.8 y 450 ng/L, respectivamente (López-Velázquez *et al.*, 2021). Otros estudios se han enfocado en el estudio del efecto de estas sustancias en los organismos, así como su bioacumulación en organismos acuáticos (Alves da Silva *et al.*, 2018),

por lo que es importante desarrollar tecnologías que permitan eliminar este tipo de contaminantes de forma eficiente.

Para la eliminación de contaminantes persistentes en agua como los CE, se han desarrollado y evaluado distintas tecnologías. Entre las que están los procesos avanzados de oxidación (PAO), que se basan en la generación de especies oxidantes, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet). Estas especies pueden lograr la mineralización de los compuestos orgánicos promoviendo su conversión hasta CO_2 y H_2O o subproductos inocuos (Abrile *et al.*, 2021; Ochoa Rodríguez *et al.*, 2019; Salarian *et al.*, 2016). Cabe aclarar que, para los fines de este trabajo, se evaluaron dos PAO, la fotocatalisis heterogénea (FH) y el proceso foto-Fenton heterogéneo (FFH), ya que en estos procesos se puede aprovechar la activación de materiales semiconductores con fuentes de radiación de bajo costo como la luz solar. Dentro de este marco, se evaluó la degradación y mineralización de la mezcla de BPA y EE2, mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo bajo radiación solar simulada con el catalizador N-BiOBr modificado con Fe_3O_4 .

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Debido a la rápida expansión demográfica y al enorme crecimiento de los sectores agrícola e industrial de las últimas décadas, México ha experimentado graves problemas de contaminación en sus recursos hídricos. Los denominados CE son microcontaminantes con el potencial de llegar al ambiente, causando efectos adversos significativos en los ecosistemas y/o la salud humana. La mayoría de ellos no se encuentran regulados en normas ambientales (Griffin *et al.*, 2022; Pacheco-Vega, 2019; Shoushtarian & Negahban-Azar, 2020) y abarcan productos para el uso humano y veterinario. El origen de estos contaminantes es antropogénico por el uso de plastificantes, agentes de limpieza, control de plagas, productos cotidianos como fármacos, productos de cuidado personal, etc.

Una de las principales fuentes de CE en los cuerpos de agua son las aguas residuales urbanas no tratadas y los efluentes de las PTAR. La problemática esencial en los efluentes de PTAR es

ocasionada por el hecho de que no está asegurada su eliminación completa bajo los tratamientos biológicos que se utilizan. De esta forma, los CE y sus metabolitos pueden llegar a los ecosistemas acuáticos o terrestres, presentando bioacumulación y efectos tóxicos para las especies expuestas (Cheng *et al.*, 2021; Matich *et al.*, 2019; Yilmaz *et al.*, 2020). El grado de afectación depende de su concentración y otras características como su propiedad recalcitrante, bioacumulación, tiempo de exposición o los mecanismos de biotransformación o eliminación. Un aspecto relevante de los CE es que mediante su degradación o metabolización pueden formar subproductos más peligrosos que el compuesto original (Vasilachi *et al.*, 2021). A pesar de este preocupante incremento de la contaminación y el potencial de los CE para actuar como DE, el monitoreo y/o el estudio de CE en los diferentes compartimientos de agua en México han sido muy escasos. Esto ha impedido el desarrollo de estrategias para regular sus niveles en las diversas matrices de agua, así como el establecimiento de políticas públicas efectivas para la protección de la biota acuática y la salud humana (Ahmed *et al.*, 2021; Rout *et al.*, 2021; Scaria *et al.*, 2021).

1.2.2 DISRUPTORES ENDOCRINOS Y REGULACIÓN AMBIENTAL

La OMS define los DE como “sustancias que alteran una o más funciones del sistema endocrino y, en consecuencia, causan efectos adversos para la salud”. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) define también los DE como “un agente exógeno que interfiere en la producción, liberación, transporte y metabolismo, unión, acción o eliminación de las hormonas naturales en el cuerpo, responsables de mantener la homeostasis y regulación de los procesos de desarrollo” (Andersson *et al.*, 2018).

El sistema endocrino se encarga de regular el desarrollo, crecimiento, reproducción y comportamiento de los seres humanos y los animales. También es responsable de controlar un amplio número de procesos en el cuerpo, incluyendo la diferenciación celular durante el desarrollo y formación de los órganos; así como la mayoría de los tejidos y funciones en la edad adulta (Ahmed *et al.*, 2021; González-Casanova *et al.*, 2020; Vieira *et al.*, 2020).

Los DE se pueden clasificar como androgénicos y estrogénicos, estos son definidos como compuestos que mimetizan o bloquean la testosterona o el estrógeno natural, respectivamente. La

exposición a estos DE genera diversas complicaciones en el ser humano. Dentro de los posibles efectos se incluye la feminización y la masculinización, infertilidad, pubertad precoz, atrofia gonadal, complicaciones en el desarrollo cognitivo y el aumento de la incidencia de cáncer de próstata, testículos y mama. Su ingesta constante a través de los alimentos favorece su capacidad de bioacumulación en el organismo (Benvenega *et al.*, 2020; Stukenborg *et al.*, 2021).

La normativa mexicana en relación con el cuidado y regulación de contaminantes en agua es extensa; sin embargo, no existe una regulación específica para los distintos DE, donde se reporten los límites máximos permisibles de dichos contaminantes. En comparativa, en Canadá, el Ministerio de Medio Ambiente y Cambio Climático de Canadá (MECCS) incluyó en el año 2019 al EE2 en su lista de sustancias peligrosas para el ambiente en tema de calidad de agua, definiendo un límite máximo permisible promedio mensual de 0.5 ng/L EE2 en agua superficial y 0.75 ng/L para la medición puntual, este parámetro se estableció con respecto a la protección de la vida acuática, sin considerar las afectaciones humanas (MECCS, 2019). Respecto al BPA, en 2020 se consideró como límite máximo 0.9 µg/L en agua y 0.025µg/L en sedimento (ECCC, 2018).

La Unión Europea (UE) por otra parte, presenta un mayor avance en materia de regulación de sustancias peligrosas y contaminantes emergentes. Dentro de estas normativas se encuentran algunos DE, específicamente para EE2 se ha considerado una concentración máxima de 0.035 ng/L y 0.01 µg/L para BPA en aguas superficiales (UE, 2018).

1.2.3 BISFENOL A

El bisfenol A es el nombre común del 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, su estructura química se basa en dos anillos fenólicos unidos al carbono central de la cadena de isopropilideno, como se puede ver en la Figura 1:

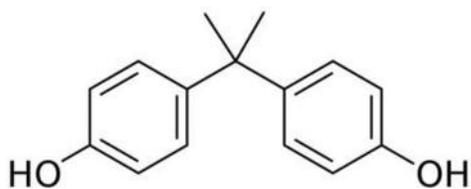


Figura 1. Estructura molecular de bisfenol A.

Es un compuesto plastificante que amplió su uso a raíz de la creciente demanda de plásticos, resinas fenólicas o poliacrilatos y resinas epóxicas utilizadas para el recubrimiento del interior de latas de comida, tapas de botellas y tuberías de suministro de agua (Nomiri *et al.*, 2019). Las propiedades fisicoquímicas del BPA se enlistan en la Tabla 1, destacando su elevada solubilidad en agua, lo que promueve su presencia en las descargas de aguas residuales y lixiviados procedentes de los vertederos municipales y por la degradación de productos plásticos en suelo y agua (Mustieles *et al.*, 2020; Santoro *et al.*, 2019).

Los organismos acuáticos, terrestres y los seres humanos están expuestos al BPA a través de la dieta (alimentos y agua contaminada), por la inhalación de polvo doméstico e industrial y por la exposición dérmica, a través de cosméticos o en los procesos de fabricación y uso industrial (Pivonello *et al.*, 2020). En la Tabla 1 se resumen los estudios realizados recientemente sobre los efectos del BPA en diferentes especies animales.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del BPA y efectos negativos en diferentes especies animales.

Compuesto	N° CAS	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad en agua a 25 °C (mg/L)	pKa
BPA	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228.29	120	9.6
Especies	Efectos negativos			Concentración Tóxica	Ref.
Peces (<i>Carassius auratus</i>)	Disrupción de la espermatogénesis.			50 - 500 µg/L	(Qang <i>et al.</i> , 2019)

Ratas (<i>Winstar albino</i>)	Aumento de la apoptosis celular de tejidos ováricos.	100 mg/kg/día	(Bilgi <i>et al.</i> , 2019)
Ratas (<i>Sprague Dawley</i>)	Aumento en riesgo de obesidad e hipertensión en la madre, así como alteraciones a nivel cardiovascular del feto.	5-20 mg/L	(Rasdi <i>et al.</i> , 2020)
Peces (<i>Channa punctatus</i>)	Pérdida de equilibrio, movimientos erráticos, pérdida de coordinación), daños en ADN.	4-12 mg/L	(Sharma & Chadha, 2021)
Peces (<i>Astyanax bimaculatus</i>)	Alteraciones moleculares, celulares e histopatológicos en células somáticas y que afectan negativamente a la espermatogénesis de los peces.	40-400 µg/L	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2021)

Debido al riesgo asociado, contextualizado anteriormente, se recomienda utilizar productos libres de BPA y evitar la exposición al calor en microondas y lavavajillas de productos que lo contengan, ya que las altas temperaturas podrían favorecer la transferencia a los alimentos.

1.2.4 17 α -ETINILESTRADIOL

El 17 α -etinilestradiol (EE2) es una hormona sexual ampliamente utilizada en terapias de remplazo hormonal y usada como método anticonceptivo de venta libre y de fácil acceso. EE2 destaca como un DE muy recalcitrante debido a su grupo funcional etinilo que lo hace resistente a la biodegradación (Mo *et al.*, 2019). Su estructura se muestra en la Figura 2.

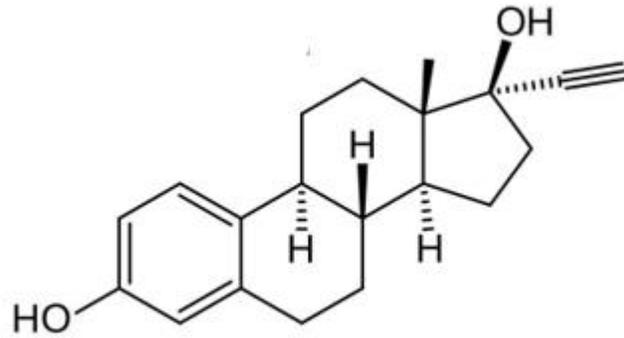


Figura 2. Estructura molecular de EE2.

El EE2 es el componente principal de las píldoras anticonceptivas, al igual que otros principios activos de los productos farmacéuticos, EE2 se metaboliza en el cuerpo humano cuando es ingerido; sin embargo, su metabolización no es completa (aproximadamente 45%) y se encuentra presente en las excreciones humanas y de animales. Específicamente en la orina se excreta en promedio 32% y un 62% en heces; desencadenando de esta manera su ingreso a arroyos, ríos, lagos y otros cuerpos de agua principalmente a través de las descargas de aguas residuales tratadas y no tratadas (Tang *et al.*, 2021b).

La liberación de EE2 en el medio ambiente impacta de forma negativa a la biota acuática, al presentar bioacumulación, sumado a su propiedad recalcitrante donde persiste por largos periodos. Por otro lado, en el organismo da lugar a niveles anormales de estrógenos, ocasionando el desarrollo de diversos efectos adversos como feminización, esterilidad, afectaciones en el hígado, riñones y cerebro, además de modificaciones en el desarrollo humano y animal (Klaic & Jirsa, 2022).

En la Tabla 2 se mencionan las características fisicoquímicas del EE2, así como estudios sobre los efectos de concentraciones en especies acuáticas y terrestres.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del EE2 y efectos negativos en diferentes especies.

Compuesto	N° CAS	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad en agua a 25 °C (mg/L)	pKa
EE2	57-63-6	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.40	11.3	10.33
Especies		Efectos		Concentración Toxica	Ref.
Crustáceos (<i>Daphnia magna</i>)		Afectaciones a nivel de crecimiento.		100 µg/L	(Rodrigues <i>et al.</i> , 2020.)
Peces (<i>Carassius auratus</i>)		Reducción en el peso corporal e incremento en los niveles de vitelogenina plasmática.		32 y 100 ng/L	(Huang <i>et al.</i> , 2015)
Peces (<i>Oryzias latipes</i>)		Deterioro reproductivo transgeneracional.		0.05 µg/L/día	(Thayil <i>et al.</i> , 2020)
Ratas (<i>Sprague Dawley</i>)		Efectos neurológicos y embrionarios.		4 – 400 ng/kg/día	(Zaccaroni <i>et al.</i> , 2020)

1.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los tratamientos convencionales como la adsorción, los tratamientos químicos actuales como la oxidación térmica, cloración y filtración, o los tratamientos aplicados en las PTAR, remueven la mayoría de los contaminantes; sin embargo, no logran eliminar completamente contaminantes como los DE. El uso de los denominados PAO, presenta una alternativa en la degradación de los CE, donde se genera el radical hidroxilo (HO[•]), el cual es una de las especies más reactivas conocidas actualmente (2.80 eV vs ENH, electrodo normal de hidrógeno), sumado a su capacidad de reaccionar

con la mayoría de las sustancias orgánicas, al no ser selectivo y producir cambios estructurales hasta subproductos inocuos, biodegradables o incluso la mineralización de los contaminantes (Anjali & Shanthakumar, 2019; Arzate *et al.*, 2019a). Además, los PAO confieren la posibilidad de aplicarse de manera individual o combinados con tratamientos convencionales microbiológicos. Entre los PAO más comúnmente aplicados se encuentra la reacción de Fenton y la fotocatalisis heterogénea (Babu *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2019)

1.3.1 PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON

En comparación con otros PAO, la reacción Fenton ha sido extensamente estudiada debido a sus ventajas, como su amplio campo de aplicación en el tratamiento de contaminantes y otras áreas de la química, su sencillez y velocidad en la degradación y mineralización de contaminantes. La mayoría de los contaminantes orgánicos persistentes pueden ser degradados rápida y no selectivamente por el radical hidroxilo (HO^\bullet) producido por la reacción de Fenton (Ecuación 1). La eficiencia de degradación de los contaminantes con este proceso es determinada por factores operativos como el pH de la solución, la concentración de hierro y de H_2O_2 , así como la concentración inicial del contaminante, siendo el pH un parámetro crítico. (Lojo-López *et al.*, 2021; Serna-Galvis *et al.*, 2019a). En pH ácido, alrededor de 2.8, se alcanza la mejor eficacia del proceso. En condiciones ácidas, el Fe^{2+} interactúa rápidamente con el H_2O_2 para producir el radical hidroxilo y oxidándose a Fe^{3+} (Ecuación 1), el cual, en contacto con el H_2O_2 , regenera el Fe^{2+} (Ecuación 2) y forma el radical hidroperoxilo y protón de hidrógeno, reacción denominada Fenton-like. A valores de pH superiores a 3.5, el Fe^{3+} tiende a precipitar como hidróxido de hierro (III), dando lugar a lodos que son difíciles de separar y recuperar, ocasionando no sólo una pérdida significativa de especies de hierro y una disminución de la actividad catalítica, sino también a una contaminación secundaria del medio ambiente (Giannakis *et al.*, 2021).

El uso de luz ultravioleta o visible durante la reacción Fenton, puede mejorar la capacidad catalítica del catalizador, aumentando la eficacia de la degradación de contaminantes orgánicos y reduce la generación de lodos, este proceso se denomina foto-Fenton. Cuando los hidroxocomplejos de Fe^{3+} son irradiados, se acelera la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y a su vez incrementa la formación de HO^\bullet

como se muestra en la Ecuación 3. En un sistema irradiado, la fotólisis de H₂O₂ también produce HO• (Ecuación 4). Como resultado de estas reacciones, se puede generar mayor cantidad de HO•, aumentando la eficacia de la oxidación en el proceso foto-Fenton en comparación del sistema convencional Fenton.



1.3.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico impulsado por la energía de la luz cuando activa un material semiconductor fotosensible. Los fotones de luz inciden sobre la superficie del semiconductor generando pares de electrones y huecos que desencadenan reacciones redox y permiten la degradación del contaminante. La eficiencia de la FH reside en la capacidad del semiconductor para actuar como un agente redox, es decir, como donante y receptor de electrones. Los electrones liberados durante la absorción de la luz pueden reducir especies químicas presentes en el entorno, mientras que los huecos resultantes pueden oxidar otras moléculas. Cuando un semiconductor absorbe fotones de energía mayor o igual a su energía de banda prohibida (E_g), los electrones (e⁻) son estimulados desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un espacio energético denominado hueco de electrones o fotohueco (h⁺) en la BV como indica la Ecuación 5 (Zhang *et al.*, 2019a). La Figura 3 representa el mecanismo de fotoreducción y fotooxidación en la superficie de un catalizador cuando es irradiado, donde se producen las especies reactivas de oxígeno para la degradación de los contaminantes presentes en el medio acuoso para su transformación en especies inocuas.

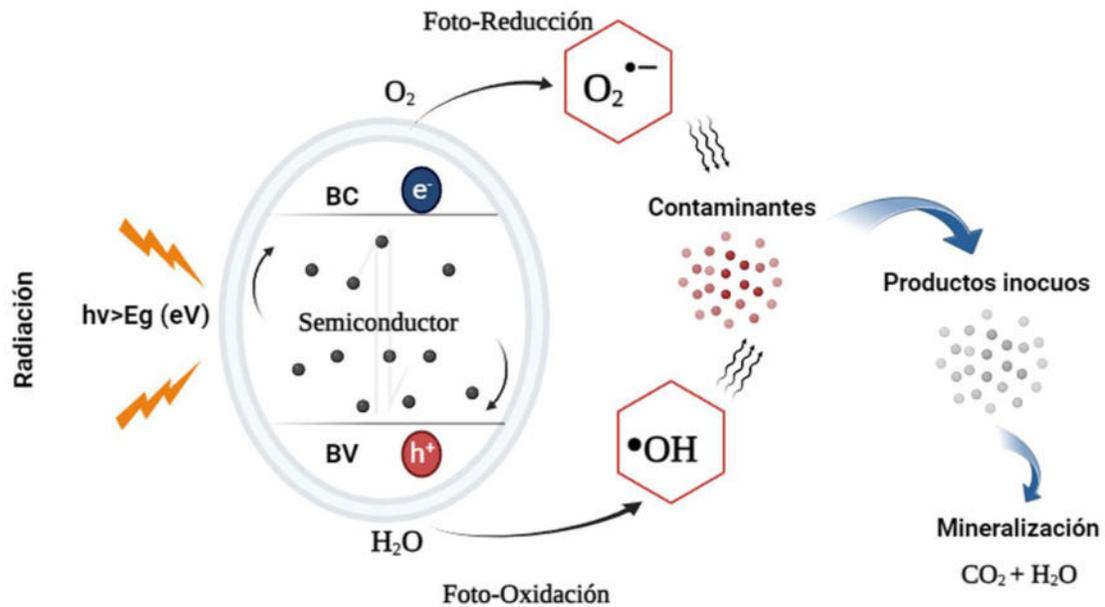


Figura 3. Mecanismo de activación de un semiconductor durante el proceso fotocatalítico.

Los e^- en la BC inician procesos de reducción con especies aceptoras como el oxígeno disuelto en el medio, lo que promueve la generación de radicales superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) (Ecuación 6). Paralelamente, los h^+ pueden oxidar el agua para producir el radical hidroxilo HO^{\bullet} (Ecuación 7). Estas especies reactivas (h^+ , $O_2^{\bullet-}$, HO^{\bullet}) participan directamente en la degradación de los contaminantes. Sin embargo, también se originan procesos de recombinación entre los pares e^-/h^+ como consecuencia de la actuación de fuerzas electrostáticas que interactúan y producen un desperdicio de energía en forma de fotones o calor. (Pandey *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2019b)



La eliminación de los DE por FH se ve influenciada por diferentes factores que deben plantearse al inicio del tratamiento, entre los cuales destacan el pH de la solución, longitud de onda e intensidad

de la radiación aplicada, concentración y naturaleza del contaminante, así como tipo y cantidad de catalizador utilizado.

El TiO_2 es el catalizador más estudiado en la FH por sus ventajas, como su alta actividad fotocatalítica, bajo costo, baja toxicidad y notable estabilidad estructural. Sin embargo, el TiO_2 tiene una desventaja importante, y es que absorbe fundamentalmente la energía luminosa de la región UV ya que posee una E_g de 3.2 eV; en condiciones naturales, esto representa únicamente el 5% del espectro solar, lo que limita su aplicación. Por consiguiente, es preciso estudiar otros fotocatalizadores cuya actividad sea superior a la del TiO_2 bajo la luz visible, lo que permitiría utilizar diferentes fuentes de energía luminosa, como la luz solar, sin coste adicional, representando así una forma sostenible de tratar los DE mediante FH. Para este fin, se han estudiado materiales que absorben en la región visible, incluidos los materiales a base de bismuto.

Los semiconductores basados en bismuto tales como $\text{Bi-ZnO-CuFe}_2\text{O}_4$, $\text{Bi-In}_2\text{O}_3$, BiVO_4 , $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Bi_2S_3 , BiPO_4 y BiOI han demostrado elevada eficiencia en la degradación de CE y entre estos destacan los oxihaluros de bismuto (Janani *et al.*, 2021; Tao *et al.*, 2020).

1.4 SEMICONDUCTORES BiOX

Los oxihaluros de bismuto, representados por la fórmula química BiOX (donde X representa un átomo de halógeno como el Cl, I y Br), presentan una estructura matlockita tetragonal caracterizada por placas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercaladas por capas dobles del halógeno constituyente. Por su parte, el semiconductor BiOBr ($E_g = 2.7 - 2.9$ eV) ha demostrado la mejor actividad fotocatalítica bajo radiación visible en comparación con BiOCl ($E_g = 3.22$ eV) y BiOI ($E_g = 1.77$ eV), lo cual lo convierte en una prometedora opción para aplicaciones ambientales (Arumugam & Choi, 2020; Cao *et al.*, 2020). En la Figura 4 se representa la estructura cristalina de BiOBr (Ye *et al.*, 2014).

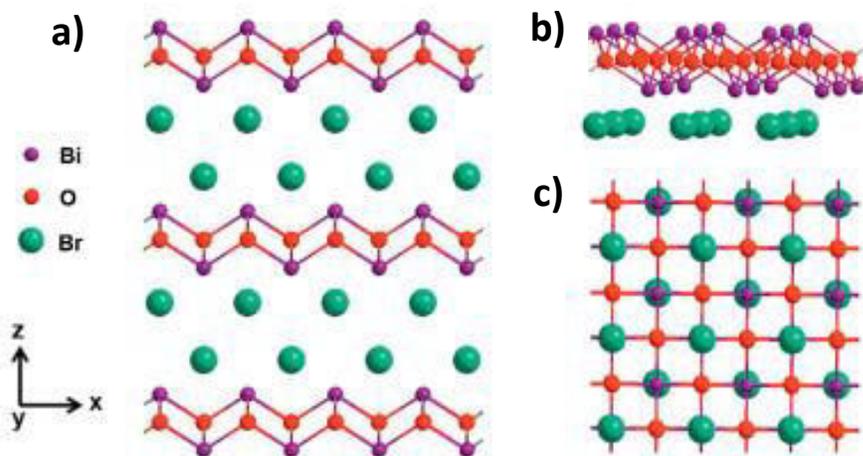


Figura 4. a) Estructura del BiOBr en los diferentes planos tridimensionales b) dirección [100], c) dirección [001]. (Modificado de (Meng *et al.*, (2021))).

Los métodos de síntesis suelen depender del oxihaluro de bismuto específico y de las propiedades deseadas para las distintas aplicaciones. Además, es importante señalar que el método de síntesis seleccionado para un determinado BiOX puede influir en su estructura, morfología y propiedades, para optimizar la migración de electrones y la adsorción de contaminantes.

Entre los métodos de síntesis reportados para obtención de BiOX, destacan el método hidrotérmal, solvotérmal y el asistido por microondas. La síntesis hidrotérmal, se lleva a cabo calentando una mezcla de Bi^{3+} y una fuente de haluro en un recipiente cerrado (autoclave) a temperaturas alrededor de 160 a 190 °C con tiempos desde 2 a 24 h. Las condiciones hidrotérmicas pueden promover el crecimiento controlado de cristales de oxihaluro. Por otra parte, la síntesis asistida por microondas es considerada como una tecnología verde por permitir el ahorro de reactivos, tiempo y energía. Se ha reportado que la síntesis de BiOBr por esta vía es fácil y rápida (10- 20 min) a temperatura entre 160 – 180 °C, utilizando como disolvente etilenglicol, dietilenglicol, agua o etanol, favoreciendo con ello la formación de partículas tridimensionales esféricas.

Otros métodos de síntesis reportados para obtención de BiOX y sus precursores son: síntesis en estado sólido (reaccionando Bi_2O_3 o $\text{Bi}(\text{OH})_3$ con un hidrácido como HCl, HBr o HI); método de precipitación (Bi^{3+} y un halogenuro NaCl, KBr o KI); método sol-gel (hidrólisis de Bi^{3+} y una fuente de haluro para formar un gel, seguido de tratamiento térmico); deposición química en fase vapor

(bismuto volátil y un haluro en un reactor a alta temperatura); métodos de intercambio iónico (sustitución de iones en una red de óxido de bismuto por iones halógenos). A su vez en métodos de síntesis por calcinación, la temperatura utilizada va desde los 400 a 600 °C, lo que implica mayor tiempo de síntesis y gasto energético (FU *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2023; Sharma *et al.*, 2023; Wilczewska *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2020).

En los últimos años, uno de los más atractivos oxihaluros de bismuto es el BiOBr, el cual presenta activación bajo radiación visible ($\geq 400\text{nm}$); sin embargo, la recombinación de sus pares e^-/h^+ reduce la eficiencia para su utilización en la generación de ROS. En diferentes estudios, se ha evaluado la modificación del BiOBr para lograr mejorar su actividad fotocatalítica y favorecer la eficiencia de degradación en diferentes compuestos como colorantes y fármacos. De igual forma, se ha estudiado el dopaje con elementos no metálicos como N, S y C, los cuales pueden generar ciertos defectos en la superficie del material como las vacancias de oxígeno (VO), lo cual reduce la recombinación de e^- y h^+ y mejora la actividad fotocatalítica del semiconductor (Chen *et al.*, 2021; Huang *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022).

1.5 PROCESO FOTO-FENTON HETEROGÉNEO

El proceso Foto-Fenton heterogéneo (FFH) permite el tratamiento de aguas residuales bajo condiciones de pH cercano a la neutralidad y el catalizador puede recuperarse fácilmente mediante sedimentación, filtración por membrana o separación magnética a diferencia de lo que ocurre en el tratamiento Fenton homogéneo (Kowalska *et al.*, 2020).

Los catalizadores suelen ser sólidos a base de metales de transición, especialmente hierro, tanto minerales de hierro natural como catalizadores sintéticos que lo contienen. Los minerales de hierro son abundantes en la corteza terrestre, e incluyen principalmente magnetita, ferrita, hematita, entre otras. Entre los óxidos de hierro, la magnetita (Fe_3O_4) presenta las ventajas de su bajo costo y su fácil separación mediante un campo magnético. La inmovilización de las especies de hierro en catalizadores puede reducir eficazmente su lixiviación y garantizar su utilización sostenible en tratamientos posteriores.

En este sentido, es posible emplear un sólido semiconductor para soportar la fuente de hierro, de esta manera, la combinación de fotocatalisis heterogénea y reacción Fenton interfacial brinda una mejora en la degradación de contaminantes aprovechando la sinergia de ambos procesos en comparación con otros sistemas de Fenton heterogéneos.

Se considera entonces que FFH es un sistema de tratamiento económico y prometedor para impulsar la transferencia de carga eficiente, la regeneración de Fe^{2+} y la activación de H_2O_2 debido a los efectos sinérgicos del soporte de una fuente de hierro sobre el catalizador para generar los procesos de óxido-reducción fotoasistidos.

Desde la perspectiva del aprovechamiento eficaz de la luz solar o de la irradiación de luz visible, el ahorro de energía y de costes, desempeña un papel importante en el fomento de la conversión de Fe^{3+} a Fe^{2+} . La mayoría de los óxidos de hierro son semiconductores que poseen brechas de banda estrechas, que pueden responder a la luz visible. Además, la fotólisis directa de H_2O_2 contribuye a la producción de HO^\bullet y los h^+ son capaces de reaccionar con el agua para la formación de H_2O_2 (Ecuación 8).



De esta manera, los soportes semiconductores fotosensibles como materiales fotocatalíticos pueden convertir la energía solar en energía química y generar portadores de cargas, que luego pueden utilizarse para generar HO^\bullet , h^+ y $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Ecuación 9) en sinergia con la reacción Fenton (Figura 5) para mejorar la eficiencia en la degradación de los contaminantes.



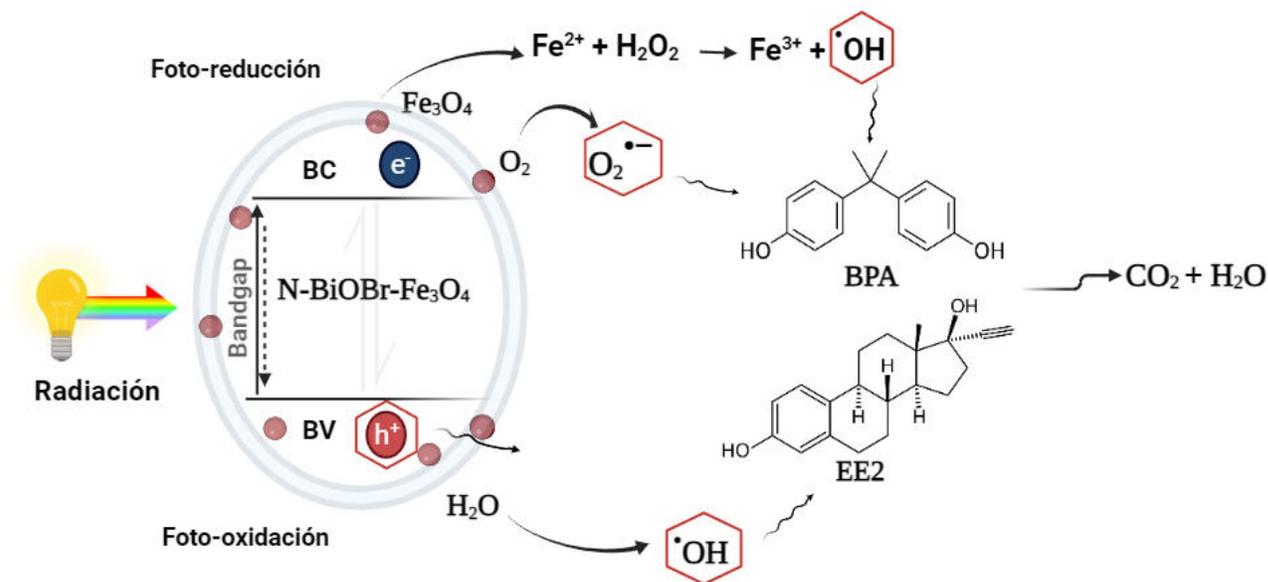


Figura 5. Proceso fotocatalítico propuesto bajo radiación visible sobre el semiconductor N-BiOBr-Fe₃O₄ para la eliminación de BPA y EE2.

1.6 ANTECEDENTES

1.6.1 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CE CON BiOBr

La degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes y otros compuestos recalcitrantes con catalizadores como BiOBr ha mostrado ser eficiente, en particular cuando es modificado como lo demuestran los trabajos citados a continuación.

Wang *et al.*, (2021) usaron el BiOBr dopado con S en una serie de nanohojas por el método hidrotermal. Los resultados indicaron la degradación de 92% de BPA (10 mg/L) con S-BiOBr en 180 min, en comparación con BiOBr (10 mg) que consiguió 34% en el mismo tiempo, bajo luz visible.

Por otro lado, Wu *et al.*, (2021) sintetizaron un compuesto utilizando politiofeno (PTh) con BiOBr bajo el método de síntesis hidrotermal para la degradación de BPA en una concentración de 10 mg/L, bajo radiación visible de 420 nm, obteniendo resultados de 83% de degradación en 100 min de exposición con 50 mg de catalizador al 0.5% de PTh en BiOBr (0.5-PTh-BiOBr). Sumado a estas

investigaciones, López-Velázquez *et al.*, (2021) degradaron una mezcla de cuatro DE (17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, BPA y 4-TOP) usando N-BiOBr (N = 10 y 20% m/m) preparado mediante síntesis solvotérmica asistida por microondas. La degradación para todos los DE fue mayor de 95% en 240 min y 53.5% de mineralización de la mezcla. La toxicidad (evaluada con *Vibrio fischeri*) se redujo a 47.5%, donde se consideró como nivel moderado, en comparación con su toxicidad inicial del 90%.

A continuación, se describen otras investigaciones de degradación de contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea y foto-Fenton heterogéneo usando materiales basados en bismuto.

1.6.2 FOTOCATALIZADORES BASADOS EN BISMUTO MODIFICADOS CON HIERRO

El uso del catalizador BiOI dopado con α -Fe₂O₃ al 10% m/m fue estudiado por Jiang *et al.*, (2019) quienes demostraron un notable rendimiento en la degradación de fenol (25 ppm) y 20 ppm de tetraciclina (TC) mediante foto-Fenton heterogéneo bajo luz visible a pH 6.5 y 10 mM de H₂O₂, logrando un nivel de degradación > 80% en 30 min. La eficiencia de degradación fue 3 veces mayor con BiOI- α Fe₂O₃ que la de BiOI y 10 veces mayor que con Fe₂O₃.

También se ha reportado el uso de Bi₄O₅Br₂ con estructura de placas compactadas modificado con Fe (5% m/m) obtenido por proceso solvotermal para evaluar su eficiencia en la degradación de TC (20 ppm), bajo radiación visible. Con 20 mM de H₂O₂, obtuvieron porcentajes de degradación superiores al 99% después de 180 min de reacción, en comparación con Bi₄O₅Br₂ que alcanzó solo 56% (Zhang *et al.*, 2023).

De forma similar, Mousavi *et al.*, (2019) evaluaron la impregnación de Fe₃O₄ sobre la superficie de Bi₂S₃-gC₃N₄ en la fotodegradación de RhB (25 ppm), bajo luz solar en 240 min de reacción obteniendo una reducción de color $\geq 80\%$ durante cuatro ciclos consecutivos.

De igual manera, Sin *et al.*, (2021) evaluaron N-BiOBr dopado con nanopartículas de NiFe₂O₄ con relación 15% en masa (N-BiOBr-NiFe₂O₄-15) mediante el método hidrotérmico para la eliminación de fenol (10 ppm) bajo luz visible. Se reportó que el material se puede reutilizar hasta 5 veces y se logró una degradación de fenol de hasta el 87.5% en 60 min bajo radiación visible, en comparación con el uso de BiOBr, NiFe₂O₄ y N-BiOBr que degradaron 39.4, 21.3 y 51.5 %, respectivamente.

Además, se mencionó que la mejora observada en la fotoactividad del N-BiOBr se puede asociar a la reducción del valor de E_g , facilitando la absorción eficiente de luz visible.

1.6.3 ÓXIDOS DE HIERRO COMO CATALIZADORES

Diversos óxidos de hierro como la magnetita se han estudiado como catalizadores en el proceso foto-Fenton heterogéneo para el tratamiento de contaminantes como se describe en los siguientes trabajos.

Qin *et al.*, (2021) reportaron el uso de nanopartículas de oro (AuNP) dopado con la ferrita $MnFe_2O_4$ sintetizada por el método de coprecipitación. El material se estudió en la degradación de TC (20 mg/L) mediante foto-Fenton heterogéneo bajo luz visible (420 nm) a pH de 6 y 50 mM de H_2O_2 , logrando 88.3% de degradación y una disminución del carbono orgánico total (COT) de 51.9% en 90 min. Huang *et al.*, (2022) evaluaron el óxido de grafeno (GO) modificado con magnetita Fe_3O_4 y ftalocianina de cobalto (II), en el proceso de foto-Fenton heterogéneo para la degradación de TC (40 mg/L). Los autores reportaron una gran área superficial específica del catalizador ($93.16 \text{ m}^2/\text{g}$) y fácil recuperación aplicando un campo magnético externo. Con este tratamiento, la TC pudo degradarse casi completamente (99%) y mineralizarse un 56% en 180 min a pH de 6 y 5 mM de H_2O_2 . En particular, Tolba *et al.*, (2019) sintetizaron Fe_3O_4 incorporado en nanotubos de carbono de pared múltiple, para evaluar su rendimiento y capacidad de reutilización en el proceso de foto-Fenton bajo luz visible (520 nm) para la eliminación del MB (30 mg/L). Reportaron una degradación del 91% en 20 min a pH 3 y 45 mM de H_2O_2 .

Por otro lado, Zhang *et al.*, (2021) reportaron la síntesis de malonamida modificado con carbono y con Fe_3O_4 para la eliminación de TC (20 mg/L) mediante foto-Fenton a pH de 5.7 con 80 mM de H_2O_2 . La degradación de la TC alcanzó un 95.8% y una tasa de mineralización de 55.7% en 80 min.

1.7 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA

El creciente desarrollo demográfico e industrial, el incremento de las descargas de residuos peligrosos a través del agua residual como medio de descarga y la falta de tecnologías eficientes capaces de mitigar o prevenir el impacto de los contaminantes sobre el ambiente han ocasionado un incremento de la contaminación del agua, representando un problema de salud pública relevante. Entre los contaminantes destacados en medio acuoso se encuentran los DE, los cuales ocasionan efectos adversos en organismos acuáticos y el ser humano. Entre los DE detectados a nivel nacional e internacional con mayor frecuencia en efluentes de PTAR se encuentra BPA y EE2, tal como se ha demostrado en estudios recientes realizados en el AMM. Por otro lado, se han realizado estudios de su degradación mediante fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton; sin embargo, se tiene poca información sobre la degradación de estos contaminantes mediante foto-Fenton heterogéneo.

Algunos materiales como los oxihaluros de bismuto, en concreto el BiOBr, exponen cualidades para llevar a cabo el proceso de FH bajo radiación visible; sin embargo, para aumentar su actividad fotocatalítica, se han modificado con óxidos de hierro como la magnetita y no metales como el nitrógeno mostrando buenos resultados en la degradación de colorantes y fármacos principalmente; sin embargo, poco se ha estudiado su aplicación en la degradación de DE.

Por otro lado, el proceso de foto-Fenton heterogéneo ha llamado la atención recientemente, ya que representa una excelente alternativa para llevar a cabo el proceso bajo pH cercano a la neutralidad, evitando la acidificación del agua y facilitando la recuperación del material después del tratamiento a diferencia del tratamiento con Fenton homogéneo. Sin embargo, requiere del uso de una fuente de hierro estable, por lo que se han evaluado distintos materiales. Una alternativa viable es el uso de un semiconductor como soporte del hierro, ya que promueve una sinergia entre el tratamiento fotocatalítico y la reacción Fenton. Sin embargo, los estudios de los oxihaluros de bismuto modificados con materiales con fuente de hierro pocas veces consideran la sinergia con el proceso Fenton y simplemente enfocan el estudio en la disminución de la recombinación de los pares e^-/h^+ y mejorar la capacidad fotocatalítica. De este modo se considera que el desarrollo del catalizador modificado con Fe_3O_4 y su uso en foto-Fenton heterogéneo es una vía factible para aumentar la producción de las especies reactivas de oxígeno para la eliminación de contaminantes emergentes como BPA y EE2.

1.8 HIPÓTESIS

Los disruptores endocrinos BPA y EE2 se mineralizan (>50%) mediante foto-Fenton heterogéneo con N-BiOBr-Fe₃O₄ bajo radiación solar simulada, reduciendo la toxicidad del efluente.

1.9 OBJETIVO GENERAL

Mineralizar (>50%) los disruptores endocrinos BPA y EE2 en medio acuoso por foto-Fenton heterogéneo usando N-BiOBr-Fe₃O₄ bajo radiación solar simulada.

1.9.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Sintetizar y caracterizar el semiconductor N-BiOBr modificado con Fe₃O₄ (0.5, 1 y 1.5% m/m) mediante un método solvotermal asistido por microondas.
- 2) Desarrollar el método cromatográfico para la determinación de bisfenol A (BPA) y 17 α -etinilestradiol (EE2) en mezcla.
- 3) Degradar por foto-Fenton heterogéneo los DE en mezcla con los catalizadores sintetizados, bajo radiación solar simulada variando porcentaje de Fe₃O₄ incorporado en N-BiOBr (0.5, 1.0 y 1.5%), la concentración de H₂O₂ (20, 40 y 60 mmol/L) y pH inicial de la solución (3, 4.5 y 6).
- 4) Realizar de pruebas de control como fotólisis, adsorción y Fenton heterogéneo bajo las mejores condiciones de reacción.
- 5) Determinar el grado de lixiviación de hierro y reutilización del catalizador de mayor actividad.
- 6) Evaluar la participación de especies reactivas durante la degradación de los DE.
- 7) Determinar la toxicidad del efluente bajo las mejores condiciones de reacción.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 REACTIVOS

Todos los reactivos fueron de grado analítico y se utilizaron sin previa purificación. El nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, 99%), urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 99%), magnetita (Fe_3O_4 , 97%), EE2 ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 99%) y BPA ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 99%) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). El etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 99%) se adquirió de Desarrollo de Especialidades Químicas, DEQ (Monterrey, México). El acetonitrilo y agua grado HPLC se adquirieron de Tedia Company (OH, USA).

2.1.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Se sintetizaron los materiales N-BiOBr- Fe_3O_4 mediante un método solvotermal asistido por microondas utilizando como precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Fe_3O_4 , urea y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) basado en el método reportado por López-Velázquez *et al.*, (2021). Se tomaron 3 mmol (1.455 g) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y fueron disueltos en 30 mL de etilenglicol por ultrasonido, esto se consideró como solución A. En una solución B, 3 mmol (1.093 g) de CTAB y 17 mmol (0.480 g) de urea como fuente de N (20% m/m) se disolvieron en 30 mL de etilenglicol en ultrasonido durante 20 min hasta completar su solubilización. Posteriormente, se adicionó la solución B lentamente gota a gota en la solución A.

A la solución resultante se agregó una cantidad calculada de Fe_3O_4 para incorporar 0.5, 1.0 y 1.5% m/m en el catalizador y se mantuvo en ultrasonido durante 30 min, posteriormente se transfirió a un recipiente de Teflón y se introdujo al microondas MARS 6 (CEM Corp. USA) por 20 min a 160 °C y 450 W. Terminada la reacción y a temperatura ambiente, se recuperó el precipitado mediante centrifugación (8000 rpm por 3 min). El material recuperado se lavó 3 veces con etanol absoluto y 3 veces con agua desionizada y se secó a 80 °C por 24 h como lo indica la Figura 6. Así mismo, se sintetizaron también BiOBr- Fe_3O_4 , N-BiOBr y BiOBr como materiales de referencia.

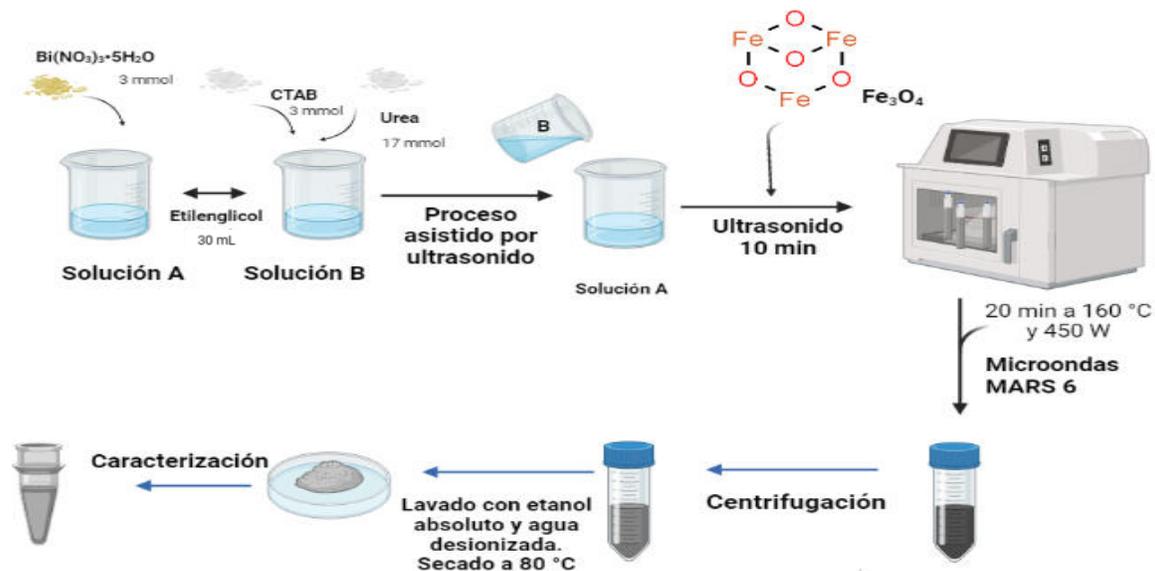


Figura 6. Metodología general del proceso de síntesis solvotermal asistido por microondas MARS 6 del catalizador N-BiOBr- Fe_3O_4 y sus materiales de referencia.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas analíticas descritas a continuación.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de DRX es una técnica de ensayo no destructiva que puede ser usada para examinar una amplia variedad de materiales, incluyendo minerales, metales y semiconductores. La difracción de rayos X se emplea para examinar y caracterizar la posición de los átomos, su disposición en cada celda unitaria y el espaciado entre los planos atómicos. Los rayos X tienen longitudes de onda comparables al tamaño atómico y, por tanto, las intensidades de la técnica de difracción de rayos X o los patrones de difracción se utilizan para aprovechar la información sobre las estructuras cristalinas. También es una potente técnica para determinar el tamaño del cristalito, basado en el principio de que la disminución del tamaño del grano o del cristalito conduce a un aumento de la anchura de difracción (ensanchamiento de pico).

En este trabajo, el análisis DRX de los materiales sintetizados se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D500, utilizando una fuente de radiación de Cu K α ($\lambda=1.5418$) con una velocidad de barrido de 0.1°/s. El tamaño de cristalito fue estimado mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 10):

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde D indica el tamaño de cristalito (nm), K es la constante de Scherrer = 0.89, λ representa la longitud de onda DRX (nm), B indica la anchura total a media máxima del pico superior (FWHM, siglas en inglés) medida en radianes, y θ es el ángulo de difracción.

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO/ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (SEM/EDS)

Tanto la microscopía electrónica de barrido (SEM) como la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) son esenciales para la caracterización de materiales. El análisis SEM se utiliza con frecuencia, para caracterizar nano y microestructuras, para examinar la distribución de partículas y/o fibras, y rastrear el desarrollo de cambios estructurales provocados por la síntesis. En este procedimiento, se aplica un haz de electrones a la superficie de un material para crear una imagen. Los electrones del haz interactúan con la muestra, generando diversas señales que permiten recabar información sobre la morfología de la superficie y la composición de la muestra, cuando el haz de electrones interactúa con la superficie de la muestra, se genera fluorescencia de rayos X a partir de los átomos que se encuentran en su trayectoria. Las energías de los fotones de rayos X son características del elemento que la ha producido. La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) mide el número de rayos X emitidos en función de su energía y es posible medir de manera semicuantitativa las cantidades de elementos presentes (Gorji *et al.*, 2019).

La morfología y composición elemental de los materiales fue caracterizada por SEM-EDS en un microscopio JEOL/JSM-6701F con la muestra previamente dispersada.

2.2.3 ANÁLISIS TEXTURAL POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Este método permite determinar propiedades como la superficie específica y el volumen de los poros del material estudiado. Durante el proceso, a menudo se realizan mediciones de la cantidad de gas (principalmente nitrógeno) adsorbido en una muestra a determinados niveles de presión, conocidas como mediciones de adsorción-desorción. Mediante el seguimiento del cambio en la presión del sistema, es posible determinar el volumen de un gas adsorbido en equilibrio como la diferencia de volumen entre el gas dosificado y el que permanece en el sistema de adsorción (es decir, el colector y el tubo de muestra). Típicamente, se presenta un gráfico denominado isoterma de adsorción que muestra la cantidad de un gas adsorbido frente a la presión relativa, o la relación entre la presión absoluta y la presión de saturación. El volumen de un gas adsorbido en la superficie de un sólido se mide en el punto de ebullición del nitrógeno (-196 °C). A esta temperatura, el gas nitrógeno está por debajo de la temperatura crítica y, por lo tanto, se condensa en la superficie de las partículas. El gas condensado sobre la superficie forma una monocapa y debido a que se conoce el tamaño de la molécula del gas, la cantidad de gas adsorbido se correlaciona con el área superficial de la partícula, la cual es calculada utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución del tamaño de poro de cada material se estima por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

El área superficial de los materiales se determinó en un equipo Micromeritics Tristar II 3020 con una temperatura de desgasificación de 120 °C por 5 h.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Es una técnica utilizada para la determinación de las concentraciones de elementos metálicos presentes en una muestra, basándose en la transición desde el estado fundamental hasta un estado de excitación del átomo, emitiendo una radiación característica a una determinada longitud de onda para cada elemento. En este trabajo se empleó la espectroscopía de absorción atómica (EAA) para cuantificar el hierro total incorporado en los fotocatalizadores N-BiOBr-Fe₃O₄ y BiOBr-Fe₃O₄ utilizando un espectrofotómetro Varian, modelo SpectrAA 220FS, con una lámpara de cátodo hueco de hierro PhotRoN operando a 248.3 nm y una corriente de 5 mA. Previamente, una muestra representativa de 0.05 g de cada material se digirió de acuerdo con el método de la EPA 3052. La

digestión se llevó a cabo en una mezcla de 3 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), 1 mL de ácido fluorhídrico (HF) y 1 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) usando calentamiento asistido por un microondas CEM Mars 6. Donde, se elevó la temperatura a 180 ± 5 °C en aproximadamente 5.5 min y permaneció a esa temperatura durante 9.5 min para completar el proceso de digestión. Después del enfriamiento, el contenido del recipiente se filtró, centrifugó y se diluyó a un volumen de 15 mL y se procedió a analizarse por EAA. La curva de calibración para la determinación de Fe se preparó en el intervalo de 0.5 a 5 mg/L (Figura 36) y se muestra en el Anexo 2.

2.2.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE CON REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS)

La energía de banda prohibida (E_g) de los materiales se determinó mediante la espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa. Con esta técnica se mide la variación relativa de la intensidad lumínica reflejada en la superficie de los materiales cuando se les somete a una radiación en la región ultravioleta-visible (200-800 nm). Si el material se caracteriza por presentar una serie de transiciones entre niveles moleculares que se separan por energías del orden de la región ultravioleta o visible, absorberá entonces parte de la energía luminosa para desplazar los electrones de su BV a BC. Esto hace que se produzca una caída relativa de la cantidad de luz, generando así un espectro de reflectancia difusa que será dependiente de la composición de la muestra analizada.

En este trabajo, los materiales se analizaron en un espectrofotómetro Siemens D500 con esfera de integración, los barridos se realizaron en un rango de 200 a 800 nm utilizando BaSO_4 como referencia. El valor de E_g de los semiconductores se calculó mediante la función de Kubelka-Munk (Ecuación 11), extrapolando una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando $a = 0$, entonces $E_g = hv$.

$$\alpha(hv) = A(hv - E_g)^{\frac{m}{2}} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, (hv) es la energía del fotón y $m=1$ para una transición directa entre BV y BC.

2.2.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)

La radiación infrarroja comprende las longitudes de onda de 0.7-1000 μm del espectro electromagnético, esta región se divide en infrarrojo cercano (0.7- 2.5 μm), medio (2.5 – 25 μm) y lejano (25-1000 μm). La interacción entre la radiación infrarroja y la materia es la base de la espectroscopía de infrarrojo. La absorción de fotones de la región de infrarrojo en una molécula genera una transición a un estado vibracional de mayor energía dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie. Para que una molécula sea capaz de absorber radiación infrarroja es necesario que presente enlaces con momento dipolar. La intensidad de la absorción tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar, cuando mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción. La señal resultante en el detector es un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía de infrarrojo se debe a que distintas estructuras químicas producen distintas huellas espectrales. El cambio en el momento dipolar de la molécula se interpreta como vibraciones o rotaciones, el campo eléctrico de la radiación interactúa con dichos fenómenos generando una absorción de la radiación emitida, la cual genera una frecuencia característica para cada grupo funcional y finalmente la transformada de Fourier convierte la salida del detector en un espectro interpretable. El equipo utilizado para analizar las muestras fue un espectrómetro Bruker Alpha II utilizando el accesorio de reflexión total atenuado (ATR), en la región del infrarrojo medio (entre 4000 y 500 cm^{-1}) previamente se preparó una mezcla de 100 mg total con KBr y la muestra (relación 95:5).

2.2.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La fotoemisión consiste en el número de fotoelectrones medidos con la correspondiente energía cinética o energía de enlace. Aparece como un pico simétrico o asimétrico. Cuando los rayos X interactúan con los átomos de la superficie del material, provocan la emisión de fotoelectrones. Un detector mide la energía cinética y el número de electrones emitidos, lo que proporciona información sobre los elementos presentes y su entorno químico (Ecuación 12).

$$E_b = h\nu - E_k - e\phi$$

Ec. 12

Donde $e\phi$ es la función de trabajo del espectrofotómetro, E_k la energía cinética emitida del electrón y E_b es la energía de enlace del nivel del núcleo atómico.

Los principios básicos de la XPS son los siguientes:

Energía de enlace: Cada elemento tiene energías de enlace características para sus electrones centrales. La energía de los fotoelectrones emitidos está relacionada con la energía de enlace del nivel central del que proceden. Analizando las energías de enlace, los investigadores pueden identificar los elementos presentes en la muestra. **Estado químico:** Los diferentes entornos químicos de un elemento pueden dar lugar a energías de enlace ligeramente desplazadas para sus electrones centrales. Este desplazamiento se conoce como desplazamiento químico y proporciona información sobre los estados o los enlaces químicos de los elementos del material. La energía cinética del electrón emitido (E_k) se puede medir y la energía de enlace del nivel del núcleo atómico (E_b) en relación con el nivel de Fermi (E_F) se puede determinar la energía de unión del electrón expulsado. Si la energía del fotón incidente es conocida, la energía cinética con la que los electrones son expulsados se puede utilizar para medir la energía de enlace del orbital atómico del cual ha sido expulsado. Solo aquellos fotoelectrones que se generaron en la superficie del material pueden escapar del mismo. En consecuencia, la mayoría de la información que brinda la técnica de XPS es sobre la capa superficial del material analizado. En este trabajo, los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro PHI 5000 Versa Probe II con una fuente monocromática de Al- α 1486.6 eV, 25 W, 15 kV) y vacío en la precámara por un tiempo de 15 h previo a la lectura.

2.2.8 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)

La técnica EPR está directa y sensiblemente vinculada a las estructuras geométricas y electrónicas de los materiales, que determinan su reactividad y, por lo tanto, proporcionan información para entender los mecanismos de reacción fotocatalíticos de la formación de ROS, vacancias de oxígeno y otras especies (radicales orgánicos). La presencia de especies paramagnéticas puede confirmar directamente un mecanismo de reacción radical u ofrecer información sobre el estado de oxidación. El paramagnetismo está inducido por el espín de electrones no apareados en orbitales, que se

contrapone al espín cero netos de los electrones emparejados en un orbital lleno. Al colocar electrones no apareados en un campo magnético se crea una diferencia de energía entre los dos estados de espín (spin-up vs spin-down) y permite transiciones entre estos. La transición magnética (spin-flip) suele producirse en el rango de las microondas y es muy sensible a la luz. Está vinculada a la naturaleza química de la especie, como sus estructuras electrónicas y geométricas, que a su vez dependen de su entorno. El paramagnetismo depende del número de electrones no apareados y, por tanto, de su estado de oxidación, geometría de coordinación y ligandos presentes en la muestra. Los análisis de EPR (Anexo 2) se llevaron a cabo en un equipo EMX micro 6/1 Bruker ESR operando con un resonador de cavidad Bruker Super High QE, utilizando 5,5-Dimetil-1-pirrolina N-óxido (DMPO) como trampa de espín. El análisis se llevó a cabo en un tubo de muestra EPR (ER221TUB/, 4 mm D.I.), la toma de muestra fue realizada con tubo capilar de 100 μL (Brand).

2.2.9 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Se analizó la capacidad de separación y transferencia de los portadores de carga de los catalizadores mediante análisis de respuesta de fotocorriente y espectroscopía de impedancia electroquímica empleando el potenciostato BioLogic SP-150 acoplado con un analizador de frecuencias marca Metrohm. Los electrodos (1.95 cm^2) de trabajo se prepararon en vidrio conductor FTO (óxido de estaño dopado con flúor) empleando 30 mg del catalizador suspendido en una mezcla de 600 μL de etanol y 400 μL de Nafion. La suspensión se sometió a baño de ultrasonido durante 20 min y posteriormente se depositó en el vidrio FTO. Se aplicaron 3 capas de la suspensión y se dejaron secar a temperatura ambiente entre cada capa. Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de cuarzo de 100 mL con Na_2SO_4 a 0.5 M como electrolito soporte usando el potenciostato marca BioLogic modelo SP-150. Se empleó un electrodo de platino como contraelectrodo (Metrohm) y Ag/AgCl 3 M (Metrohm) como electrodo de referencia. Para la prueba de respuesta de fotocorriente, se empleó la lámpara de Xe de 300 W (CEAULIGHT, CEL-HXF300), el cual emula la radiación solar.

2.2.10 FOTOLUMINISCENCIA (PL)

Es un fenómeno relacionado con la absorción y emisión de luz, donde encontramos a la fluorescencia, fosforescencia y PL. Este último indica la absorción y emisión de luz por un semiconductor, la cual es originada a partir del desplazamiento de los diferentes niveles electrónicos de energía del material.

Al incidir fotones sobre la superficie de un semiconductor, se produce el proceso de fotoexcitación y se genera un estado de energía mayor, generando liberación de energía, el cual procede a su relajación donde se libera energía de excitación, en dicho proceso parte de esta energía es convertida en calor en el medio. La técnica de PL es ampliamente utilizada para el análisis de las propiedades fotoquímicas y ópticas de los materiales semiconductores, generalmente las modificaciones que son realizadas tienen el objetivo de cambiar la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ , así como la eficiencia de captura y transferencia de los portadores de carga. El espectro de excitación se obtiene al variar la longitud de onda de excitación sobre la muestra, manteniendo fija la longitud de onda de emisión. Se detecta la intensidad de la luz emitida correspondiente sólo a la longitud de onda previamente establecida. La emisión se descompone espectralmente en un monocromador, por lo que es posible obtener una gráfica de intensidad en función de la longitud de onda de emisión. El análisis se llevó a cabo en un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer (LS-50B) en sólido, usando 235 nm como longitud de excitación y registrando el espectro de emisión entre 250 y 700 nm.

2.3 PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE LA MEZCLA DE BPA Y EE2

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluaron en el tratamiento por foto-Fenton heterogéneo y se evaluaron en la degradación de la mezcla de BPA y EE2 en medio acuoso. Para ello, el catalizador (0.5 g/L) se dispersó mediante agitación magnética en 150 mL de una solución de la mezcla de los DE (5 mg/L cada uno) con ajuste previo de pH a 3, 4.5 o 6 con HCl 0.1 M o NaOH 0.1 M. Antes de la irradiación con luz visible, la suspensión se agitó durante 30 min en oscuridad para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción entre el catalizador y los DE. Posteriormente, se agregó a la suspensión una cantidad adecuada de H_2O_2 de acuerdo con el experimento correspondiente (para obtener 20, 40 o 60 mmol/L de H_2O_2) e inmediatamente se irradió con el simulador solar Atlas Suntest XLS+ a una intensidad de $30 W/m^2$ (valor estándar de un día soleado) hasta una energía acumulada de $300 kJ/m^2$. Durante estos experimentos, se tomaron alícuotas a diferentes intervalos, 15 min hasta 1 h, para posteriormente tomar cada 30 min hasta 180 min. La cuantificación de los DE se llevó a cabo por cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC), en fase reversa y elución isocrática. Las muestras fueron previamente filtradas usando un filtro de celulosa reconstituida con un diámetro de poro de $45\mu m$, antes de la inyección. Para

determinar el nivel de mineralización, el catalizador se retiró por centrifugación (9000 rpm, 5 min) y se procedió a la cuantificación de carbono orgánico total (COT) en un analizador de TOC-VCSH Shimadzu Corp. Para esta determinación, se tomaron dos muestras correspondientes al tiempo inicial y al final de la degradación. Para determinar las mejores condiciones de reacción, se llevó a cabo un diseño central compuesto centrado en las caras 2^3 (17 experimentos) con 3 réplicas del punto central como se muestra en la Tabla 3. Los factores evaluados fueron pH inicial de la solución (3, 4.5 y 6), concentración de H_2O_2 (20, 40 y 60 mmol/L) y la incorporación de Fe_3O_4 en N-BiOBr (0.5, 1.0 y 1.5% m/m). Las variables de respuesta consideradas fueron la degradación de cada contaminante y la mineralización de la mezcla de DE. Los análisis estadísticos de los resultados del diseño experimental se llevaron a cabo mediante el Software Desing Expert 13 (ANOVA, gráficos de contorno, superficie, residuales y optimización).

Tabla 3. Diseño central compuesto centrado en las caras 2^3 con las corridas correspondientes para la evaluación de los factores; pH, H_2O_2 y Fe_3O_4 (%).

Nº	pH	H_2O_2 (mmol/L)	Fe_3O_4 (%)
1	3	20	0.5
2	6	20	0.5
3	3	60	0.5
4	6	60	0.5
5	3	20	1.5
6	6	20	1.5
7	3	60	1.5
8	6	60	1.5
9	3	40	1
10	6	40	1
11	4.5	20	1
12	4.5	60	1
13	4.5	40	0.5
14	4.5	40	1.5
15	4.5	40	1
16	4.5	40	1
17	4.5	40	1

2.4 CUANTIFICACIÓN DE BPA Y EE2 POR HPLC

La concentración de BPA y EE2 se determinó mediante HPLC/UV-Vis en fase reversa en un cromatógrafo YoungLin (YL9100 HPLC system), con auto muestreador HT800L (Figura 7). Para la separación de los analitos se utilizó una columna HyperClone C18 (250 x 4.6 mm, 5 μ m) como fase estacionaria y una mezcla de acetonitrilo:agua (55:45 v/v) como fase móvil, a un caudal de 1 mL/min y 20 μ L de volumen de inyección. La detección de los DE en mezcla se realizó a una longitud de onda de 205 nm.

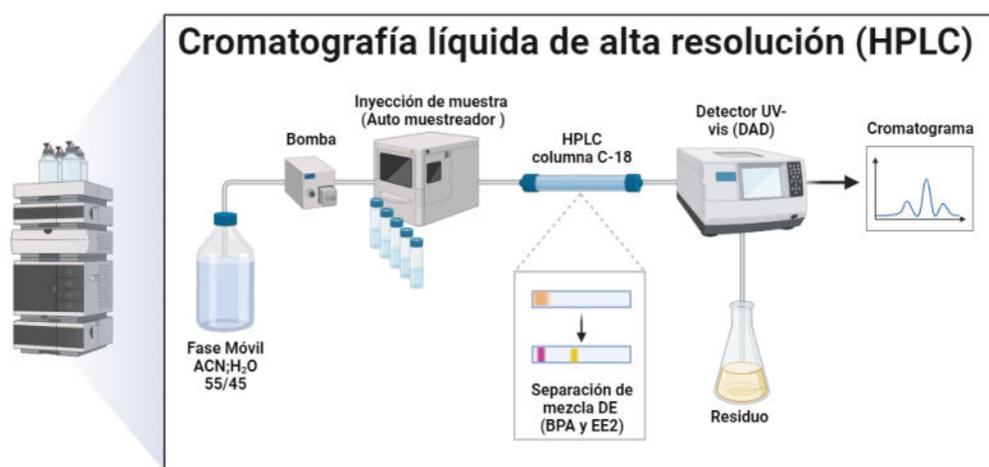


Figura 7. Sistema cromatográfico para la evaluación de la degradación.

Se preparó la curva de calibración de la mezcla de DE en el rango de 0.5 - 10 mg/L (Figura 8). La precisión se evaluó en los extremos de curva de calibrado (1 y 10 mg/L) mediante la estimación de los intervalos de confianza del 95% ($n=3$), con 1.07 ± 0.02 y 10.62 ± 0.09 respectivamente para BPA y 0.92 ± 0.17 y 10.19 ± 0.18 para EE2.

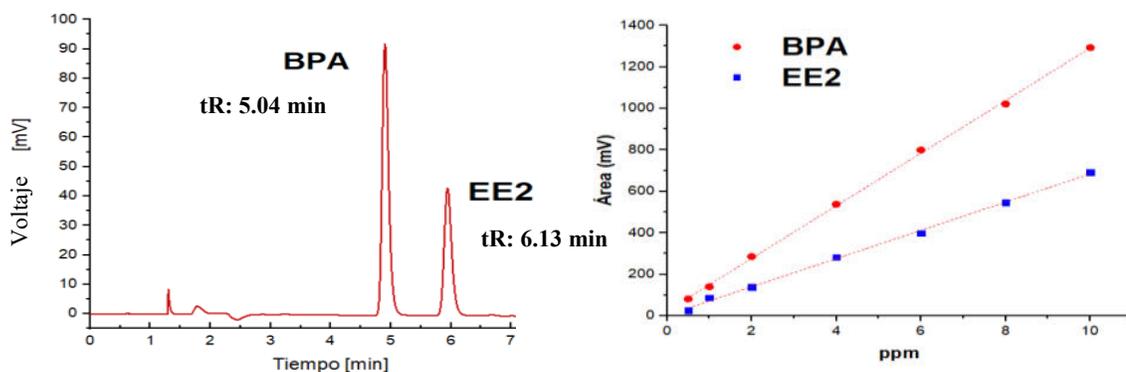


Figura 8. a) Cromatograma de la mezcla DE (BPA y EE2) con t_R de 5.04 y 6.13 min respectivamente b) Curva de calibración con $R^2= 0.9994$ BPA; $R^2= 0.9990$ EE2.

El límite de detección (LDD) y cuantificación (LDC) se estimó como el promedio de la señal del blanco más 3 y 10 veces su desviación estándar, respectivamente (Ecuación 13 y 14).

$$LDD = yb + 3sb \quad \text{Ec. 13}$$

$$LDC = yb + 10sb \quad \text{Ec. 14}$$

Donde, yb es el promedio de la señal del blanco y sb es la desviación estándar de las mediciones del blanco (Stephen Bates & Tibshirani, 2023). Donde para BPA se estimó un LDD: 0.29 ± 0.17 mg/L y LDC: 0.88 ± 0.10 mg/L y para EE2 se estimó un LDD: 0.24 ± 0.12 mg/L y LDC: 0.73 ± 0.09 mg/L.

2.5 PRUEBAS CONTROL

Para evaluar la contribución individual de los procesos oxidativos involucrados en la degradación de la mezcla de los DE como foto-Fenton, FH y fotólisis, se llevaron a cabo una serie de pruebas bajo las mejores condiciones de reacción identificadas en el diseño experimental (pH 3, N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% y 60 mmol/L de H₂O₂). Se realizaron las siguientes pruebas control:

Tabla 4. Pruebas control realizadas bajo las mejores condiciones de degradación.

Prueba control	Material	Radiación	H ₂ O ₂
Fotólisis	--		No
Fotólisis/H₂O₂	--		Sí
Fotocatálisis heterogénea	BiOBr Fe ₃ O ₄ N-BiOBr N-BiOBr-Fe ₃ O ₄	Sí	No
Foto-Fenton	Fe ₃ O ₄		Sí
Adsorción	N-BiOBr-Fe ₃ O ₄	No	No
Fenton	BiOBr-Fe ₃ O ₄ N-BiOBr-Fe ₃ O ₄		Sí

Los resultados de estas pruebas se utilizaron para determinar el efecto sinérgico de los procesos individuales mediante la comparación de las constantes de velocidad (k_{ap}), donde la eficiencia de degradación debe ser mayor a la suma de las k_{ap} de los procesos individuales. En todos los casos, la k_{ap} fue estimada en 60 min de degradación de BPA y EE2 respectivamente. Donde k_{ap} dual se refiere a la constante de velocidad aparente de pseudo primer orden, donde relaciona la rapidez con la que se degradan los contaminantes en un determinado tiempo. Después, a partir de los principales procesos, se calculó la eficiencia sinérgica fotocatalítica total (%ESFT), la cual se calcula con las Ecuaciones 15-17 a partir de la k_{ap} de los procesos individuales (Bansal & Verma, 2017).

Sinergia del proceso fotocatalítico:

$$\%ESF = 100 \frac{(k_{ap} \text{ dual} - k_{ap} \text{ fotocatalisis})}{k_{ap} \text{ dual}} \quad \text{Ec. 15}$$

Proceso Fenton:

$$\%ESF = 100 \frac{(k_{ap} \text{ dual} - k_{ap} \text{ Fenton})}{k_{ap} \text{ dual}} \quad \text{Ec. 16}$$

Proceso Global:

$$\%ESFT = 100 \frac{((k_{ap} \text{ dual} - (k_{ap} \text{ fotocatalisis} + k_{ap} \text{ Fenton}))}{k_{ap} \text{ dual}} \quad \text{Ec.17}$$

El proceso de fotocatalisis se refiere a la ausencia de H_2O_2 , Fenton a la ausencia de radiación solar simulada y en el proceso de FFH se irradia con luz solar simulada y se agrega 60 mmol/L H_2O_2 , como se muestran en la Tabla 4.

2.6 EVALUACIÓN DE LA REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

Bajo las mejores condiciones de degradación establecidas en el diseño experimental, se llevaron a cabo 4 ciclos de degradación y mineralización de la mezcla BPA y EE2 con el catalizador de mayor actividad. Después de cada prueba, se recuperó el catalizador por centrifugación, se lavó con agua desionizada a 80 °C y se dejó secar por 24 h a temperatura ambiente. Durante cada ciclo se evaluó

el porcentaje de degradación y mineralización de la mezcla de DE. Paralelamente, se evaluó el grado de lixiviación de Fe por espectrofotometría de absorción atómica en la solución remanente al final de cada prueba. Además, se realizaron análisis de DRX y FT-IR para comprobar la integridad de los materiales posteriores a su reutilización.

2.7 ESPECIES REACTIVAS

La participación de las especies reactivas en el proceso de degradación fotocatalítica del BPA y EE2 se evaluaron utilizando inhibidores de radicales y fotohuecos. Para esto, se agregó al medio de reacción ácido fórmico (AF), ter-butanol (TB) y benzoquinona (BQ) como secuestrantes de h^+ , HO^\bullet y O_2^\bullet respectivamente, en la relación molar de 1:100 contaminantes/agente secuestrante (Betancourt-Buitrago *et al.*, 2019).

2.8 TOXICIDAD

La toxicidad de la mezcla de DE se estimó al inicio y final de cada tratamiento (0 y 180 min), utilizando como biomodelo la bacteria marina *Vibrio fischeri* (kit DeltaTox II, Modern Water). Los análisis se realizaron acorde al protocolo establecido por el fabricante. La bacteria liofilizada se reconstituyó con 300 μ L de una solución de NaCl (2% m/v). Aparte, se ajustó la presión osmótica de las muestras a analizar (1 mL) utilizando 100 μ L de una solución de NaCl (20% m/v). Posteriormente, 100 μ L de la bacteria reconstituida se adicionaron a 900 μ L de las muestras, y finalmente, se procedió a medir el porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria al inicio y después de 10 min de exposición utilizando el luminómetro DeltaTox II (Modern Water).

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante el método de síntesis solvotermal asistido por microondas se obtuvieron los materiales correspondientes que se muestran en la Figura 9, con una coloración blanquecina para el material base (BiOBr), la modificación con N generó una ligera coloración amarilla y conforme se incrementa la cantidad de magnetita, se presentó una coloración gris-oscuro característica de este óxido.

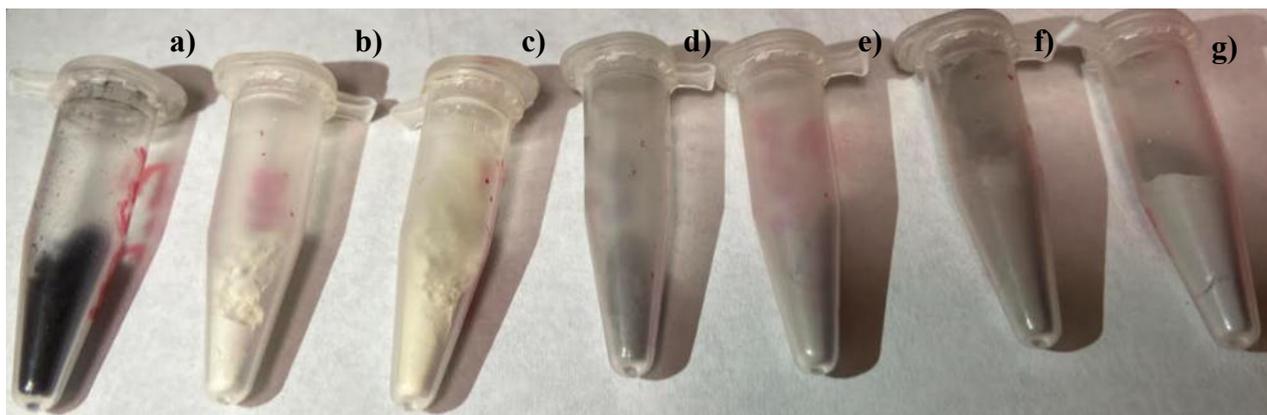


Figura 9. Catalizadores obtenidos vía solvotermal asistido por microondas, a) Fe_3O_4 comercial b) BiOBr, c) N-BiOBr, d) BiOBr- Fe_3O_4 0.5%, e) N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5%, f) N-BiOBr- Fe_3O_4 1.0%, g) N-BiOBr- Fe_3O_4 1.5%.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la Figura 10a se muestran los patrones de difracción de los siete catalizadores obtenidos. En dicha figura se observan los picos característicos de BiOBr en los valores 2θ : 11.4° , 25.8° , 31.9° , 32.3° , 39.6° , 46.3° y 58.9° que corresponden a los planos cristalinos (001), (101), (102), (110), (112), (200) y (203), respectivamente; siendo el pico de difracción (110) el que presentó la mayor intensidad (Figura 10b). Así mismo, los patrones DRX se compararon y coincidieron con la fase tetragonal de BiOBr (PDF 00-001-1004), lo que confirma la obtención de este compuesto. Los patrones de difracción característicos de Fe_3O_4 y sus planos cristalinos: 30.2° (220), 35.6° (311), 43.2° (400), 57.2° (511) y 62.8° (440) (Dawn *et al.*, 2022) también se aprecian en la Figura 10a. Cabe destacar

que no es posible apreciar las señales correspondientes a la magnetita en los composites, debido a que se encuentran por debajo del LDD de la técnica (5% m/m). La región de 31 a 33° 2θ de los patrones de DRX de los materiales se muestra en la Figura 10b, donde se observó un ligero desplazamiento hacia valores mayores de 2θ y una marcada disminución de la intensidad de la señal (102), así como del plano (110) cuando aumenta la cantidad de Fe₃O₄, del mismo modo, la modificación con N ocasiona un ligero desplazamiento, sugiriendo una incorporación sobre la estructura del BiOBr.

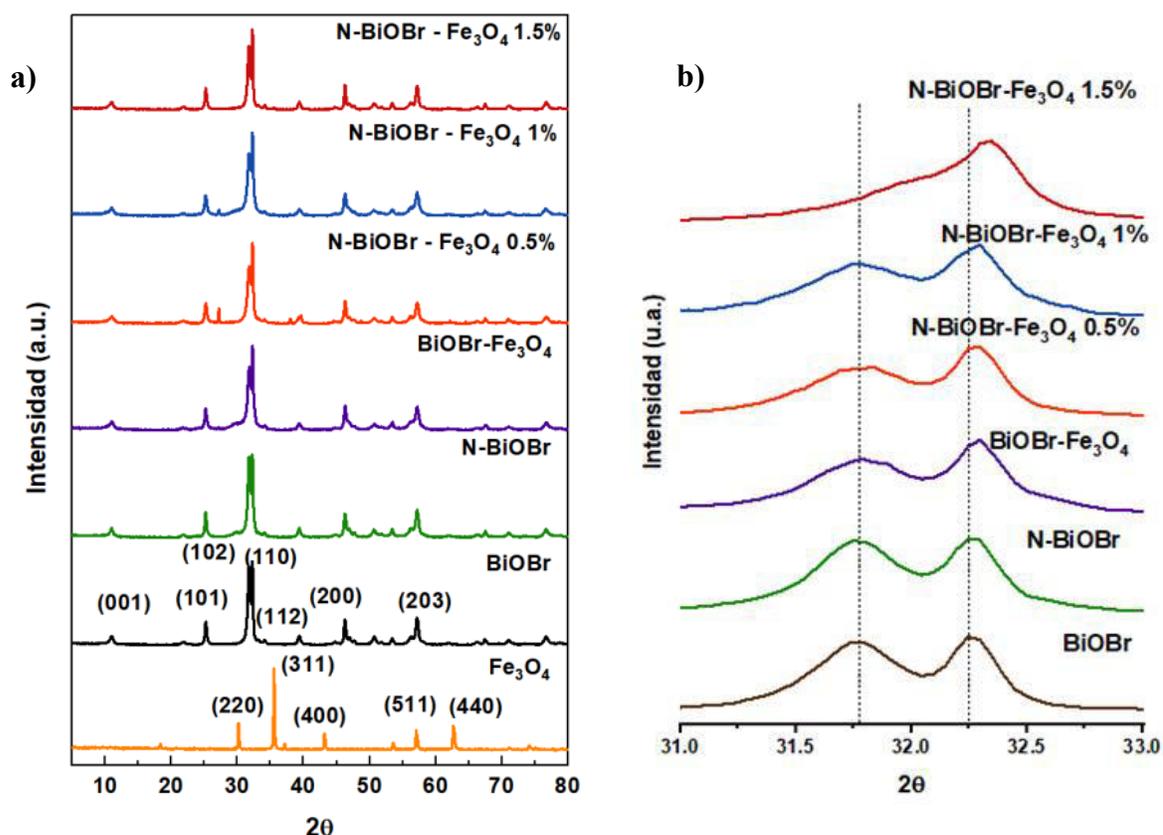


Figura 10. Patrones de difracción de los compuestos sintetizados, b) Acercamiento en el rango de 31 a 33° 2θ.

Estas modificaciones sugieren cambios estructurales en estos materiales debido a la incorporación de Fe₃O₄ y N en BiOBr. Estos resultados coinciden con las observaciones de otros estudios que incorporan Fe y N en BiOX, donde sus planos principales se modifican y en algunos casos derivan

en la generación de VO (Jia *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2019; Pei & Guo, 2023). Para cada material se calculó el tamaño de cristalito usando la ecuación de Scherrer con las principales señales de los planos (001), (101), (102), (110), (112), (200) y (203) y calculando el promedio de éstos. En la Tabla 5 se muestran los resultados.

Tabla 5. Tamaño de cristalito de los materiales estimado del DRX empleando la ecuación de Scherrer.

Compuesto	Tamaño de cristalito (nm)
Fe₃O₄	42.32
BiOBr	12.35
N-BiOBr	14.55
BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%	18.98
BiOBr-Fe₃O₄ 1.0%	25.44
N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%	15.63
N-BiOBr-Fe₃O₄ 1.0%	16.29
N-BiOBr-Fe₃O₄ 1.5%	20.04

La disminución de la señal 1 0 2 se puede atribuir a la sustitución de Bi³⁺ (radio iónico 1.03 Å) por Fe³⁺ (0.64 Å) en BiOBr. Este efecto se ha reportado previamente, donde dicha incorporación generó modificaciones en el tamaño de cristalito de los materiales, posiblemente a la incorporación intersticial o sustitucional de N, así como la deposición superficial de Fe₃O₄, sobre el BiOBr (Yang *et al.*, 2024). Respecto a la modificación de BiOBr con N, estudios previos, reportan su incorporación usando urea y tiourea como precursores, sin observar alteraciones en los patrones de DRX; sin embargo, si señalan modificaciones en el entorno químico, aumento del área superficial e incremento de la actividad fotocatalítica del material. Estos cambios se asocian a la sustitución de O²⁻ (1.40 Å) por N³⁻ (1.46 Å), o a la incorporación intersticial de N entre las placas de [Bi₂O₂]²⁺. Por otra parte, cabe destacar que los materiales N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% y 1% presentaron un pico a 27.8° 2θ que se asocia a Bi elemental y su formación se le atribuye al uso de urea como fuente de N, funcionando como agente reductor, modificando así la estructura cristalina de BiOBr. Algunos autores indican

que la modificación de BiOX con Bi⁰ puede mejorar la absorción de radiación y su actividad fotocatalítica (Chang *et al.*, 2013).

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO/ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (SEM/EDS)

Se analizaron seis materiales representativos de este trabajo, el compuesto base, su modificación con N, con Fe₃O₄ y con ambos dopantes (BiOBr, N-BiOBr, BiOBr-Fe₃O₄ 1.0%, N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5. 1.0 y 1.5%). En la Figura 11 se muestran las imágenes de los materiales estudiados, se obtuvieron estructuras esféricas ensambladas por nanoplacas en forma de pétalos entrelazados, brindando espacios intersticiales con una estructura porosa abierta (Meng *et al.*, 2021a). Estas estructuras esféricas porosas ya se han descrito anteriormente y se reportó que esta morfología se ve influenciada principalmente por el método de síntesis y las condiciones de reacción. Estos materiales presentaron tamaños de partícula de 3.2 hasta 4.8 μm (Tabla 6), el aumento se presentó mayoritariamente con el incremento de Fe₃O₄. En la Figura 11c se observan pequeños aglomerados esféricos en la superficie del BiOBr, lo cual se debe a la presencia Fe₃O₄, mostrando una distribución superficial poco homogénea, lo que provoca un aumento en el tamaño promedio.

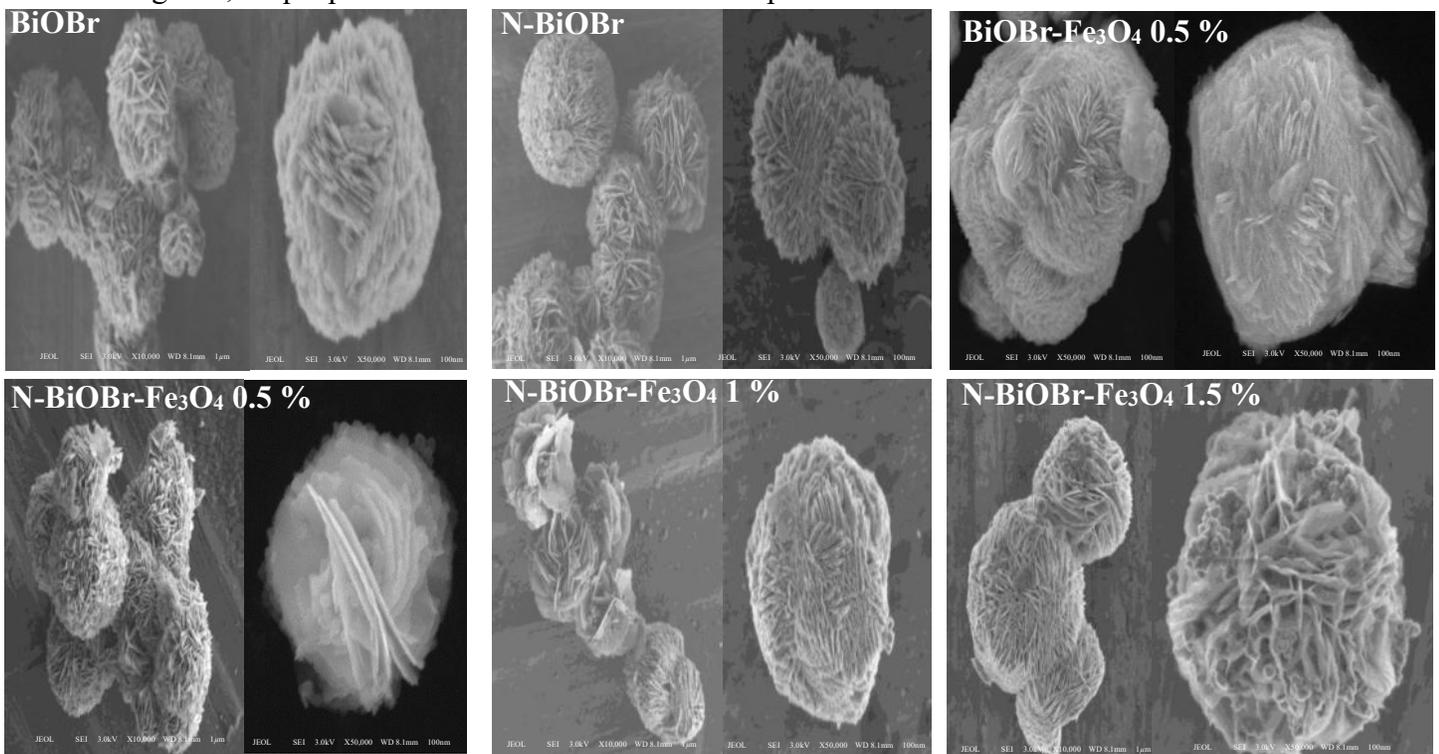


Figura 11. Micrografías de cada material con magnificación izquierda 10 000X, magnificación derecha 50 000X.

La presencia de Bi elemental fue detectada en los materiales modificados con N y Fe₃O₄ especialmente en N-BiOBr-Fe₃O₄ 1.5%, favoreciendo a la resonancia plasmónica superficial (SPR), dicha propiedad puede aumentar la absorción de luz de los materiales dopados (Savariraj *et al.*, 2020).

Tabla 6. Tamaño promedio de partícula y cuantificación de %Fe₃O₄ por EAA, n=3.

Compuesto	Tamaño promedio (µm)	Fe ₃ O ₄ % m/m	
		Teórico	EAA
Fe₃O₄	0.25	-	-
BiOBr	3.2	-	-
N-BiOBr	3.4	-	-
BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%	4.0	0.50	0.59 ± 0.09
BiOBr-Fe₃O₄ 1%	4.1	1.00	0.97 ± 0.06
N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%	3.8	0.50	0.55 ± 0.08
N-BiOBr-Fe₃O₄ 1%	4.3	1.00	0.92 ± 0.03
N-BiOBr-Fe₃O₄ 1.5%	4.8	1.50	1.21 ± 0.11

Mediante EDX (Anexo 1) se analizó la composición elemental de los seis materiales y se observó la distribución homogénea de Bi, O, Fe y Br en el catalizador N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%. Sin embargo, no fue posible estimar la distribución ni la concentración de N en el material debido a que su incorporación fue menor al LDD del equipo y que comúnmente la cantidad de N en los materiales es mucho menor a la cantidad teórica (60-80% de reducción) y esto se atribuye a la pérdida de urea por volatilización como N₂, durante la síntesis solvotermal (López-Velázquez, *et al.*, 2021). Adicionalmente, por espectroscopía de absorción atómica, se cuantificó el contenido de hierro, obteniéndose concentraciones cercanas a los valores teóricos, con una ligera disminución en la modificación de Fe₃O₄ 1.5%, como se aprecia en la Tabla 6 incorporándose solo el 80.7% de magnetita.

3.2.3 ANÁLISIS TEXTURAL POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO (BET)

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales preparados (Figura 12) se clasificaron como isotermas tipo IV con lazo de histéresis (H3) en el rango 0.4 - 1.0 P/P₀, que se asocian con materiales mesoporosos, similares a las obtenidas por Gao *et al.*, (2020) para BiOBr. El área superficial específica de cada uno de los materiales se calculó mediante el método BET. Para BiOBr y N-BiOBr se obtuvieron valores de 12.13 y 14.03 m²/g respectivamente, es decir que la modificación con N favorece el aumento del área superficial específica. De la misma manera Guo *et al.*, (2022) presentan un aumento hasta 11.6 m²/g cuando se modifica el catalizador BiOCl (6.9 m²/g) con este no metal. mientras que (Zhang *et al.*, 2021) obtuvieron un área superficial de 11.47 m²/g (BiOBr), ligeramente menor a la obtenida en este trabajo (12.13 m²/g). Por el contrario, con la adición de Fe₃O₄ se produce una disminución del área superficial. Los resultados de la modificación con N coinciden con los reportados por Zheng *et al.*, (2022) donde se reportan áreas superficiales de 10.48 m²/g de BiOBr con método hidrotermal.

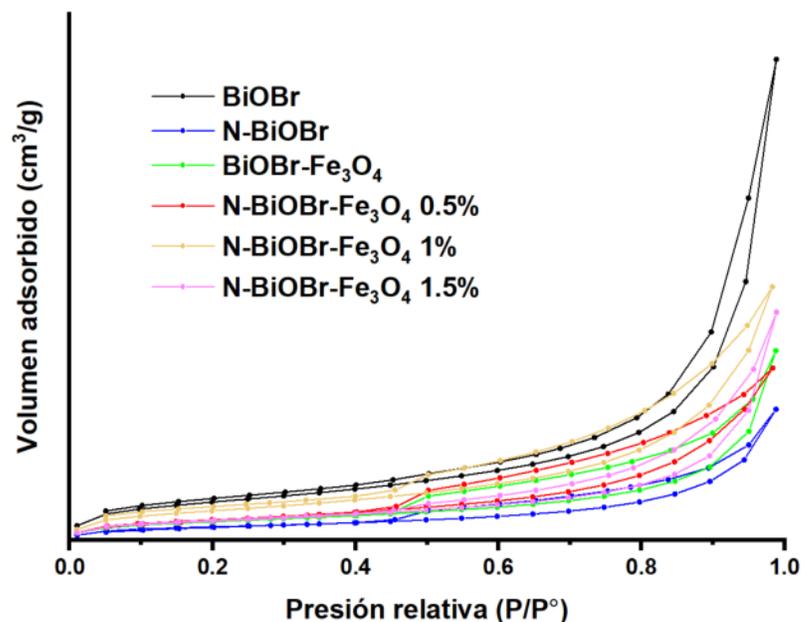


Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales.

Con respecto a la modificación con partículas de Fe_3O_4 , en algunos estudios se presentó una disposición superficial sobre el catalizador, lo cual provoca una disminución en el área superficial (Li *et al.*, 2022) como ocurre en el presente trabajo. El tamaño de poro se estimó mediante el método BJH. En la Tabla 7 se presentan las propiedades texturales (área superficial, tamaño y volumen de poro) de los materiales sintetizados.

Tabla 7. Propiedades texturales de los materiales obtenidos.

Material	Área superficial BET (m^2/g)	Tamaño de poro BJH (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
Fe_3O_4	8.11	11.31	0.02
BiOBr	12.13	20.95	0.06
N-BiOBr	14.03	13.58	0.01
BiOBr-Fe_3O_4 0.5%	5.64	9.68	0.02
BiOBr-Fe_3O_4 1%	5.92	16.92	0.02
N-BiOBr-Fe_3O_4 0.5%	6.49	14.03	0.02
N-BiOBr-Fe_3O_4 1%	9.35	14.33	0.03
N-BiOBr-Fe_3O_4 1.5%	10.35	12.82	0.03

Se observó una disminución en el tamaño de poro con respecto al BiOBr posterior a la modificación con N y Fe_3O_4 , presentando valores desde 20.95 hasta 12.82 nm, correspondiente a materiales mesoporosos (2 a 50 nm), estos resultados concuerdan con los reportados por (Eshghi & Allahyari, 2023) en la síntesis de BiOBr-rGO-Zn Fe_2O_4 cuando su sustitución es superior al 55%), quienes observaron una disminución de este parámetro, donde la incorporación de un sólido soportado en un catalizador de estructura esférica conformado por nanoplacas produce una disminución en su tamaño de poro.

3.2.4 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE CON REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS)

En la Figura 13 se presentan las propiedades ópticas de los materiales, donde los espectros obtenidos presentan similitud entre ellos. Con respecto a BiOBr, los catalizadores modificados con N y Fe₃O₄ presentan un ligero desplazamiento hacia la región del espectro visible a causa de las modificaciones estructurales, principalmente la magnetita permite la absorción y dispersión de la luz, algunos autores (Chishti *et al.*, 2021) lo describen como resonancia de plasmón superficial debida a una oscilación colectiva de los electrones cuando son excitados por una longitud de onda específica, dicho fenómeno es causante de la absorción y dispersión de la luz, atribuido a la presencia de magnetita. En el inserto de la Figura 13 se muestran las gráficas de Tauc obtenidas con la función Kubelka-Munk, a partir de estas gráficas se estimaron los valores de E_g para cada uno de los materiales y esta información se detalla en la Tabla 8 donde se aprecia una reducción del valor de la E_g y un incremento de la longitud de onda de activación. En otros trabajos han reportado que la incorporación de N en BiOBr redujo 0.08 eV el valor de la E_g (Li *et al.*, 2022), similar a lo observado en este proyecto. Por otra parte, en presencia de hierro, se aprecia un mayor desplazamiento hacia valores menores de E_g conforme se incrementa la cantidad de Fe₃O₄, desde 2.99 eV para BiOBr hasta 2.79 eV cuando se incorpora N y 1.5% de Fe₃O₄ (Tabla 8).

Tabla 8. Valores de E_g y longitud de onda de activación de los materiales.

Compuesto	E _g (eV)	λ (nm)
Fe₃O₄	1.80	688
BiOBr	2.99	400
N-BiOBr	2.96	412
BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%	2.95	421
BiOBr-Fe₃O₄ 1.0%	2.91	426
N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%	2.87	432
N-BiOBr-Fe₃O₄ 1.0%	2.82	440
N-BiOBr-Fe₃O₄ 1.5%	2.79	444

Del mismo modo, se ha reportado que la modificación de catalizadores con Fe_3O_4 contribuye al incremento en la absorción bajo de radiación visible (Bilgic, 2022; Esania *et al.*, 2022; Zaoui *et al.*, 2021).

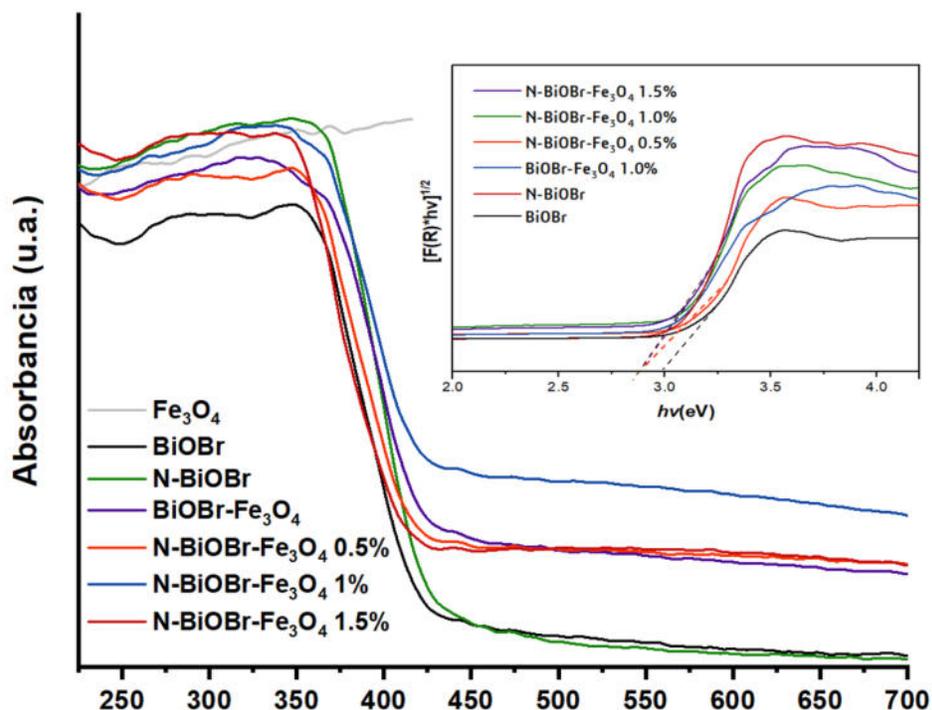


Figura 13. Espectros UV-Vis de los materiales preparados, región entre 250 y 700 nm. Inserto: Estimación de la E_g mediante los gráficos $[F(R)hv]^{1/2}$ vs $h\nu$.

3.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)

Los resultados del análisis FTIR se muestran en la Figura 14. Las bandas características atribuidas al CO_2 atmosférico fisisorbido en la superficie de los catalizadores se presentan en 2890 y 839 cm^{-1} . La señal a 1610 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión O-H atribuidas al agua adsorbida en los catalizadores y las bandas a 1490 y 1080 cm^{-1} se asignaron a la vibración de estiramiento asimétrica y simétrica de los enlaces Bi-Br en la estructura BiOBr, respectivamente. Adicionalmente, el empleo de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursor de Bi durante el proceso de síntesis generó una señal

de iones nitrato residuales a 1380 cm^{-1} (Chen *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021). Además, se observó una reducción de la intensidad de señal conforme aumenta la cantidad de Fe_3O_4 .

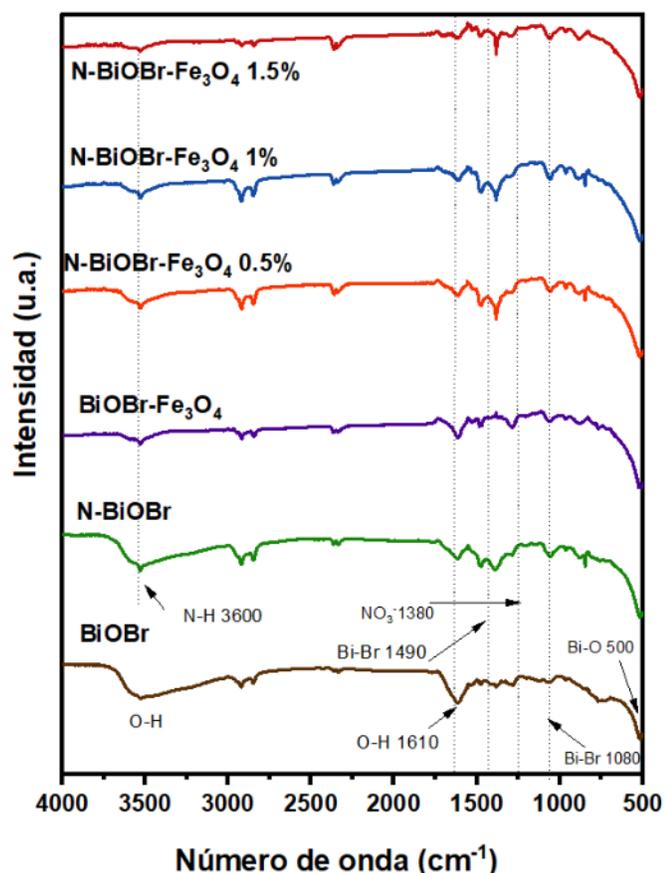
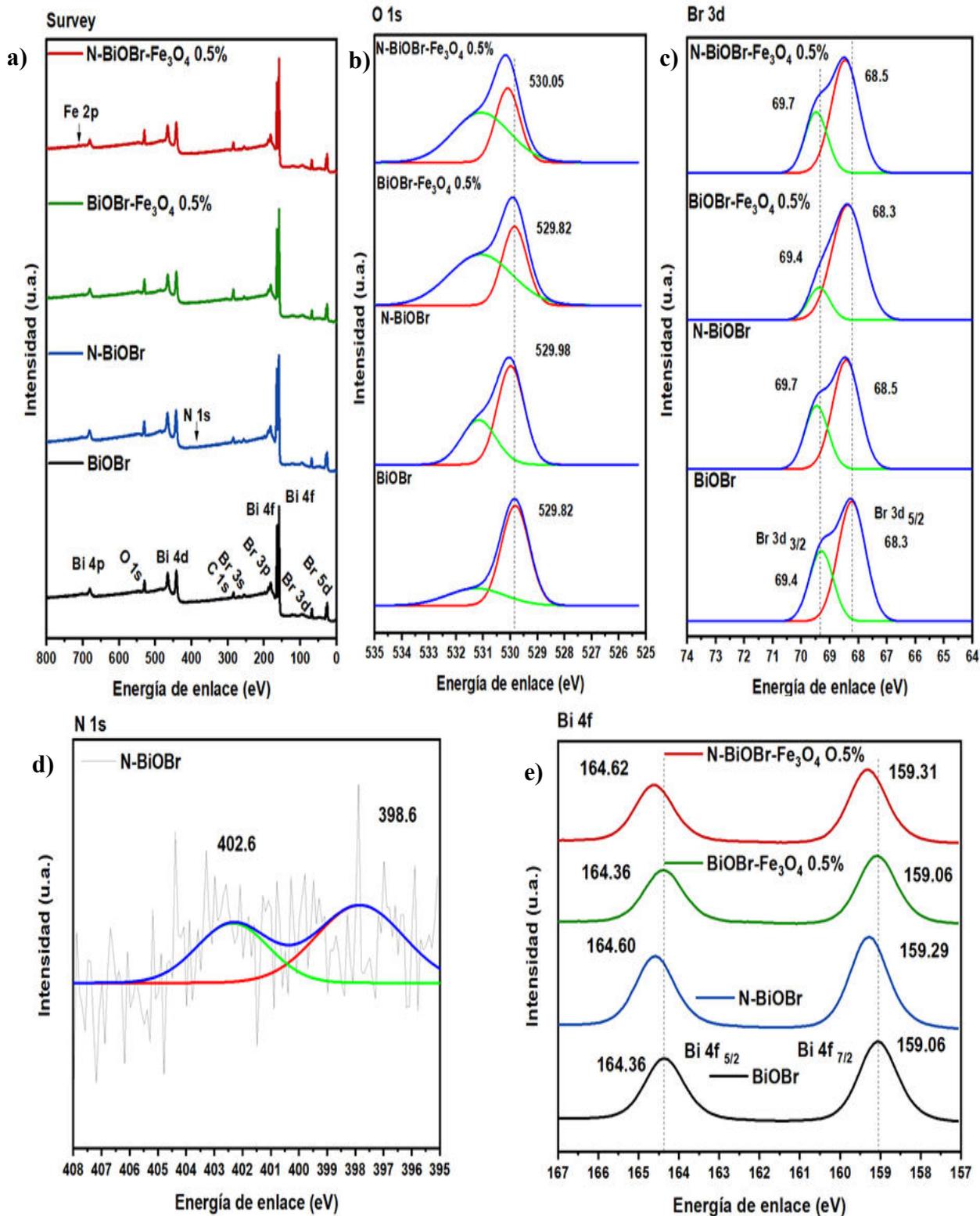


Figura 14. Espectros FT-IR de los materiales sintetizados.

La señal de 3600 cm^{-1} (N-H) correspondiente a una amina primaria, lo que se puede atribuir a residuos provenientes del precursor de nitrógeno (urea), señal que se intensifica en N-BiOBr. Además, cuando es simultánea la modificación con nitrógeno y Fe_3O_4 , existe una reducción gradual de esta señal (Fu *et al.*, 2023; Zhou *et al.*, 2019). Conforme se modificó BiOBr, la señal correspondiente a O-H a 1610 cm^{-1} disminuye principalmente en presencia de Fe_3O_4 , lo que se puede deber a la reducción de agua adsorbida en los compositos.

3.2.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Para determinar la composición elemental y estados químicos de los elementos en la superficie, se realizó un estudio por XPS de los principales materiales de esta investigación: BiOBr, N-BiOBr, BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% y N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%. Los espectros XPS se presentan en la Figura 15a, en la cual se presenta un barrido de la energía de enlace desde 0 hasta 800 eV y donde se confirman la presencia de Bi, O y Br. El porcentaje de incorporación de N y Fe₃O₄ en los materiales es relativamente baja en comparación a nivel estructural del material base (BiOBr), lo cual genera señales débiles para N y Fe, cercanas a 400 y 700 eV, respectivamente. En relación con la deconvolución de O 1s de BiOBr, se presenta una señal característica en 529.83 eV acompañada de una señal asimétrica en 531.25 eV (Figura 15b). La modificación con N en BiOBr, dio como resultado un ligero desplazamiento hacia energía de enlace menores y un incremento en su intensidad de señal, ampliando su curvatura, mientras que N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% presentó el mismo comportamiento, con un incremento significativo con respecto a N-BiOBr. Diversos autores asocian dicho incremento de la intensidad de señal con la modificación estructural del compuesto, generando vacancias de oxígeno que funcionan como trampa de electrones dentro del propio material, reduciendo el proceso de recombinación de electrones en el proceso fotocatalítico (Hou et al., 2023; Ma et al., 2022; Zhang et al., 2023; Zheng, Fu, et al., 2022). En la Figura 15c, los picos a 69.4 y 68.3 eV corresponden a Br 3d_{3/2} y Br 3d_{5/2}, respectivamente, relacionados a Br⁻, donde se observó un incremento en la intensidad de señal y un desplazamiento hacia energía de enlaces mayores cuando se incorpora N y Fe₃O₄. Respecto a la deconvolución de N (Figura 15d), se observan dos picos a 402.6 y 398.6 eV correspondientes a N 1s, lo que confirmó la presencia de N en N-BiOBr y como N³⁻. La señal a 402.6 eV se puede asignar a la interacción de N con los átomos de oxígeno (Bi-O-N) mientras que la señal a 398.6 eV se puede asociar con los enlaces Bi-N o nitrógeno aniónico intersticial entre las placas de BiOBr (Zhang *et al.*, 2022). La Figura 15e muestra dos picos simétricos a 159.99 y 164.36 eV correspondientes a Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2}, respectivamente, ambas señales confirmaron que los materiales están constituidos por Bi³⁺ donde los compuestos modificados presentaron desplazamiento hacia energía de enlaces mayores especialmente, fenómeno que se le atribuyó a la presencia de N y Fe₃O₄, sugiriendo la modificación de la estructura cristalina del compuesto BiOBr (Bhatt *et al.*, 2023; Gao *et al.*, 2023; He *et al.*, 2023).



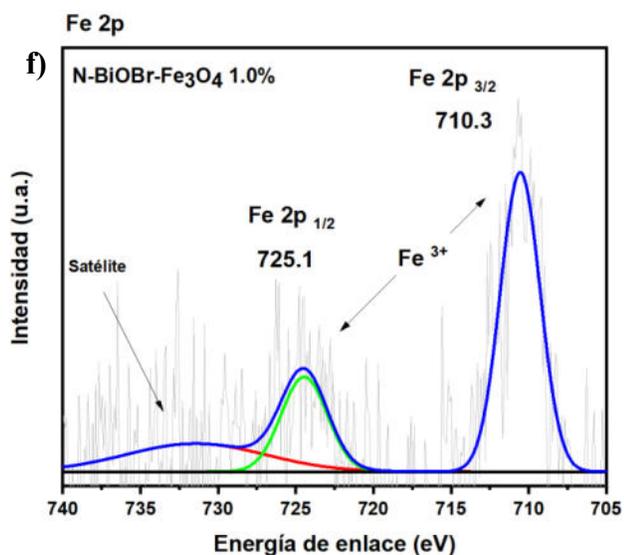


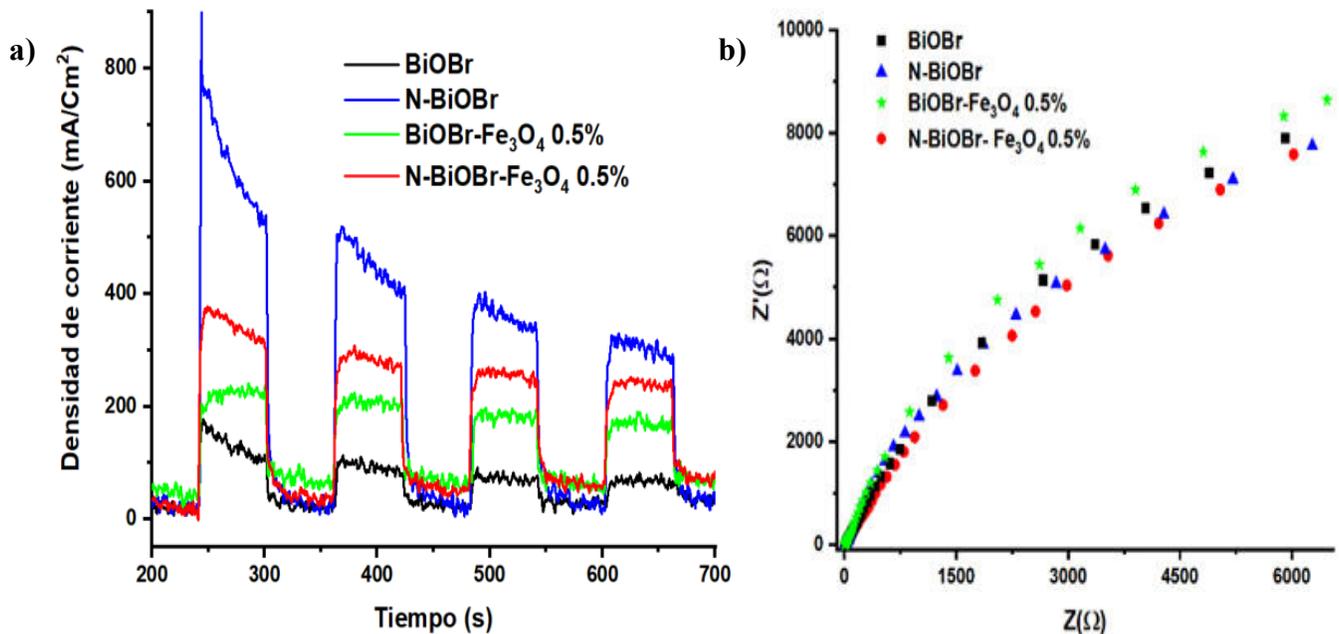
Figura 15. Espectros XPS, a) Survey de los materiales BiOBr, N-BiOBr, BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% y N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% y las respectivas deconvoluciones de b) O1s, c) Br 3d, d) N1s, e) Bi 4f y f) para Fe 2p.

En la Figura 15f se observa la deconvolución de Fe, la cual contiene dos señales principales a 710.3 y 725.1 eV correspondientes a Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2} respectivamente. La formación de estas señales confirma la presencia de Fe³⁺. Además, la presencia del satélite a 733 eV indica que Fe³⁺ se encuentra presente en su forma de óxido, los satélites son resultado del proceso de transferencia de carga entre el orbital 3d del Fe y su ligando. Los satélites brindan información relevante al ser muy sensibles a la estructura electrónica de los compuestos y son usados mayoritariamente para identificar la fase de óxido de hierro presente (Kaushik *et al.*, 2023; Preeyanghaa *et al.*, 2022).

3.2.7 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES Y PL

Las pruebas de densidad de corriente, espectroscopía de impedancia electroquímica y análisis de Mott-Schottky para determinar las propiedades fotoelectroquímicas se realizaron en cuatro de los catalizadores representativos (BiOBr, N-BiOBr, BiOBr- Fe₃O₄ 0.5% y N-BiOBr- Fe₃O₄ 0.5%). Los espectros de fotocorriente se muestran en la Figura 16a y fueron obtenidos durante cuatro ciclos de

encendido-apagado de la lámpara de 60 s en cada material. La intensidad de la señal para la densidad de fotocorriente se asocia con la separación de los pares e^-/h^+ . A mayor intensidad, mayor separación de los portadores de carga (Chen *et al.*, 2023). La densidad de fotocorriente de los materiales evaluados tuvo la siguiente tendencia: N-BiOBr > N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% > BiOBr- Fe₃O₄ 0.5% > BiOBr sugiriendo que la incorporación de N en el catalizador mejora la separación de los portadores de carga, similar a los resultados reportados por Ma *et al.*, (2023) con la modificación de N sobre BiOBr/CuBi₂O₄ por método solvotermal. Por otra parte, los diagramas de Nyquist se elaboraron para observar la velocidad de migración de los portadores de cargas. Esta velocidad está asociada con el radio de la curvatura en los diagramas, a mayor velocidad de migración, menor resistencia y radio de la curvatura (Balaji *et al.*, 2021). En la Figura 16b se visualizan los resultados de los materiales con comportamientos similares; sin embargo, N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% presenta un radio de arco ligeramente más reducido en comparación con los demás catalizadores, sugiriendo que la modificación con N y Fe₃O₄ reducen la resistencia a la transferencia de carga que da como resultado una mayor transferencia de carga interfacial que podría mejorar el rendimiento fotocatalítico.



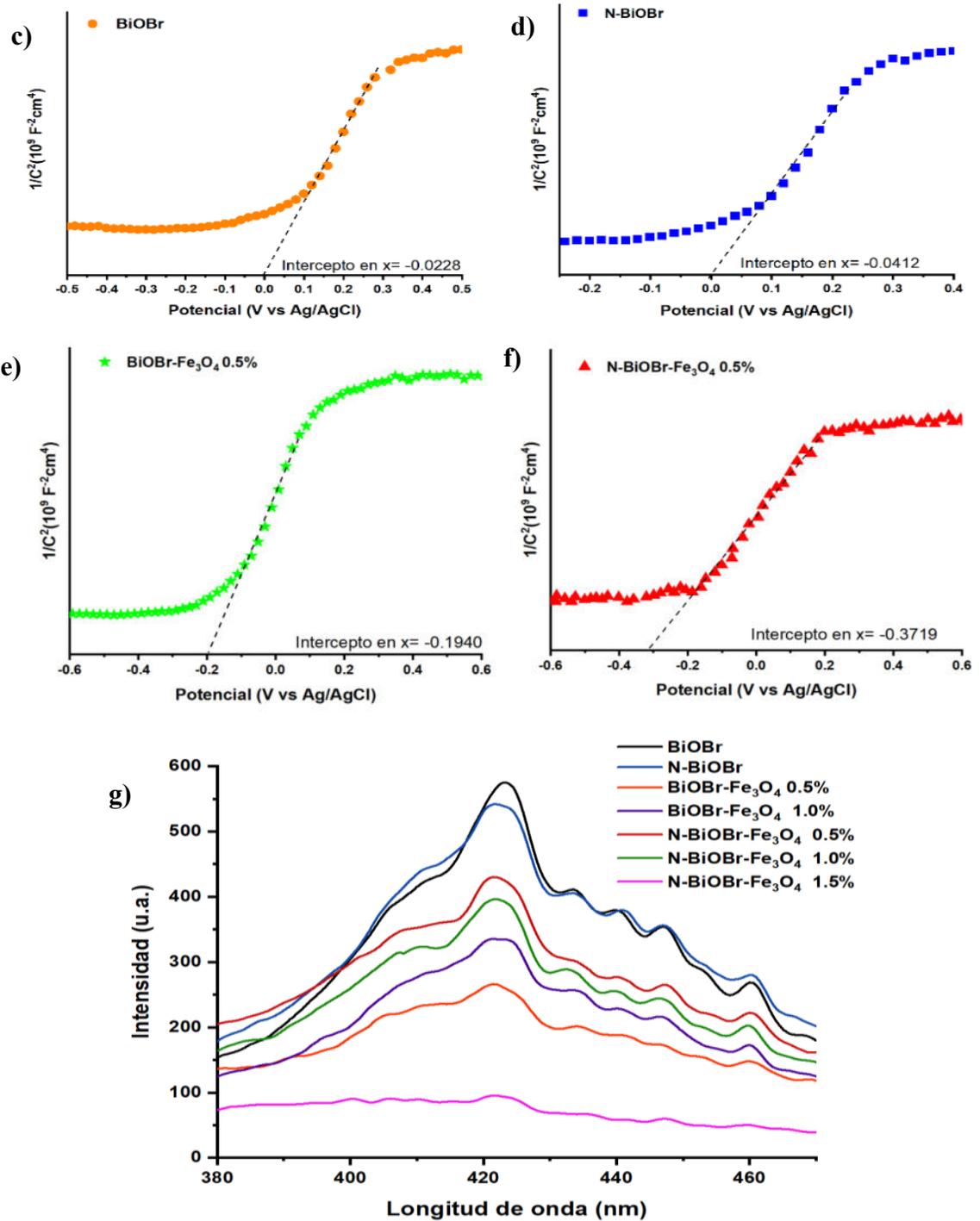


Figura 16. Análisis electroquímicos de los materiales. a) Fotocorriente, b) Gráfico de Nyquist, c), d), e) y f) Gráficos de Mott-Schottky, g) Espectros PL.

Además, se llevó a cabo el análisis de Mott-Schottky (graficas ajustadas a eje $y=0$) de las muestras a 6000 Hz para establecer los potenciales de BC y BV de los cuatro catalizadores principales. En la Figuras 16c - f, se aprecia que las pendientes de las muestras fueron positivas, lo que indica que son semiconductores de tipo n, similar a lo reportada por Jia *et al.*, (2020) para BiOBr, BiOCl y BiOI, además de ser atribuido a sus modificaciones (Jin *et al.*, 2022). Además, se estimó el potencial de banda plana para cada material a partir del intercepto en el eje x y se identificó el nivel de Fermi (**Tabla 9**). Por otro lado, el potencial de la BV de los materiales se calculó mediante la fórmula $E_g = BV - BC$. (Huang *et al.*, 2020).

Tabla 9. Potencial de BV y BC a partir del análisis de Mott-Schottky.

Compuesto	BV	BC	E_g (eV)	R^2	Intercepto V vs Ag/AgCl
BiOBr	2.78	-0.31	3.10	0.9981	-0.0222
N-BiOBr	2.64	-0.34	3.01	0.9951	-0.0412
BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%	2.41	-0.50	2.91	0.9989	-0.1940
N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%	2.21	-0.67	2.87	0.9985	-0.3719

Los resultados calculados de BV y BC fueron utilizados para proponer el mecanismo de transferencia de cargas cuando el material N-BiOBr- Fe₃O₄ 0.5% es fotoactivado para degradar los contaminantes en presencia de H₂O₂. Por otra parte, mediante PL se estudió el efecto de la incorporación de N y Fe₃O₄ en BiOBr, brindando un complemento sobre el comportamiento de la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ . En la Figura 16g se muestran los espectros PL ($\lambda_{excitación} = 230$ nm) y se observó que la intensidad de la señal disminuyó ligeramente con la incorporación de N en comparación con BiOBr sin modificar, lo que sugiere una menor recombinación entre e^-/h^+ y puede favorecer una mayor actividad fotocatalítica (Fan *et al.*, 2023). A su vez, se observó que conforme aumenta la cantidad de Fe₃O₄, la fotoluminiscencia desciende, siendo el material N-BiOBr- Fe₃O₄ 1.5% el de menor intensidad.

3.3 DEGRADACIÓN DE LA MEZCLA DE DISRUPTORES ENDOCRINOS

Los materiales se evaluaron bajo radiación solar simulada en la degradación de la mezcla BPA y EE2 con los factores del diseño centrado en las caras con réplicas en el punto central (3), considerando los factores de pH (3, 4.5 y 6), H₂O₂ (20, 40 y 60 mmol/L) y Fe₃O₄ (0.5, 1.0 y 1.5%).

La velocidad de reacción disminuyó ligeramente en la degradación de BPA, (8 y 13 %) cuando se incrementa la magnetita en el catalizador (1 y 1.5% de Fe₃O₄ en N-BiOBr) en comparación con N-BiOBr de Fe₃O₄ 0.5%. De la misma manera, para EE2 se observó un comportamiento similar, reduciendo 5 y 9% para 1 y 1.5% de Fe₃O₄, respectivamente, resultados presentados en Anexo 2. Respecto a la concentración de H₂O₂, se observó que a menor concentración de H₂O₂ (20 mmol/L) se logró una menor degradación de los contaminantes; (88.1 ± 2.8%). Respecto al factor de pH, en el nivel más bajo (pH 3) se favoreció la velocidad de degradación en comparación al punto central y superior, dicho efecto es común en este tipo de tratamientos, debido a que el pH 3 se reporta como el pH óptimo para la reacción Fenton.

Los resultados con respecto a las variables de respuesta (porcentaje de degradación en 60 min y mineralización después de 180 min o 300 kJ/m²) se muestran en la Tabla 10. De acuerdo con los resultados, las mejores condiciones de reacción fueron pH 3 y 60 mmol/L H₂O₂ con el catalizador que contiene Fe₃O₄ 0.5%, presentando una degradación completa en 180 min de ambos contaminantes. Cabe destacar que a pH 6 (cercano a la neutralidad), es posible lograr 94% de degradación con 60 mmol/L H₂O₂, independientemente del porcentaje de Fe₃O₄, lo que representa un tratamiento atractivo en condiciones reales, eliminando la necesidad de modificar el pH del medio antes y después del tratamiento, como sucede comúnmente en procesos que involucran la reacción Fenton homogéneo. Por otro lado, la mineralización fue superior a 34.1% en todos los experimentos. Las mejores condiciones donde se alcanzó porcentaje superior al 50%, a pH 3 y 60 mmol/L de H₂O₂ con el catalizador N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%, mientras que los catalizadores modificados con 1.0% y 1.5% de Fe₃O₄ alcanzaron 41 y 44.3% respectivamente a pH 6, lo que confirma su viabilidad para aplicarse en condiciones cercanas a la neutralidad. Para determinar las condiciones óptimas de los experimentos, el efecto de los factores y la valoración de la variable de respuesta de mineralización, se realizó un análisis estadístico sobre los DE individualmente como se describe en la siguiente sección.

Tabla 10. Resultados de las variables de respuesta degradación y mineralización.

Nº	pH	H ₂ O ₂ (mmol/L)	Fe ₃ O ₄ (%)	Degradación (%) mezcla	Mineralización en 180 min (%)	k _{ap} (min ⁻¹) en 60 min	
						BPA	EE2
1	3	20	0.5	95.4	41.7	0.0243	0.0375
2	6	20	0.5	88.1	38.5	0.0170	0.0277
3	3	60	0.5	98.8	51.4	0.0406	0.0487
4	6	60	0.5	94.2	48.4	0.0328	0.0340
5	3	20	1.5	93.1	42.6	0.0201	0.0317
6	6	20	1.5	89.6	34.1	0.0276	0.0167
7	3	60	1.5	98.7	47.6	0.0256	0.0315
8	6	60	1.5	92.8	44.3	0.0278	0.0312
9	3	40	1	96.1	45.2	0.0189	0.0257
10	6	40	1	93.5	41.1	0.0260	0.0314
11	4.5	20	1	88.9	39.5	0.0212	0.0252
12	4.5	60	1	89.9	43.1	0.0342	0.0369
13	4.5	40	0.5	95.7	45.1	0.0294	0.0367
14	4.5	40	1.5	91.6	40.9	0.0241	0.0250
15	4.5	40	1	94.3	39.6	0.0231	0.0315
16	4.5	40	1	96.3	42.9	0.0249	0.0319
17	4.5	40	1	90.9	41.3	0.0227	0.0302

3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se realizó el análisis estadístico ANOVA (Tabla 11) obteniendo un modelo matemático significativo para BPA, donde se correlaciona las variables con respecto a la predicción de los resultados de degradación y k_{ap} (Tabla 12). Las interacciones entre las variables de pH y H_2O_2 con $\%Fe_3O_4$ incorporado fueron significativas, mientras tanto, el error residual no fue significativo, mostrando una adecuada correlación de los resultados con respecto a la degradación en 60 min, en el caso de la variable de respuesta de k_{ap} los factores significativos fueron similares y las interacciones entre ellos para BPA. El factor con mayor impacto en el modelo matemático fue la concentración de H_2O_2 , seguida por $\%Fe_3O_4$ y por último el pH. Mientras que el pH presenta un efecto mayor en la k_{ap} debido a que la cantidad utilizada favorece el proceso Fenton en conjunto con el proceso fotocatalítico, alcanzando un porcentaje superior al 95% de degradación después de 180 min de reacción a pH 6. El hecho de que el modelo sea significativo indica que las repuestas y factores del modelo son estadísticamente significativos. Generalmente, para estos sistemas de exploración de condiciones, el nivel de significancia $\alpha = 0.05$ funciona adecuadamente. En este caso, los factores $\%Fe_3O_4$ y pH no son significativos; sin embargo, sus interacciones en el análisis ANOVA de k_{ap} de BPA si lo son, por lo que no se recomienda la reducción de términos principales, ya que sus interacciones generan un modelo jerárquico. Es decir, la relación entre un factor y la respuesta depende del resto de los factores incluidos. La ecuación del modelo para la degradación de BPA ($76.77-4.15*pH+0.56*H_2O_2-10.36*Fe_3O_4+4.52*pH*Fe_3O_4-0.29*H_2O_2*Fe_3O_4$) se relaciona con el valor de R^2 (0.6947) en comparación de su R^2 ajustada de 0.5115. Además, la precisión en la medición debería ser mayor a 4, para poder utilizar el modelo entre los valores del diseño local de experimentos, donde se obtuvo 7.654 (Anexo 2). Los factores involucrados en la ecuación de la constante son proporcionales a su influencia en la respuesta, es decir, el factor con carácter positivo genera una influencia en el incremento de la degradación y subsecuente en la mineralización, como lo es la concentración de H_2O_2 , sumando a la interacción donde se encuentra el pH y la cantidad de Fe_3O_4 . La interpretación de efectos sobre el modelo matemático obtenido para BPA genera una identificación de relación no lineales, es decir, que el incremento de variables como Fe_3O_4 no propicia necesariamente una mejora en la degradación del disruptor endocrino.

Tabla 11. ANOVA para la degradación de BPA.

Fuente	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	Razón F	Valor p	
Modelo	460.41	5	92.08	4.72	0.0151	Significativo
A-pH	3.20	1	3.20	0.1643	0.6930	
B-H₂O₂	285.37	1	285.37	14.64	0.0028	
C- Fe₃O₄	8.82	1	8.82	0.4523	0.5151	
AC	92.28	1	92.28	4.73	0.0523	
BC	70.75	1	70.75	3.63	0.0533	
Residuos	214.45	11	19.50			
Falta de ajuste	174.38	9	19.38	0.9671	0.6057	No significativo
Error	40.07	2	20.03			
Total	674.86	16				

Tabla 12. ANOVA de k_{ap} para BPA.

Fuente	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	Razón F	Valor p	
Modelo	0.0005	5	0.0001	9.15	0.0012	Significativo
A-pH	0.0000	1	0.0000	0.0323	0.8607	
B-H₂O₂	0.0003	1	0.0003	25.80	0.0004	
C- Fe₃O₄	0.0000	1	0.0000	3.60	0.0845	
AC	0.0001	1	0.0001	7.72	0.0180	
BC	0.0001	1	0.0001	8.61	0.0136	
Residuos	0.0001	11	0.0000			
Falta de ajuste	0.0001	9	0.0000	0.5958	0.7598	No significativo
Error	0.0000	2	0.0000			
Total	0.0006	16				

Las interacciones AC y BC significativas para k_{ap} de BPA se pueden relacionar al proceso Fenton y la formación de HO^{*}, ya que en el proceso Fenton, la relación entre la fuente de hierro y H₂O₂ es un

punto importante, debido a que un exceso de Fe_3O_4 actuaría como un agente secuestrante de los HO^\bullet , por lo que un aumento de dicha fuente no necesariamente favorece el proceso Fenton. En el caso de la incorporación de Fe_3O_4 , el cual no muestra un efecto significativo se atribuye a la baja homogeneidad o distribución superficial sobre N-BiOBr, conforme se incrementa la cantidad de magnetita; sin embargo, su disponibilidad es necesaria para que ocurra la reacción Fenton.

Asimismo, se aplicó la función de deseabilidad, necesaria para determinar las condiciones óptimas de reacción tanto para la degradación, k_{ap} y la mineralización en 180 min. La Figura 17 muestra el gráfico de contorno perteneciente a dicha función y se muestra la optimización local de los rangos evaluados en el diseño de experimentos, donde los ejes representan el efecto de los factores en la respuesta (deseabilidad), las líneas que cruzan por el gráfico de contorno representan la configuración óptima de los factores. Para un tiempo de 60 min en degradación y k_{ap} de BPA, las mejores condiciones son el nivel alto de H_2O_2 , y el nivel bajo de pH.

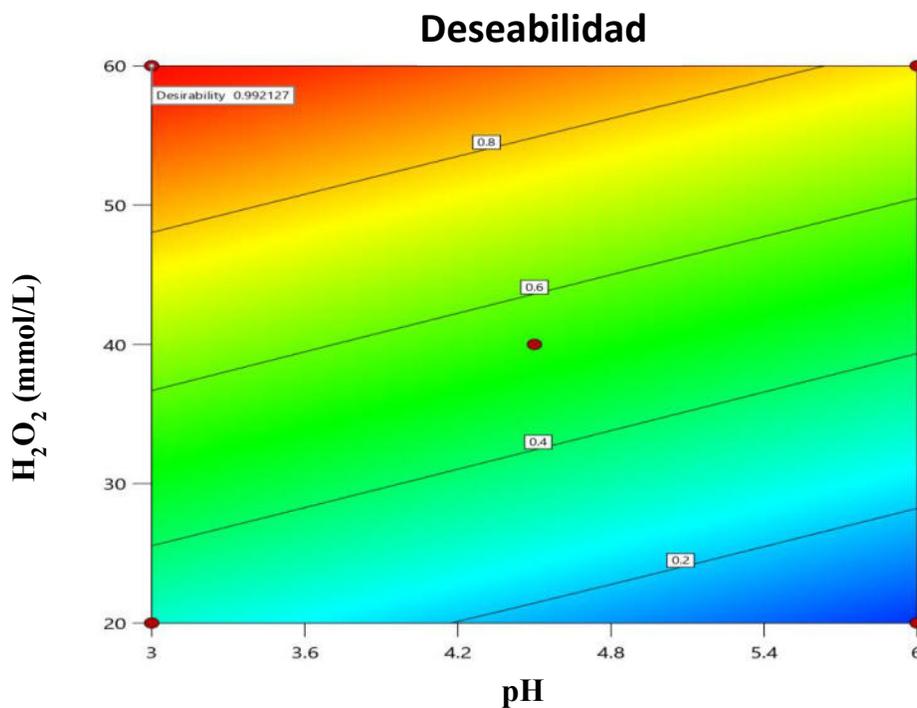


Figura 17. Gráfico de contorno para BPA.

Respecto a EE2, la Tabla 13 muestra el modelo matemático que se ajustó a un comportamiento lineal, sin interacciones entre los factores, manteniendo la tendencia del H_2O_2 como el factor con más

relevancia en el proceso de degradación en 60 min. En la Tabla 14 se presenta el ANOVA para k_{ap} donde todos los factores son significativos ($\alpha < 0.05$). El gráfico de contorno (Figura 18) presentó una respuesta de deseabilidad con rangos más amplios de factores, desplazando de manera gradual el rango de pH para alcanzar valores cercanos a la neutralidad.

Tabla 13. ANOVA en la degradación de EE2.

Fuente	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	Razón F	Valor p	
Modelo	452.27	3	150.76	4.97	0.0163	Significativo
A-pH	88.39	1	88.39	2.92	0.1114	
B-H₂O₂	189.66	1	189.66	6.26	0.0265	
C- Fe₃O₄	174.22	1	174.22	5.75	0.0322	
Residuos	393.96	13	30.30			
Falta de ajuste	367.68	11	33.43	2.54	0.3159	No significativo
Error	26.68	2	13.14			
Total	846.23	16				

Tabla 14. ANOVA de k_{ap} para EE2.

Fuente	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	Razón F	Valor p	
Modelo	0.0005	3	0.0002	7.84	0.0031	Significativo
A-pH	0.0001	1	0.0001	5.06	0.0424	
B-H₂O₂	0.0002	1	0.0002	8.23	0.0132	
C- Fe₃O₄	0.0002	1	0.0002	10.24	0.0070	
Residuos	0.0003	13	0.0000			
Falta de ajuste	0.0002	11	0.0000	0.5039	0.8163	No significativo
Error	0.0001	2	0.0000			
Total	0.0008	16				

La ecuación del modelo en la degradación de EE2 en 60 min ($84.32 - 2.97 \cdot \text{pH} + 4.36 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 - 4.17 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$) tiene relación con el valor de R^2 (0.5345) en comparación con su R^2 ajustada de 0.4270.

Además, la precisión en la medición fue de 8.6148. Para generar una R^2 ajustada con una estimación más precisa y adecuada es necesario aumentar los números de datos (40 o más), para confirmar el ajuste con la reducción de datos, se visualizaron las gráficas de residuos, donde se observó una distribución normal para los dos disruptores endocrinos. La predicción del modelo sugirió una degradación del 89% para BPA y 84% para EE2 en los primeros 60 min de reacción, mientras que experimentalmente bajo las condiciones óptimas y con N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% se alcanzó un 85 y 94% respectivamente, estimando un error relativo de 4.5 y 11.9 %, con un $\alpha= 0.05$, con una tolerancia de 0.99 y bajo un nivel de confianza del 95%. Además, el análisis de del error con respecto a los resultados obtenidos por parte de los análisis ANOVA para BPA y EE2 no son significativos, es decir los modelos matemáticos presentan una linealidad, donde se considera que los valores de los factores considerados como X (pH, H₂O₂) se encuentran exentos de error y que los valores de y (%Fe₃O₄, H₂O₂) dependiendo la configuración del gráfico de contorno para la degradación, mineralización y función de deseabilidad están sujetos a errores de medida pero son homocedásticos. Para poder ajustarse a un modelo matemático con un alto porcentaje de predicción de los datos experimentales dentro del margen local de experimentación de los factores incluidos en el diseño de experimentos deberían aumentar el número de experimentos.

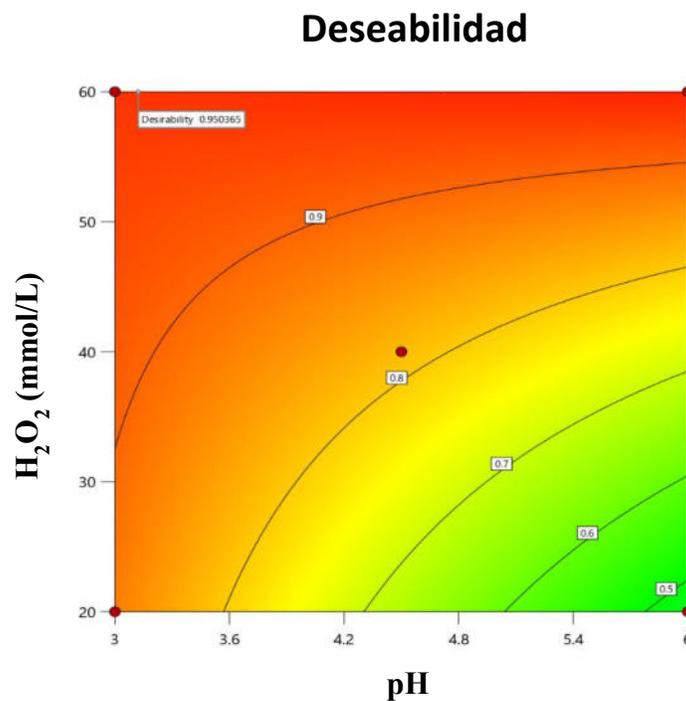


Figura 18. Gráfico de contorno para EE2.

En los análisis mostrados, se debe considerar la diferencia estructural y la naturaleza recalcitrante de las dos moléculas en los comportamientos de las variables, lo cual ocasiona que las interacciones entre algunos factores sean diferentes y tiendan a discrepar entre el BPA y EE2. El efecto de los factores principales y sus interacciones se puede apreciar analizando los procesos en ausencia de H_2O_2 o de radiación para discernir que no se deba a solo a la acción del factor más significativo, sino a la sinergia de los procesos oxidativos. De este modo, para evaluar la contribución de cada proceso oxidativo involucrado en la degradación de la mezcla de los DE, se realizaron las pruebas control, mostradas a continuación, determinando las mejores condiciones a partir de los resultados de las variables respuesta y el análisis estadístico.

3.5 PRUEBAS CONTROL

Con la finalidad de evaluar la contribución de los procesos de adsorción, fotólisis de los DE, fotocatalisis y Fenton en comparación con el sistema FFH, se llevó a cabo una serie de experimentos bajo las condiciones óptimas de reacción: catalizador N-BiOBr con 0.5% de Fe_3O_4 , pH 3 y 60 mmol/L H_2O_2 . En la Figura 19 se observa el proceso de fotólisis en ausencia de H_2O_2 , para la degradación de la mezcla bajo radiación solar simulada, con este tratamiento, la mezcla no presentó una disminución significativa de la concentración, considerando la fotólisis como despreciable y confirmando la característica recalcitrante de los DE en el ambiente, mientras que con la adición de H_2O_2 , la fotólisis presentó una degradación de $42 \pm 3.8\%$ (BPA) y $51 \pm 2.1\%$ (EE2) a pH 3, lo cual se atribuye a su potencial de oxidación, capaz de romper ciertos enlaces de las moléculas y cambiar su estructura, sumado a su capacidad de formación de radicales hidroxilo.

Posteriormente, se utilizó Fe_3O_4 como fotocatalizador en presencia de H_2O_2 . Con este proceso, ambos compuestos presentaron un comportamiento similar alcanzando 85 y 81% de degradación en 180 min para BPA y EE2, respectivamente. En este tratamiento de FFH, se observa un elevado porcentaje de adsorción inicial en oscuridad, donde dicho fenómeno fue superior en comparación con los catalizadores de bismuto (Figura 19).

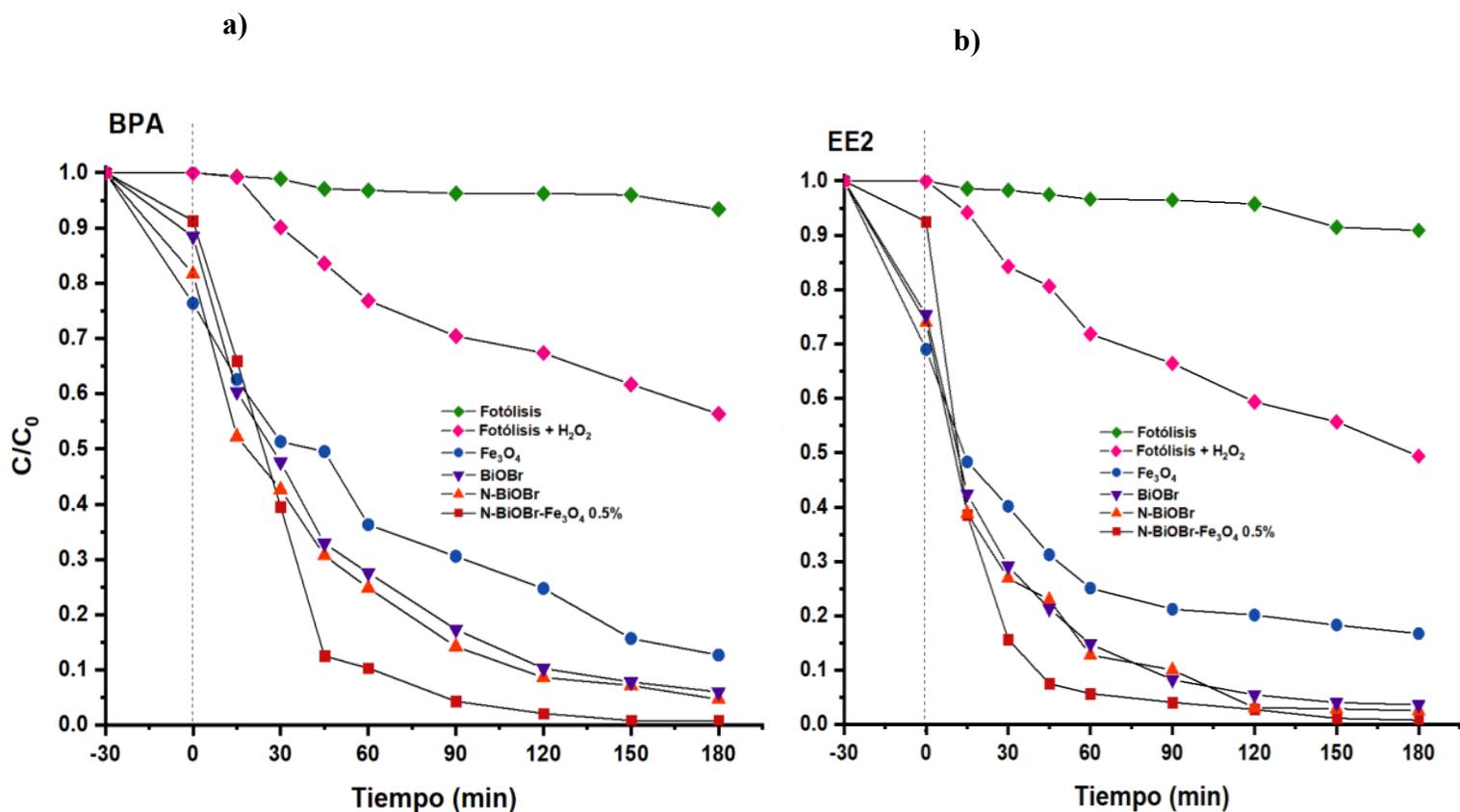


Figura 19. Degradación de la mezcla de a) BPA y b) EE2 a pH 3 y 60 mmol/L H₂O₂.

Los catalizadores BiOBr y N-BiOBr mostraron una tendencia similar para los DE, alcanzando degradaciones de alrededor del $92 \pm 2.9\%$ en 180 min para ambos contaminantes ($n=3$) bajo las mejores condiciones. Sin embargo, el catalizador N-BiOBr presentó una velocidad de degradación ligeramente superior a BiOBr para la eliminación de BPA, por lo que no hay una contribución evidente de N en presencia de H₂O₂. Por otro lado, la modificación con magnetita (N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%), logra $>99\%$ en 180 min de degradación de la mezcla de DE y $\geq 84\%$ después de 60 min, esto indica que la presencia de magnetita favorece el proceso de degradación, aumentando la constante de velocidad aparente. Por otra parte, en la Figura 20, se muestra la degradación de la mezcla de DE en ausencia de H₂O₂ a pH 3, donde existe únicamente la contribución del proceso de fotocatalisis

heterogénea. Para el BPA, el material N-BiOBr mostró una degradación en 180 min superior ($36 \pm 1.7\%$) al N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% ($33 \pm 2.9\%$). Esto se atribuye a que la modificación con N favorece el aumento en el área superficial (Tabla 7), incrementa la separación de los portadores de carga y reduce la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ . De manera similar otros autores (Jamila *et al.*, 2020) han reportado que la modificación con un no metal como N, disminuye el valor de E_g y aumenta el área superficial, favoreciendo el proceso fotocatalítico bajo radiación solar simulada en la degradación de naranja de metilo. Con respecto a EE2, se observó un comportamiento similar en la degradación, alcanzando $57 \pm 3.1\%$ después de 180 min con N-BiOBr. En ambos casos, la reducción en la velocidad de degradación de material con magnetita se puede deber a una disminución en el área superficial (Tabla 7).

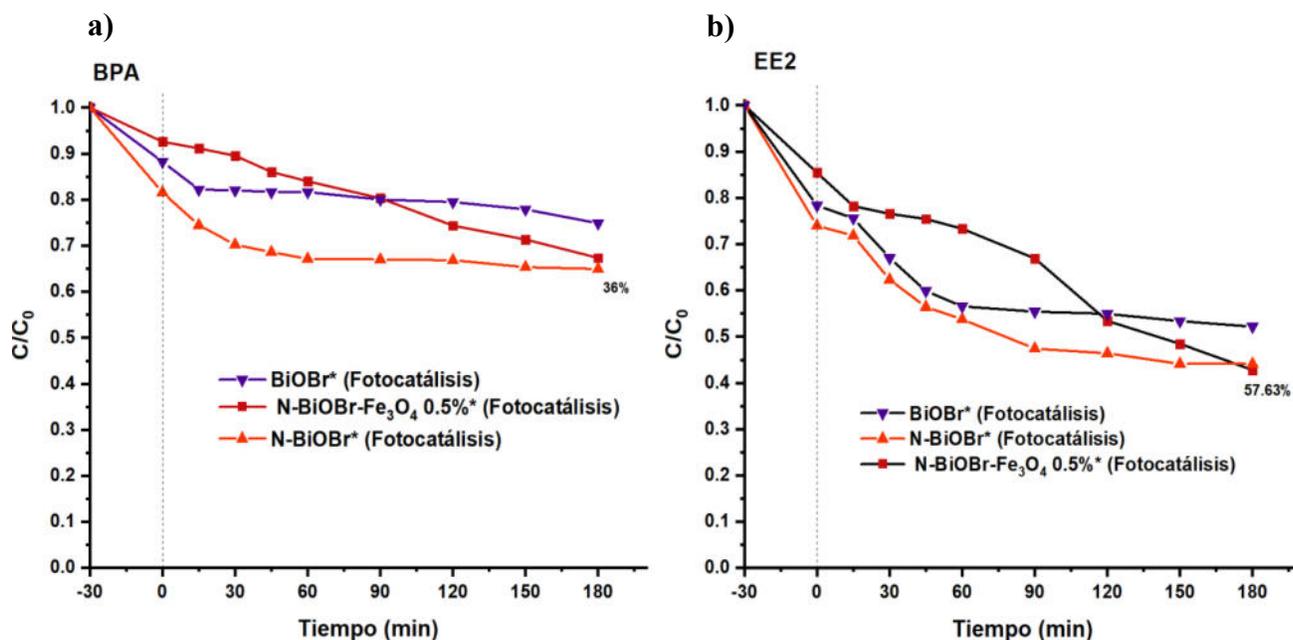


Figura 20. Degradación bajo pH 3 y ausencia de H₂O₂ para el proceso fotocatalítico sobre el semiconductor a) BPA, b) EE2.

Por otra parte, en la Figura 21 se muestran los procesos de adsorción y Fenton para cada DE, donde nuevamente se presentó una mayor degradación de EE2 en comparación a BPA. Estas pruebas fueron llevadas a cabo en ausencia de radiación solar simulada. Donde la adición de H₂O₂ en N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%, incrementa la degradación, en particular con EE2, esta mejora se atribuye a la generación de los radicales HO[•]. Por otro lado, el material que demostró el mayor porcentaje de

remoción de los contaminantes fue Fe_3O_4 , sin embargo, esto se debe en gran medida a la adsorción inicial y hay una mínima contribución en la degradación al adicionar H_2O_2 , lo que confirma el efecto sinérgico de la fotocatalisis, foto-Fenton y fotólisis del H_2O_2 .

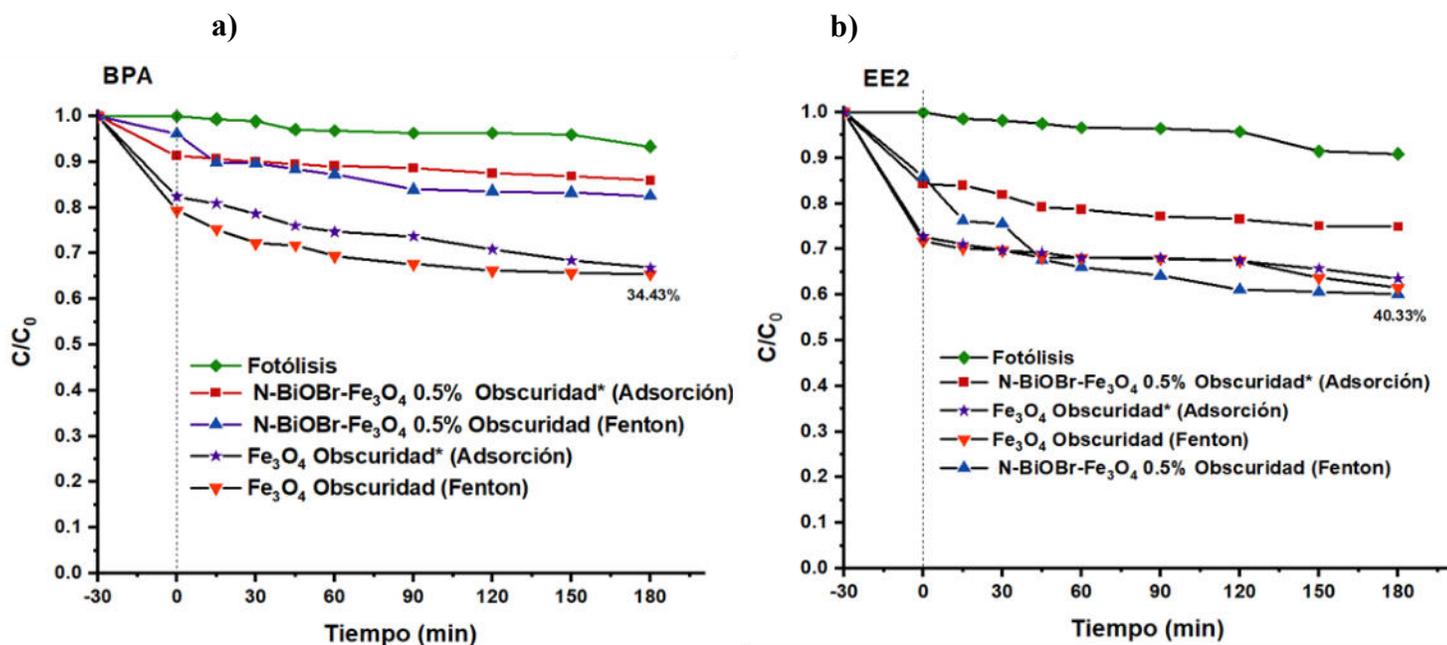


Figura 21. Degradación de a) BPA, b) EE2 mediante adsorción (ausencia de H_2O_2 y de radiación) y Fenton (ausencia de radiación) a pH 3.

En la Figura 22, se representan el grado de mineralización de la mezcla de DE bajo diferentes procesos. El tratamiento de fotólisis en presencia de H_2O_2 (pH 3) presentó únicamente 4.8% de mineralización a pesar de conseguir 42 y 51% de degradación de BPA y EE2, respectivamente, lo que indica que el uso de H_2O_2 actuó como agente oxidante de los disruptores endocrinos, cambiando su estructura, derivando en que su detección sea menor, recordando que la potencia de oxidación es de 1.77 V vs ENH. El Fe_3O_4 como fotocatalizador logró 9.1% de mineralización con 60 mmol/L de H_2O_2 . El N-BiOBr alcanzó una mineralización de 32.6%, que fue superior al compuesto base de BiOBr (29.8%), lo que coincide con lo observado en la degradación y demuestra el efecto positivo de la modificación del material. Cabe mencionar en todos los procesos se utilizó H_2O_2 (60 mmol/L) y la suspensión fue irradiada, por lo que el efecto positivo se observa cuando el N-BiOBr se modifica

con Fe_3O_4 (0.5, 1.0 y 1.5% m/m), ya que se alcanzó 47% de mineralización, siendo el N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5% aquel que logró un porcentaje superior a 50%. A partir de estos resultados, se aprecia que la sinergia del efecto fotocatalítico y Fenton está mediado por la presencia de hierro, incrementando la mineralización en comparación con N-BiOBr, a pesar de que este material presentó las mejores propiedades fotocatalíticas. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Ma *et al.*, (2022) donde se alcanzó una mineralización de 57.4% de BPA por $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y lo reportado por Wang *et al.*, (2021), donde se alcanzó una mineralización del 21.5% para BPA usando S-BiOBr. La mineralización está relacionada con los DE presentes, refiriéndose a la complejidad de la muestra (concentración, propiedad recalcitrante, cantidad de catalizador y tipo, proceso involucrado, tiempo e interferencias del medio), y esto se puede comparar con lo reportado por López-Velázquez *et al.*, (2021) donde se alcanzó valores de mineralización superiores al 50% para una mezcla de BPA, EE2, E2 Y 4TOP, donde la presencia de moléculas menos recalcitrantes que BPA incrementan el grado de mineralización.

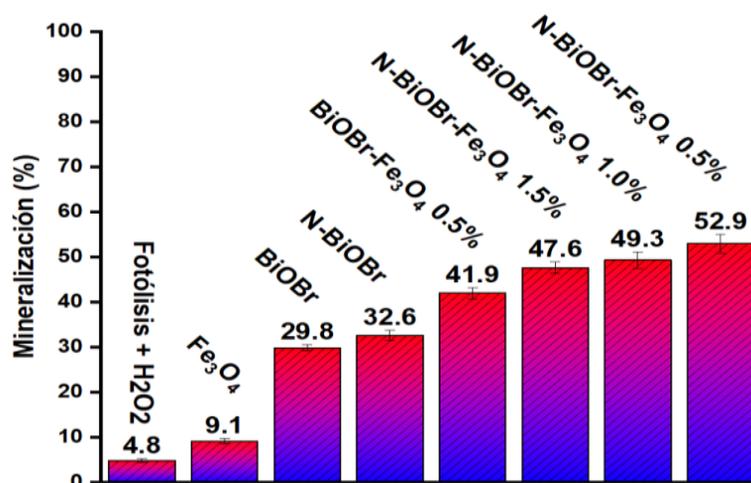


Figura 22. Mineralización después de 180 min de reacción a pH 3 y 60 mmol/L de H_2O_2 para las diferentes pruebas de control.

3.6 EFECTO SINÉRGICO DEL PROCESO FFH

Con el fin de estudiar los procesos de adsorción, fotocatalítico y Fenton, individualmente, así como el proceso global FFH, bajo las mejores condiciones de reacción obtenidas del diseño de

experimentos, se analizó la k_{ap} en cada uno de ellos en los primeros 60 min. Se considera que existe un efecto sinérgico cuando la suma de las constantes de velocidad en un tiempo determinado para el análisis de las contribuciones individuales es menor a la k_{ap} del proceso global (FFH), y se considera además que existe una relación directa de los procesos en la eliminación de los contaminantes (Chen *et al.*, 2023; Feng *et al.*, 2021).

Los parámetros cinéticos de la degradación de BPA y EE2, se obtuvieron aplicando un modelo cinético de pseudo- primer orden empleando la ecuación 18.

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{ap} t \quad \text{Ec. 18}$$

Donde C_0 refiere a la concentración de BPA o EE2, en equilibrio posterior al proceso adsorción, C es la concentración en el tiempo t (min) en este caso en particular fue a los 60 min y k_{ap} es definida como la constante de velocidad aparente (min^{-1}). En la Tabla 14 se presentan las k_{ap} de los procesos individuales en la degradación de la mezcla de los DE. A partir de estos resultados, se puede apreciar que N-BiOBr presentó una mayor k_{ap} tanto para BPA (0.0025 min^{-1}), como EE2 (0.0037 min^{-1}) en comparación BiOBr en ausencia de H_2O_2 . Mientras que en presencia de 60 mmol/L de H_2O_2 (tratamientos I y H), aunque la diferencia en k_{ap} entre ambos catalizadores es menor, el efecto del peróxido cuando es irradiado con luz solar aumenta la degradación de los contaminantes al generar radicales hidroxilo.

Con respecto a Fe_3O_4 como catalizador, se observó una marcada mejora en la velocidad de degradación de la mezcla de los disruptores endocrinos cuando es irradiado (tratamiento G), en comparación con Fenton en oscuridad (tratamiento E), con un incremento en k_{ap} de 0.0092 y 0.0133 min^{-1} para BPA y EE2, respectivamente.

El proceso sinérgico entre el proceso Fenton y fotocatalisis heterogénea se observó cuando el catalizador es modificado con magnetita (N-BiOBr- Fe_3O_4). De este modo, el tratamiento J presentó una mayor k_{ap} , atribuido a su incorporación de la fuente de hierro soportada sobre el catalizador, en comparación con BiOBr y N-BiOBr. Adicionalmente, el catalizador N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5% (tratamiento L) alcanzó una k_{ap} de 0.0406 min^{-1} para BPA y 0.0487 min^{-1} para EE2, siendo la más alta en comparación con 1% (BPA: 0.0317 min^{-1} , EE2: 0.0382 min^{-1} , tratamiento K) y 1.5% (BPA: 0.0256 min^{-1} , EE2: 0.0315 min^{-1} , tratamiento J) de Fe_3O_4 .

Tabla 15. k_{ap} de los tratamientos individuales calculadas en la degradación de la mezcla de DE en las condiciones óptimas de reacción.

Tratamiento	Compuesto pH 3, 60 mmol/L H ₂ O ₂	k_{ap} (min ⁻¹) 60 min	
		BPA	EE2
A	N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ 0.5% Oscuridad*(Adsorción)	0.0004	0.0006
B	N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ 0.5% Oscuridad (Fenton)	0.0014	0.0043
C	BiOBr*(Fotocatálisis)	0.0016	0.0023
D	N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ 0.5%*(Fotocatálisis)	0.0011	0.0023
E	Fe ₃ O ₄ Oscuridad (Fenton)	0.0023	0.0031
F	N-BiOBr*(Fotocatálisis)	0.0025	0.0037
G	Fe ₃ O ₄ (fotoFenton heterogéneo)	0.0115	0.0164
H	BiOBr (Fotocatálisis +H ₂ O ₂)	0.0192	0.0261
I	N-BiOBr (Fotocatálisis +H ₂ O ₂)	0.0194	0.0269
J	N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ 1.5% (fotoFenton heterogéneo)	0.0256	0.0315
K	N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ 1.0% (fotoFenton heterogéneo)	0.0317	0.0382
L	N-BiOBr-Fe ₃ O ₄ 0.5% (fotoFenton heterogéneo)	0.0406	0.0487

*Ausencia de H₂O₂

El efecto sinérgico puede apreciarse en varias combinaciones, por ejemplo, en el caso de BPA cuando el tratamiento global (L), presenta una velocidad mayor ($k_{ap} = 0.0406 \text{ min}^{-1}$) que la suma del tratamiento F ($k_{ap} = 0.0025 \text{ min}^{-1}$) y G ($k_{ap} = 0.0115 \text{ min}^{-1}$).

Adicionalmente, la eficiencia sinérgica fotocatalítica total (%ESFT) fue calculada con datos de la Tabla 14, en base a las Ecuación 21 (Talwar *et al.*, 2021):

Proceso global:

Proceso sinérgico: k_{ap} dual – (k_{ap} fotocatalisis + k_{ap} Fenton); sustituyendo en ESFT:

$$\%ESFT = 100 \frac{((k_{ap} \text{ dual} - (k_{ap} \text{ fotocatalisis} + k_{ap} \text{ Fenton}))}{k_{ap} \text{ dual}} \quad \text{Ec. 21}$$

Sustituyendo en las Ecuación 21:

Proceso global:

$$\begin{aligned}\%ESFT &= 100 \frac{((k_{ap} \text{ dual} - (k_{ap} \text{ fotocatal\u00edsis} + k_{ap} \text{ Fenton}))}{k_{ap} \text{ dual}} \\ \%ESFT \text{ BPA} &= 100 \frac{((0.0406 - (0.0011 + 0.0014))}{0.0406} = \mathbf{93.84\%} \\ \%ESFT \text{ EE2} &= 100 \frac{((0.0487 - (0.0023 + 0.0043))}{0.0487} = \mathbf{86.44\%}\end{aligned}$$

Se observ\u00f3 que para BPA alcanza un 93.84% y para EE2 un 86.44% con respecto al proceso dual, esto indica que el resto de la degradaci\u00f3n obtenida (6.16 y 13.56%) se le puede atribuir a otros procesos como la fot\u00f3lisis de H₂O₂, la adsorci\u00f3n y a la fracci\u00f3n de la radiaci\u00f3n UV presente en la radiaci\u00f3n solar simulada (An *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2022).

3.7 EVALUACI\u00d3N DE LA REUTILIZACI\u00d3N Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

La estabilidad del catalizador N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% en la degradaci\u00f3n de la mezcla de los DE fue evaluada durante cuatro ciclos consecutivos en las mejores condiciones de reacci\u00f3n (pH 3 y 60 mmol/L de H₂O₂) bajo radiaci\u00f3n solar simulada durante 180 min. En la Figura 23 se muestra la degradaci\u00f3n de la mezcla de BPA (Figura 23a) y EE2 (Figura 23b), respectivamente durante cuatro ciclos de re\u00faso del material; donde se puede observar que la velocidad de degradaci\u00f3n disminuy\u00f3 ligeramente en los \u00faltimos ciclos principalmente para BPA. Con respecto a la mineralizaci\u00f3n mostrada en la Figura 23c, se present\u00f3 una disminuci\u00f3n considerable en el cuarto ciclo de re\u00faso, llegando a un 24% al final de la reacci\u00f3n, que corresponde casi la mitad del primer ciclo, por lo que se considera que este material puede reutilizarse con resultados similares hasta tres ciclos de re\u00faso. Dicha reducci\u00f3n en la actividad de catalizador se le puede atribuir al envenenamiento del catalizador con los mismos contaminantes o subproductos de reacci\u00f3n adsorbidos en la superficie del catalizador

aun después de los lavados realizados entre cada ciclo. Para comprobar esto, se analizó el efluente y se caracterizó el material después de su uso, lavando con etanol absoluto (5 veces) y agua desionizada (5 veces).

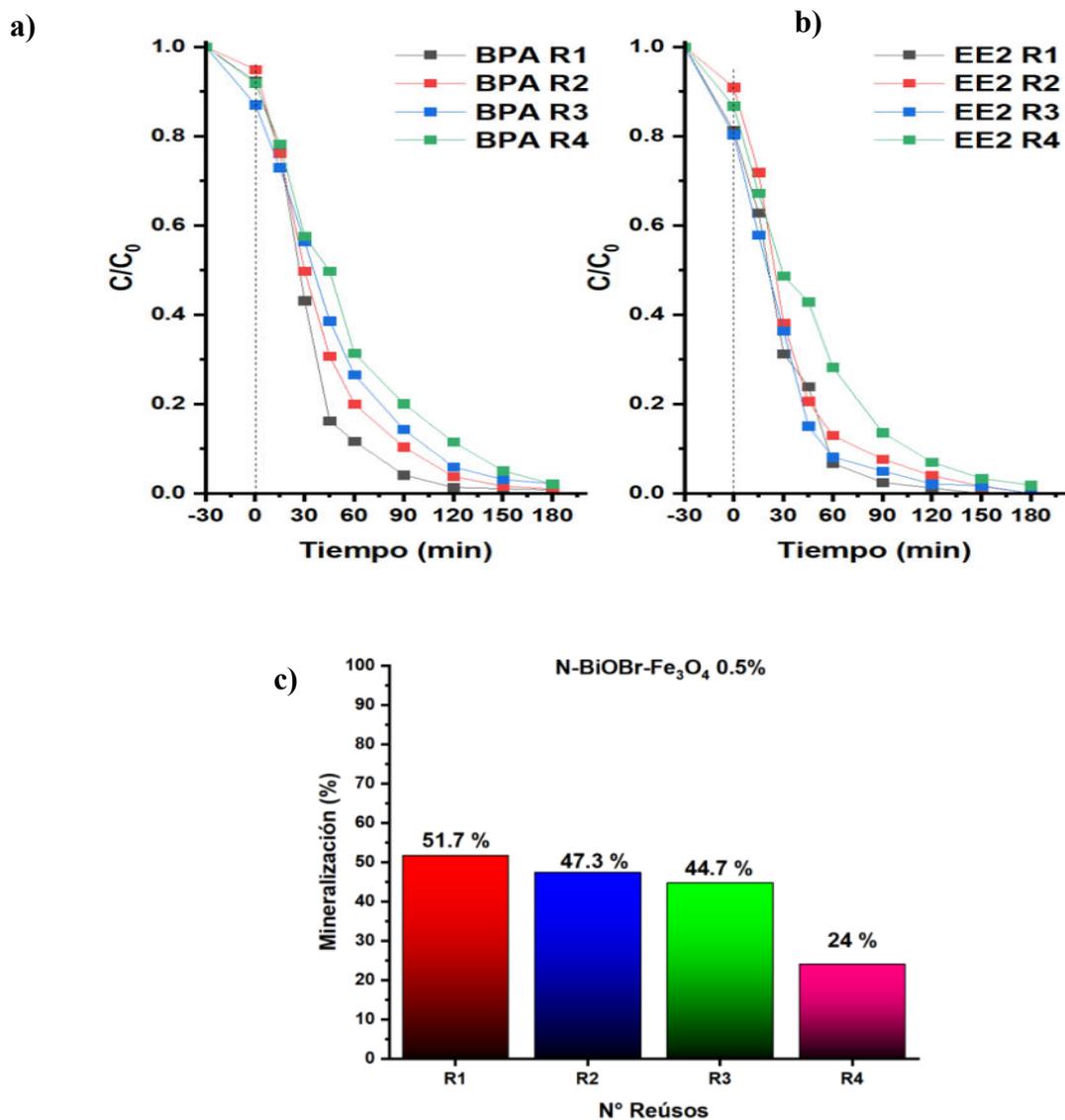


Figura 23. Pruebas de reúso de N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% a pH 3 y 60 mmol/L H₂O₂ a) pruebas de degradación para BPA y b) EE2 durante 4 ciclos, c) mineralización de la mezcla de contaminantes.

Para determinar si la disminución en la eficiencia del catalizador se debe a la lixiviación del hierro, se analizó el efluente final en cada ciclo mediante EAA; sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos, todos se encuentran por debajo del LDC= 0.156 ± 0.0013 mg/L de Fe. Si la lixiviación de hierro fuera total, se esperaría que fuera alrededor de 0.55 mg/L en la solución a lo largo de los ciclos de reutilización. En este trabajo, la reducción de la capacidad de mineralización después del 4 ciclo se le atribuye al bloqueo de los sitios activos del material por moléculas de bajo peso molecular como ácidos carboxílicos, sumando la pérdida de la señal de Bi elemental, que podría reducir la actividad del fotocatalizador (Shi *et al.*, 2021).

Adicionalmente, se analizó el material después de los reúsos mediante DRX y por FT-IR, demostrando que los compuestos no sufren modificaciones significativas en sus grupos funcionales; sin embargo, se presenta un ligero incremento de la intensidad de la señal correspondiente a la región de C-H (2900 cm^{-1}) correlacionando con el envenenamiento del catalizador con algunos subproductos de degradación.

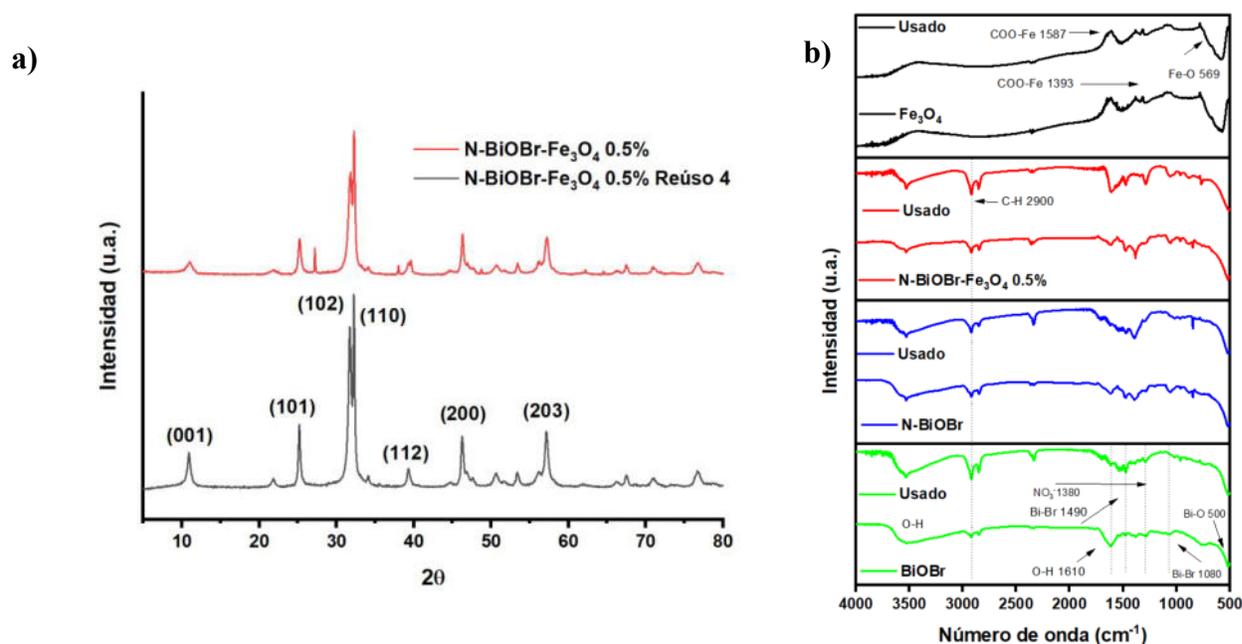


Figura 24. Análisis después de cuarto ciclo a) DRX, b) FT-IR.

La presencia de las señales a 1393 cm^{-1} y 1587 cm^{-1} son picos característicos del enlace COO-Fe, que pueden deberse a la reacción de grupos radicales de hidróxido en la superficie del Fe_3O_4 (Abutalib & Rajeh, 2020). Con respecto a DRX, se observa en la Figura 24b que en comparación con los patrones originales existe una modificación (disminución) en la intensidad de los planos (102) y (110), debido a la afectación de la cristalinidad del compuesto.

3.8 ESPECIES REACTIVAS

La Figura 25 representa los resultados de los experimentos de captura de especies reactivas. De acuerdo con los resultados, el radical O_2^{\bullet} mostró la mayor contribución en el proceso de degradación fotocatalítica de la mezcla, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas de Mott-Schottky, donde se define que el N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5% es un catalizador cuya BC (-0.67 eV) tiene potencial negativo superior al potencial necesario para reducir O_2 en O_2^{\bullet} (-0.0049 eV vs ENH). En este trabajo, se utilizó benzoquinona (BQ) para la inhibición de O_2^{\bullet} en la degradación de la mezcla de BPA y EE2, la inhibición de los HO^{\bullet} fue efectuada con el agente secuestrante tert-butanol (TB) y los h^+ con ácido fórmico (AF), estos últimos presentaron una contribución menor en comparación con los otros ROS. Se observó que la presencia de BQ redujo en gran medida la degradación alcanzando porcentajes del 21.98 y 29.79% de BPA y EE2 respectivamente en comparación con la prueba control que no contiene ningún secuestrante y que logra la degradación completa. En presencia de TB se redujo alrededor del 50% la concentración, relacionando el efecto de los radicales sobre la degradación de los disruptores endocrinos. Estos resultados sugieren que los radicales O_2^{\bullet} y HO^{\bullet} son las principales en la contribución en el proceso de degradación y mineralización fotocatalítico de la mezcla, concordando con los resultados de Mott-Schottky, donde se define que el N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5% posee la capacidad a partir de su BC de reducir el O_2 en O_2^{\bullet} . Sumado a al valor de BV inferior al potencial de oxidación de H_2O a HO^{\bullet} . A partir de los análisis de gráficos de Tauc (Eg), Mott-Schottky (BV y BC), así como las pruebas con inhibidores de especies reactivas, se propuso un mecanismo fotocatalítico del catalizador modificado con respecto al material base (BiOBr), en un diagrama de potencial vs ENH (Figura 26). El desplazamiento de la BV con respecto al BiOBr del N-BiOBr- Fe_3O_4 0.5% es de 0.57 eV reduciendo la capacidad de fotooxidación del H_2O presente en el medio para la generación de HO^{\bullet} , es decir que la generación de dicho radical recae

primordialmente en el proceso Fenton moderado por la presencia superficial de la magnetita sobre el catalizador y fotólisis de H_2O_2 , coincidiendo con las pruebas de secuestrantes de especies reactivas, donde tiene una participación secundaria pero significativa.

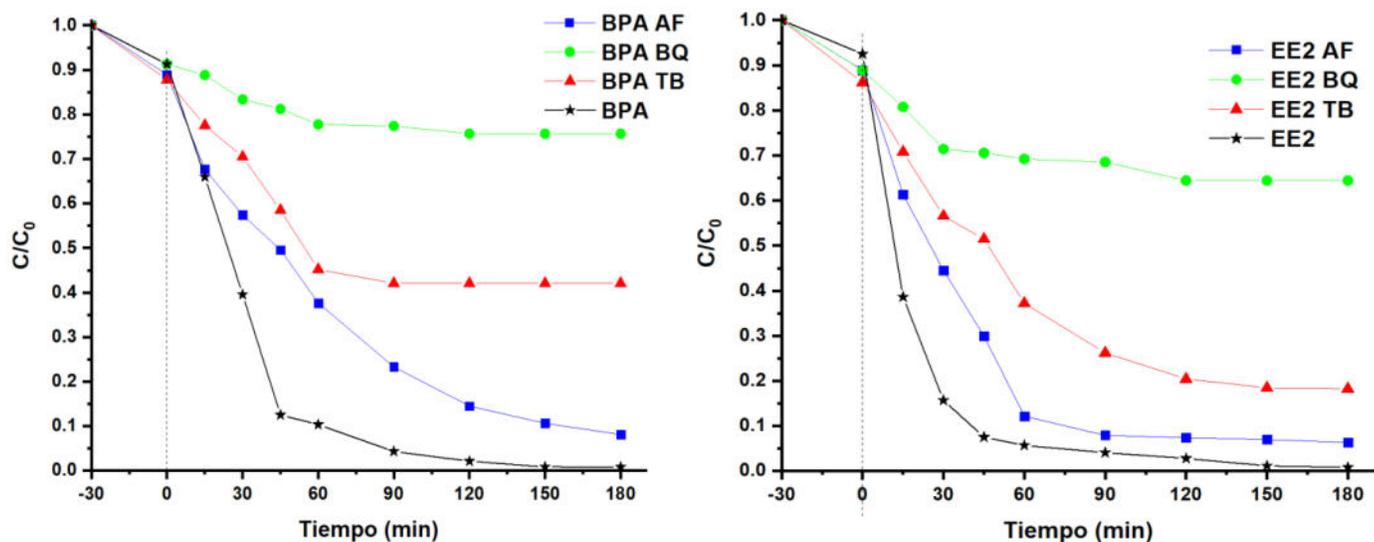


Figura 25. Pruebas de secuestradores de especies reactivas (ROS) en la degradación de a) BPA y b) EE2.

Para BiOBr se obtuvo la posición relativa de la BV= 2.78 eV, y para BC= -0.31 eV, similar a lo reportado por (Yang *et al.*, 2022) quienes reportaron BV= 2.49 eV y BC=-0.36 eV. Posteriormente, con la modificación con N y Fe_3O_4 (0.5%), se desplazaron los valores de BV (2.21 eV) y BC (-0.67 eV), lo que puede considerarse que estos desplazamientos son beneficiosos para la generación de las especies reactivas, como HO^\bullet y $O_2^{\bullet-}$ (Feng *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021; Yao *et al.*, 2020). A su vez, la presencia de las vacancias de oxígeno (VO) identificadas por XPS y EPR, pueden promover la adsorción del oxígeno disuelto en el agua para la generación de $O_2^{\bullet-}$ como lo reportan otros autores Kong *et al.*, (2021). Kőrösi *et al.*, (2019) reportaron que la adición de H_2O_2 sobre un material con VO (como los oxihaluros de bismuto) aumentaba la generación de HO^\bullet , aun así, la

especie dominante fue el $O_2^{\cdot-}$. Por otro lado, en N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%, los h^+ podrían reaccionar con el H₂O₂ adsorbido en la superficie del catalizador y propiciar la generación de una mayor cantidad de $O_2^{\cdot-}$, debido al valor de BV (2.21 eV) generando un aumento en la presencia del radical superóxido, para la eliminación de los disruptores endocrinos.

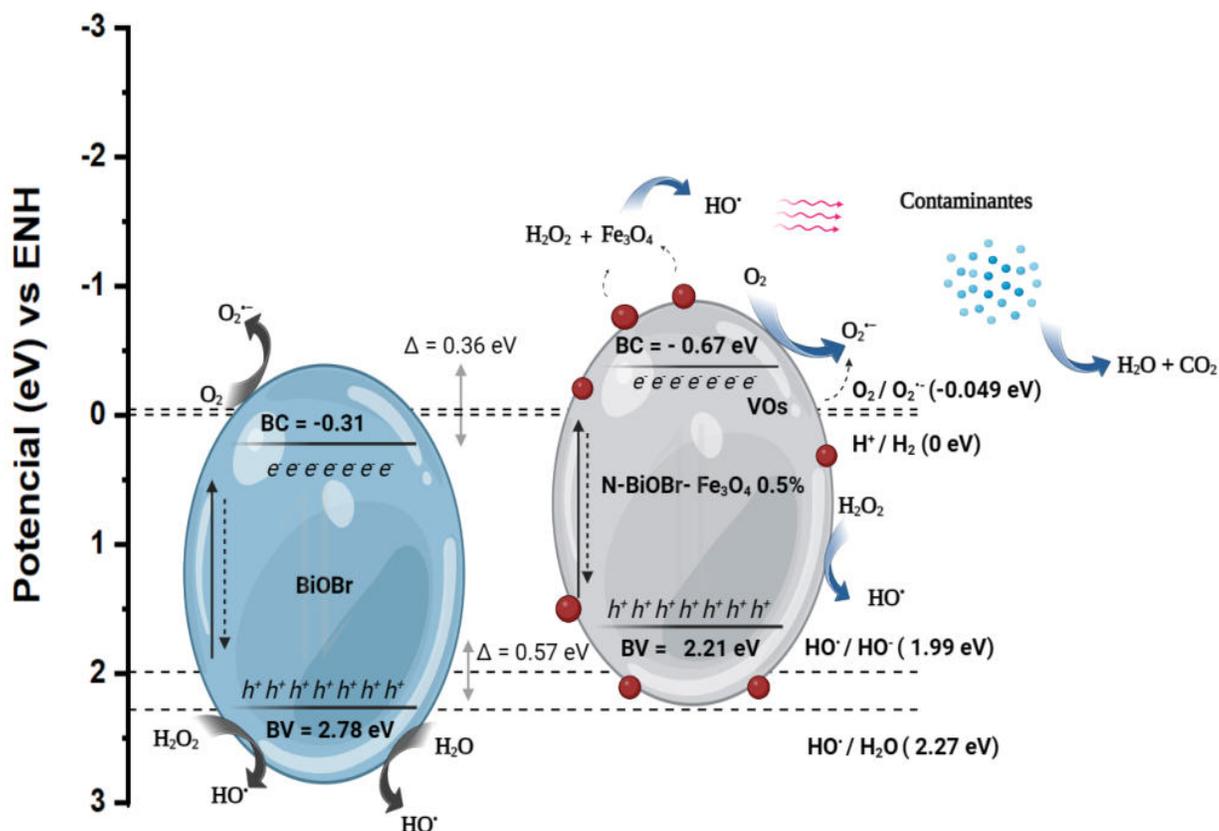


Figura 26. Esquema fotocatalítico de potencial (eV) vs ENH.

3.10 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRONICA (EPR)

Se utilizó la técnica de resonancia paramagnética electrónica para la detección de las especies reactivas involucradas sobre el proceso FFH en la degradación de los DE. A manera de distinción sobre cuál de las especies generadas bajo el proceso FFH, se involucraba de manera activa en la

degradación y posterior mineralización, se utilizó la modificación del medio con metanol anhídrido (Figura 27), responsable de cambiar la polaridad, brindando así una señal característica para el radical superóxido. Dicho comportamiento concuerda con lo mostrado en el análisis de especies reactivas, donde dicho radical tiende a ser el que influye en mayor medida sobre los contaminantes. Se podría considerar que, aunque la generación de otras especies reactivas durante el proceso es relevante para lograr una elevada degradación y mineralización, el radical superóxido tiene mayor afinidad e influencia sobre los DE (Ozawa & Nakanishi, 2022; Schneider *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2021; Wei *et al.*, 2019).

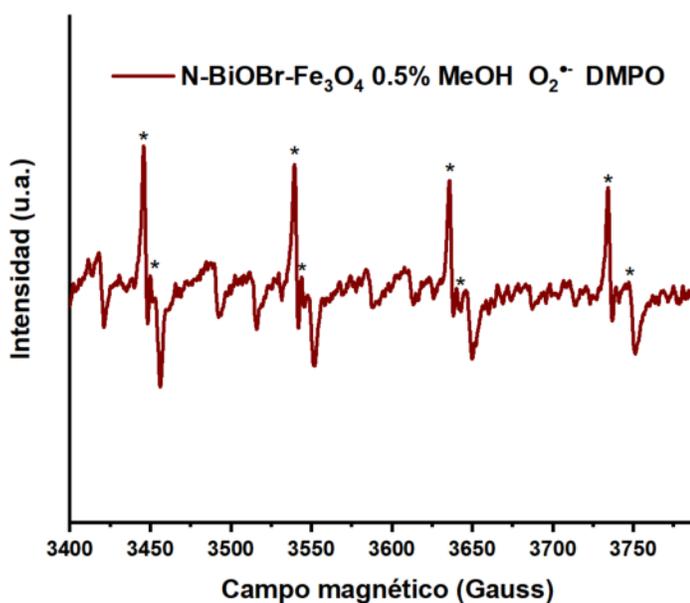


Figura 27. Espectro EPR para la identificación de $O_2^{\bullet-}$ en presencia de DMPO y MeOH durante la degradación (30 min) de BPA y EE2 con N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% a pH 3 y 60 mmol/L H₂O₂.

3.11 TOXICIDAD

La evaluación de la toxicidad de la mezcla al inicio y final de la reacción se llevó a cabo utilizando la bacteria *V. fischeri* como organismo modelo. La reacción se realizó con el catalizador de mayor actividad (N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%) bajo radiación solar simulada y las mejores condiciones de degradación (pH 3 y 60 mmol/L de H₂O₂). La Figura 28 muestra la inhibición de bioluminiscencia (IB%) la cual se relaciona con la toxicidad propia de la mezcla de los DE y se modifica conforme avanza la reacción. Se ha reportado que un valor de IB 50% o mayor se considera como alta toxicidad, 20% ≤ IB ≤ 50%, toxicidad moderada y IB ≤ 20%, como toxicidad baja (Benjedim, 2022; Frontistis

et al., 2011; Shi *et al.*, 2015). En dicha figura se observa que al inicio de la reacción (t_0) de la mezcla de DE presenta toxicidad alta, con un 100% IB, sin embargo, disminuye considerablemente a los 90 min llegando hasta una toxicidad moderada, con un 51% IB y al final de la reacción (180 min) se alcanza una toxicidad considerada baja (11% IB), lo cual coincide con la degradación casi completa de la mezcla de DE y una mineralización superior del 50%. El incremento en el %IB durante los primeros 60 min de reacción sugiere la formación de subproductos más tóxicos que las moléculas iniciales; sin embargo, con el avance del tratamiento, estos mismos compuestos se degradan reduciendo la toxicidad del efluente en tiempo final de reacción de 180 min. Considerando el grado de mineralización al término del tratamiento, la degradación completa de los DE y la reducción de toxicidad, sugiere la presencia de algunos ácidos carboxílicos y moléculas de bajo peso molecular en el efluente final para BPA y EE2 que han sido identificados en otros estudios como ácido fórmico, ácido oxálico, (E)-5-hidroxi-3-oxopent-4-enal, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido maleico, 1,5-hexadieno-3-ol, 1-(4-metil fenil) etenona y ácido hidroxipropiónico (Cheng *et al.*, 2020; Guo *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2023), cuya identificación y determinación de su grado de toxicidad se encuentra fuera de los objetivos planteados en este estudio.

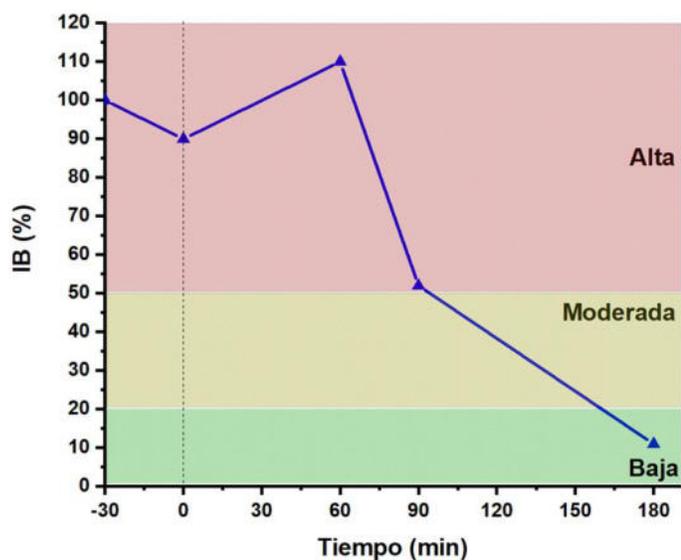


Figura 28. Evaluación de la toxicidad de la mezcla de DE al inicio y al final del tratamiento fotocatalítico.

CONCLUSIONES

La modificación de BiOBr con N y Fe₃O₄ fue posible mediante el método asistido por microondas, obteniendo partículas de forma esférica tipo flor con tamaño de 3.2 a 4.8 μm.

La incorporación de N y Fe₃O₄ en BiOBr redujo la energía de banda prohibida de 3.10 a 2.79 eV, favoreciendo la activación bajo luz visible, además de reducir la recombinación de los pares e^-/h^+ y generar vacancias de oxígeno.

La magnetita se encuentra en forma de esferas en la superficie de N-BiOBr, redujo el valor de Eg y permitió llevar a cabo la reacción Fenton, mientras que la incorporación de N intersticial y sustitucional establecida a partir de los análisis DRX y XPS, mejora la actividad fotocatalítica

Utilizando N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% a pH 3 y 60 mmol/L de H₂O₂ se logró la degradación completa de la mezcla de BPA y EE2 por foto-Fenton heterogéneo en 180 min, además de 52.9% de mineralización y reducción de toxicidad (11% en referencia a *V. fischeri*). Esto se atribuye a un proceso sinérgico entre la fotocatalisis heterogénea y el proceso Fenton, cumpliendo de esta manera la hipótesis planteada.

La principal especie oxidante que participa en la degradación de los contaminantes es el radical O₂^{•-}, lo cual es consistente con los análisis de Mott-Schottky y EPR. La segunda especie es el radical HO[•] generado por el proceso Fenton por la reacción de Fe₃O₄ y H₂O₂, además de la oxidación de H₂O₂ de acuerdo con el valor de BV.

Con el tratamiento foto-Fenton heterogéneo usando N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% y con 60 mmol/L de H₂O₂ es posible degradar más del 95% de ambos DE en el rango de pH de 3.0 a 6.0, lo cual indica que este tratamiento es viable en condiciones cercanas a la neutralidad.

El N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% mantiene su capacidad de degradar los contaminantes después de 4 ciclos; sin embargo, decrece progresivamente su capacidad de mineralizar debido a la inactivación del material por adsorción de subproductos.

REFERENCIAS

- Abrile, M. G., Ciucio, M. M., Demarchi, L. M., Bono, V. M., Fiasconaro, M. L., & Lovato, M. E. (2021). Degradation and mineralization of the emerging pharmaceutical pollutant sildenafil by ozone and UV radiation using response surface methodology. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), 23868–23886. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11717-9>
- Abutalib, M. M., & Rajeh, A. (2020). Influence of Fe₃O₄ nanoparticles on the optical, magnetic and electrical properties of PMMA/PEO composites: Combined FT-IR/DFT for electrochemical applications. *Journal of Organometallic Chemistry*, 920. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2020.121348>
- Ahmed, S. F., Mofijur, M., Nuzhat, S., Chowdhury, A. T., Rafa, N., Uddin, M. A., Inayat, A., Mahlia, T. M. I., Ong, H. C., Chia, W. Y., & Show, P. L. (2021). Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125912>
- Alves da Silva, A. P., De Oliveira, C. D. L., Siqueira Quirino, A. M., Da Silva, F. D. M., Aquino Saraiva, R. de, & Silva-Cavalcanti, J. S. (2018). Endocrine Disruptors in Aquatic Environment: Effects and Consequences on the Biodiversity of Fish and Amphibian Species. *Aquatic Science and Technology*, 6(1), 35. <https://doi.org/10.5296/ast.v6i1.12565>
- Amini, N., Maleki, A., Rezaee, R., Mohammadi, E., Safari, M., Shahmoradi, B., & Daraie, H. (2021). The development of a new electrochemical sensor based on Cu₂O@C core-shell and polyalizarin/naftion polymers for determination of bisphenol A at two area potentials. *Surfaces and Interfaces*, 23. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100917>
- An, W., Wang, H., Yang, T., Xu, J., Wang, Y., Liu, D., Hu, J., Cui, W., & Liang, Y. (2023a). Enriched photocatalysis-Fenton synergistic degradation of organic pollutants and coking wastewater via surface oxygen vacancies over Fe-BiOBr composites. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138653. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138653>
- An, W., Wang, H., Yang, T., Xu, J., Wang, Y., Liu, D., Hu, J., Cui, W., & Liang, Y. (2023b). Enriched photocatalysis-Fenton synergistic degradation of organic pollutants and coking wastewater via surface oxygen vacancies over Fe-BiOBr composites. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138653. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138653>

- Andersson, N., Arena, M., Auteri, D., Barmaz, S., Grignard, E., Kienzler, A., Lepper, P., Lostia, A. M., Munn, S., Parra Morte, J. M., Pellizzato, F., Tarazona, J., Terron, A., & Van der Linden, S. (2018). Guidance for the identification of endocrine disruptors in the context of Regulations (EU) No 528/2012 and (EC) No 1107/2009. *EFSA Journal*, *16*(6). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5311>
- Anjali, R., & Shanthakumar, S. (2019). Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 246, pp. 51–62). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.090>
- Arguello-Pérez, M. Á., Ramírez-Ayala, E., Mendoza-Pérez, J. A., Monroy-Mendieta, M. M., Vázquez-Guevara, M., Lezama-Cervantes, C., Godínez-Domínguez, E., Silva-Bátiz, F. de A., & Tintos-Gómez, A. (2020). Determination of the bioaccumulative potential risk of emerging contaminants in fish muscle as an environmental quality indicator in coastal lagoons of the central Mexican Pacific. *Water (Switzerland)*, *12*(10). <https://doi.org/10.3390/w12102721>
- Arumugam, M., & Choi, M. Y. (2020). Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *81*, 237–268. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.013>
- Arzate, S., Pfister, S., Oberschelp, C., & Sánchez-Pérez, J. A. (2019a). Environmental impacts of an advanced oxidation process as tertiary treatment in a wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, *694*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.378>
- Arzate, S., Pfister, S., Oberschelp, C., & Sánchez-Pérez, J. A. (2019b). Environmental impacts of an advanced oxidation process as tertiary treatment in a wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, *694*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.378>
- Babu, D. S., Srivastava, V., Nidheesh, P. V., & Kumar, M. S. (2019). Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. In *Science of the Total Environment* (Vol. 696). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>
- Balaji, R., Maheshwaran, S., Chen, S.-M., Chandrasekar, N., Ethiraj, S., Samuel, M. S., & Renganathan, V. (2021). High-performance catalytic strips assembled with BiOBr Nano-rose architectures for electrochemical and SERS detection of theophylline. *Chemical Engineering Journal*, *425*, 130616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130616>
- Bansal, P., & Verma, A. (2017). Synergistic effect of dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the degradation of Cephalexin using TiO₂ immobilized novel clay beads with

- waste fly ash/foundry sand. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 342, 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.010>
- Benjedim, S. (2022). *Preparation of activated carbons by chemical activation of argan seed shell waste. Application for the removal of Paracetamol and Amoxicillin from aqueous solutions*. Universidad de Granada. <https://hdl.handle.net/10481/77148>
- Benvenega, S., Elia, G., Ragusa, F., Paparo, S. R., Sturniolo, M. M., Ferrari, S. M., Antonelli, A., & Fallahi, P. (2020). Endocrine disruptors and thyroid autoimmunity. In *Best Practice and Research: Clinical Endocrinology and Metabolism* (Vol. 34, Issue 1). Bailliere Tindall Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.beem.2020.101377>
- Betancourt-Buitrago, L. A., Ossa-Echeverry, O. E., Rodriguez-Vallejo, J. C., Barraza, J. M., Marriaga, N., & Machuca-Martínez, F. (2019). Anoxic photocatalytic treatment of synthetic mining wastewater using TiO₂ and scavengers for complexed cyanide recovery. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 18(4), 853–862. <https://doi.org/10.1039/c8pp00281a>
- Bhatt, S., Malik, A., Soni, A., Moses Abraham, B., Sen, A., & Jain, S. L. (2023). Photocatalytic reductive carboxylation of terminal alkynes with CO₂ using heterostructured ZIF-7/BiOBr under visible-light illumination. *Journal of CO₂ Utilization*, 67, 102334. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102334>
- Bilgi, A., Abalı, R., Bilgi, P. T., Şahin, M., Tunçdemir, M., & Boran, A. B. (2019). The apoptotic effects of bisphenol A exposure on the rat ovary: an experimental study. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(10), 10198–10203. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04487-6>
- Bilgic, A. (2022). Fabrication of monoBODIPY-functionalized Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation and the detection and removal of Cu(II) ions in aqueous solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 899, 163360. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163360>
- Cao, J., Li, J., Chu, W., & Cen, W. (2020). Facile synthesis of Mn-doped BiOCl for metronidazole photodegradation: Optimization, degradation pathway, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 400. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125813>
- Cargnelutti, F., Di Nisio, A., Pallotti, F., Sabovic, I., Spaziani, M., Tarsitano, M. G., Paoli, D., & Foresta, C. (2021). Effects of endocrine disruptors on fetal testis development, male puberty, and transition age. In *Endocrine* (Vol. 72, Issue 2, pp. 358–374). Springer. <https://doi.org/10.1007/s12020-020-02436-9>

- Chang, C., Zhu, L., Fu, Y., & Chu, X. (2013). Highly active Bi/BiOI composite synthesized by one-step reaction and its capacity to degrade bisphenol A under simulated solar light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 233, 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.048>
- Chen, J., Yang, Q., Zhong, J., Li, J., & Burda, C. (2021). Microwave-assisted preparation of flower-like C60/BiOBr with significantly enhanced visible-light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 540, 148340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148340>
- Chen, J., zhang, Y., Li, X., Wang, Y., Ma, C., & Guo, M. (2023). Ultrathin NCDs/BiOBr with oxygen vacancies for efficient photocatalytic degradation of tetracyclines: Revealing the triple role of NCDs in the synthesis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 676, 132276. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132276>
- Chen, X., Yao, L., He, J., Li, J., Xu, S., Li, N., Zhu, Y., Chen, X., & Zhu, R. (2023). Enhanced degradation of tetracycline under natural sunlight through the synergistic effect of Ag₃PO₄/MIL-101(Fe) photocatalysis and Fenton catalysis: Mechanism, pathway, and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 449, 131024. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131024>
- Chen, X., Zhang, X., Li, Y. H., Qi, M. Y., Li, J. Y., Tang, Z. R., Zhou, Z., & Xu, Y. J. (2021). Transition metal doping BiOBr nanosheets with oxygen vacancy and exposed {102} facets for visible light nitrogen fixation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119516>
- Cheng, F., Zhou, P., Huo, X., Liu, Y., Liu, Y., & Zhang, Y. (2020). Enhancement of bisphenol A degradation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycle in graphene oxide modified Fe(III)/peroxymonosulfate system under visible light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 580, 540–549. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.029>
- Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., & Gao, B. (2021). Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. In *Environmental Pollution* (Vol. 273). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448>
- Cruz-López, A., Alberto Dávila-Pórcel, R., de León-Gómez, H., Manuel Rodríguez-Martínez, J., Suárez-Vázquez, S. I., Cardona-Benavides, A., Javier Castro-Larragoitia, G., Boreselli, L., de Lourdes Villalba, M., Pinales-Munguía, A., Silva-Hidalgo, H., de la Garza, R., & del Socorro Espino-Valdes, M. (n.d.). *Exploratory study on the presence of bisphenol A and bis(2-ethylhexyl) phthalate in the Santa Catarina River in Monterrey, N.L., Mexico*. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08446-4>

- Dawn, R., Zzaman, M., Faizal, F., Kiran, C., Kumari, A., Shahid, R., Panatarani, C., Joni, I. M., Verma, V. K., Sahoo, S. K., Amemiya, K., & Singh, V. R. (2022). Origin of Magnetization in Silica-coated Fe₃O₄ Nanoparticles Revealed by Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism. *Brazilian Journal of Physics*, 52(3), 99. <https://doi.org/10.1007/s13538-022-01102-x>
- Dos Santos, A. J., Fajardo, A. S., Kronka, M. S., Garcia-Segura, S., & Lanza, M. R. V. (2021). Effect of electrochemically-driven technologies on the treatment of endocrine disruptors in synthetic and real urban wastewater. *Electrochimica Acta*, 376. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138034>
- ECCC, Environment and Climate Change Canada. Canadian Environmental Protection Act , 1999 Federal Environmental Quality Guidelines Bisphenol A Environment and Climate Change Canada, Fed. Environ. Qual. Guidel. Bisphenol A. (2018) 12.
- ECHA and EFSA, Guidance for the identification of endocrine disruptors in the context of Regulations (EU) No 528/2012 and (EC) No 1107/2009, (Pre- Publication Version; June 2018). 16 (2018) 1–135. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5311>.
- Esania, Z., Younesi, H., Nowrouzi, M., & Karimi-Maleh, H. (2022). Characterization and assessment of the photocatalytic activity of ZnO-Fe₃O₄/TiO₂ nanocomposite based on MIL-125(Ti) synthesized by mixed solvo-hydrothermal and sol-gel methods. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102750. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102750>
- Eshghi, M., & Allahyari, S. (2023). Construction of a magnetic BiOBr-rGO-ZnFe₂O₄ heterojunction photocatalyst for refinery wastewater treatment under simulated solar light. *Solar Energy*, 264, 112062. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.112062>
- Fan, G., Hu, K., Li, X., Xia, M., Chen, Z., Chen, S., Luo, J., Zou, J., Hong, Z., & Xu, K. (2023). Highly efficient S-scheme AgBr/BiOBr with visible light photocatalytic performance for carbamazepine degradation: Mechanism insight and toxicity assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110918. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110918>
- Feng, D., He, J., Zheng, L., Jiang, W., Zhang, C., Li, L., Song, J., & Yao, W. (2021). Enhanced catalytic performance with Fe@ α -Fe₂O₃ thin nanosheets by synergistic effect of photocatalysis and Fenton-like process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 150, 109886. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109886>
- Feng, Y., Zhang, Z., Zhao, K., Lin, S., Li, H., & Gao, X. (2021). Photocatalytic nitrogen fixation: Oxygen vacancy modified novel micro-nanosheet structure Bi₂O₂CO₃ with band

- gap engineering. *Journal of Colloid and Interface Science*, 583, 499–509. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.089>
- Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N. P., Hapeshi, E., Venieri, D., Fatta-Kassinos, D., & Mantzavinos, D. (2011). Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. *Chemical Engineering Journal*, 178, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.041>
- Fu, S., Li, G., Wen, X., Fan, C., Liu, J., Zhang, X., & Li, R. (2020). Effect of calcination temperature on microstructure and photocatalytic activity of BiOX (X=Cl, Br). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30(3), 765–773. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65252-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65252-9)
- Fu, X., Tao, J., He, Z., Gao, Y., Xia, Y., & Zhao, Z. (2023). Synergy of Z-scheme heterostructure with interfacial S–O bonding in In₂S₃/BiOBr for efficient tetracycline hydrochloride degradation and Cr(VI) reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 936, 168202. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168202>
- Gao, K., Hou, L., An, X., Huang, D., & Yang, Y. (2023). BiOBr/MXene/gC₃N₄ Z-scheme heterostructure photocatalysts mediated by oxygen vacancies and MXene quantum dots for tetracycline degradation: Process, mechanism and toxicity analysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 323, 122150. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122150>
- Gao, S., Guo, C., Hou, S., Wan, L., Wang, Q., Lv, J., Zhang, Y., Gao, J., Meng, W., & Xu, J. (2017). Photocatalytic removal of tetrabromobisphenol A by magnetically separable flower-like BiOBr/BiOI/Fe₃O₄ hybrid nanocomposites under visible-light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 331, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.030>
- Gao, Z., Yao, B., Yang, F., Xu, T., & He, Y. (2020). Preparation of BiOBr-Bi heterojunction composites with enhanced photocatalytic properties on BiOBr surface by in-situ reduction. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 108, 104882. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104882>
- Giannakis, S., Samoili, S., & Rodríguez-Chueca, J. (2021). A meta-analysis of the scientific literature on (photo)Fenton and persulfate advanced oxidation processes: Where do we stand and where are we heading to? In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 29). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100456>
- Gonsioroski, A., Mourikes, V. E., & Flaws, J. A. (2020). Endocrine disruptors in water and their effects on the reproductive system. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 21, Issue 6). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ijms21061929>

- González-Casanova, J. E., Pertuz-Cruz, S. L., Caicedo-Ortega, N. H., & Rojas-Gomez, D. M. (2020). Adipogenesis Regulation and Endocrine Disruptors: Emerging Insights in Obesity. In *BioMed Research International* (Vol. 2020). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2020/7453786>
- Gorji, N. E., O'Connor, R., & Brabazon, D. (2019). XPS, XRD, and SEM characterization of the virgin and recycled metallic powders for 3D printing applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 591(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/591/1/012016>
- Griffin, M., Karasik, R., & Takeaways, K. (2022). *Policy Brief Plastic Pollution Policy Country Profile: Mexico*.
- Guo, J., Shen, T., Liang, J., He, S., Jing, Y., Chu, Y., & Cen, W. (2022). Study on the effective removal of NO by light-driven N-BiOCl. *Fuel*, 329, 125422. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125422>
- Guo, Y., Shi, W., Zhu, Y., Xu, Y., & Cui, F. (2020). Enhanced photoactivity and oxidizing ability simultaneously via internal electric field and valence band position by crystal structure of bismuth oxyiodide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118262>
- He, Y., Chen, X., Wu, Z., Xue, Q., & Tian, F. (2023). In situ fabrication of N-doped Ti₃C₂Tx-MXene-modified BiOBr Schottky heterojunction with high photoelectron separation efficiency for enhanced photocatalytic ammonia synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 969, 172470. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172470>
- Hernández-Abreu, A. B., Álvarez-Torrellas, S., Águeda, V. I., Larriba, M., Delgado, J. A., Calvo, P. A., & García, J. (2020). Enhanced removal of the endocrine disruptor compound Bisphenol A by adsorption onto green-carbon materials. Effect of real effluents on the adsorption process. *Journal of Environmental Management*, 266. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110604>
- Hou, C., Yang, W., Kimura, H., Xie, X., Zhang, X., Sun, X., Yu, Z., Yang, X., Zhang, Y., Wang, B., Xu, B. Bin, Sridhar, D., Algadi, H., Guo, Z., & Du, W. (2023). Boosted lithium storage performance by local build-in electric field derived by oxygen vacancies in 3D holey N-doped carbon structure decorated with molybdenum dioxide. *Journal of Materials Science & Technology*, 142, 185–195. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.10.007>
- Huang, B., Sun, W., Li, X., Liu, J., Li, Q., Wang, R., & Pan, X. (2015). Effects and bioaccumulation of 17β-estradiol and 17α-ethynylestradiol following long-term exposure in crucian carp. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.11.004>

- Huang, G., Li, Z., Liu, K., Tang, X., Huang, J., & Zhang, G. (2020). Bismuth MOF-derived BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Catalysis Science and Technology*, 10(14), 4645–4654. <https://doi.org/10.1039/d0cy00019a>
- Huang, M., Li, J., Su, W., Huang, X., Li, B., Fan, M., Dong, L., & He, H. (2020). Oriented construction of S-doped, exposed {001} facet BiOBr nanosheets with abundant oxygen vacancies and promoted visible-light-driven photocatalytic performance. *Cryst Eng Comm*, 22(44), 7684–7692. <https://doi.org/10.1039/d0ce01187h>
- Huang, X., Xiao, J., Yi, Q., Li, D., Liu, C., & Liu, Y. (2022). Construction of core-shell Fe₃O₄@GO-CoPc photo-Fenton catalyst for superior removal of tetracycline: The role of GO in promotion of H₂O₂ to •OH conversion. *Journal of Environmental Management*, 308, 114613. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114613>
- Jamila, G. S., Sajjad, S., Leghari, S. A. K., & Long, M. (2020). Nitrogen doped carbon quantum dots and GO modified WO₃ nanosheets combination as an effective visible photo catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 382. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121087>
- Janani, B., Syed, A., Thomas, A. M., Al-Rashed, S., Elgorban, A. M., Raju, L. L., & Khan, S. S. (2021). A simple approach for the synthesis of bi-functional p-n type ZnO@CuFe₂O₄ heterojunction nanocomposite for photocatalytic and antimicrobial application. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 130. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114664>
- Jia, H., Li, Y., Mao, Y., Yu, D., He, W., & Zheng, Z. (2020). Room temperature synthesis of BiOBr_{1-x}I_x thin films with tunable structure and conductivity type for enhanced photoelectric performance. *RSC Advances*, 10(68), 41755–41763. <https://doi.org/10.1039/d0ra08211b>
- Jia, T., Wu, J., Ji, Z., Peng, C., Liu, Q., Shi, M., Zhu, J., Wang, H., Liu, D., & Zhou, M. (2021). Surface defect engineering of Fe-doped Bi₇O₉I₃ microflowers for ameliorating charge-carrier separation and molecular oxygen activation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 284. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119727>
- Jiang, J., Gao, J., Li, T., Chen, Y., Wu, Q., Xie, T., Lin, Y., & Dong, S. (2019). Visible-light-driven photo-Fenton reaction with α -Fe₂O₃/BiOI at near neutral pH: Boosted photogenerated charge separation, optimum operating parameters and mechanism insight. *Journal of Colloid and Interface Science*, 554, 531–543. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.038>

- Jiang, T., Jin, J., Hou, J., Tahir, M., & Idrees, F. (2019). Bi₄O₅I₂/nitrogen-doped hierarchical carbon (NHC) composites with tremella-like structure for high photocatalytic performance. *Chemosphere*, 229, 426–433. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.043>
- Jin, Y., Li, F., Li, T., Xing, X., Fan, W., Zhang, L., & Hu, C. (2022). Enhanced internal electric field in S-doped BiOBr for intercalation, adsorption and degradation of ciprofloxacin by photoinitiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 302, 120824. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120824>
- Kaushik, J., Twinkle, Tisha, Nisha, Baig, A., Sonal, Dubey, P., & Sonkar, S. K. (2023). Photoactive Fe₃O₄@Fe₂O₃ Synthesized from Industrial Iron Oxide Dust for Fenton-Free Degradation of Multiple Organic Dyes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(27), 10487–10497. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01098>
- Klaic, M., & Jirsa, F. (2022). 17 α -Ethinylestradiol (EE2): concentrations in the environment and methods for wastewater treatment - an update. In *RSC Advances* (Vol. 12, Issue 20, pp. 12794–12805). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d2ra00915c>
- Kong, L., Fang, G., Fang, Z., Zou, Y., Zhu, F., Zhou, D., & Zhan, J. (2021). Peroxymonosulfate activation by localized electrons of ZnO oxygen vacancies for contaminant degradation. *Chemical Engineering Journal*, 416. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128996>
- Kőrösi, L., Bognár, B., Boudérias, S., Castelli, A., Scarpellini, A., Pasquale, L., & Prato, M. (2019). Highly-efficient photocatalytic generation of superoxide radicals by phase-pure rutile TiO₂ nanoparticles for azo dye removal. *Applied Surface Science*, 493, 719–728. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.259>
- Kowalska, K., Maniakova, G., Carotenuto, M., Sacco, O., Vaiano, V., Lofrano, G., & Rizzo, L. (2020). Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes. *Chemosphere*, 238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124665>
- Li, J., Ding, Y., Chen, K., Li, Z., Yang, H., Yue, S., Tang, Y., & Wang, Q. (2022). δ -FeOOH coupled BiOBr_{0.5}I_{0.5} for efficient photocatalysis-Fenton synergistic degradation of organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, 903, 163795. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163795>
- Li, S., Ma, Q., Chen, L., Yang, Z., Aqeel Kamran, M., & Chen, B. (2022). Hydrochar-mediated photocatalyst Fe₃O₄/BiOBr@HC for highly efficient carbamazepine degradation under visible LED light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 433, 134492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134492>

- Li, Y., Liu, Y., Mu, H., Liu, R., Hao, Y., Wang, X., Hildebrandt, D., Liu, X., & Li, F. (2021). The simultaneous adsorption, activation and in situ reduction of carbon dioxide over Au-loading BiOCl with rich oxygen vacancies. *Nanoscale*, *13*(4), 2585–2592. <https://doi.org/10.1039/D0NR08314C>
- Li, Z., Lan, D., Li, Z., Sun, J., Chen, S., Yang, J., Wei, J., Yu, Z., Wang, S., & Hou, Y. (2022). Step-doped disulfide vacancies and functional groups synergistically enhance photocatalytic activity of S-scheme Cu₃SnS₄/L-BiOBr towards ciprofloxacin degradation. *Chemosphere*, *301*, 134684. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134684>
- Liu, J., Shi, J., & Deng, H. (2023). Current status of research on BiOX-based heterojunction photocatalytic systems: Synthesis methods, photocatalytic applications and prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(5), 110311. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110311>
- Lojo-López, M., Andrades, J. A., Egea-Corbacho, A., Coello, M. D., & Quiroga, J. M. (2021). Degradation of simazine by photolysis of hydrogen peroxide Fenton and photo-Fenton under darkness, sunlight and UV light. *Journal of Water Process Engineering*, *42*. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102115>
- López-Velázquez, K., Guzmán-Mar, J. L., Hernández-Ramírez, A., González-Juárez, E., & Villanueva-Rodríguez, M. (2021). Synthesis of Fe–BiOBr–N by microwave-assisted solvothermal method: Characterization and evaluation of its photocatalytic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *123*. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105499>
- López-Velázquez, K., Guzmán-Mar, J. L., Montalvo-Herrera, T. J., Mendiola-Alvarez, S. Y., & Villanueva-Rodríguez, M. (2021). Efficient photocatalytic removal of four endocrine-disrupting compounds using N-doped BiOBr catalyst under UV-Vis radiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106185>
- Ma, H., Wang, X., Tan, T., Zhou, X., Dong, F., & Sun, Y. (2022). Stabilize the oxygen vacancies in Bi₂SiO₅ for durable photocatalysis via altering local electronic structure with phosphate dopant. *Applied Catalysis B: Environmental*, *319*, 121911. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121911>
- Ma, R., Zhang, S., Liu, X., Sun, M., Cao, J., Wang, J., Wang, S., Wen, T., & Wang, X. (2022). Oxygen defects-induced charge transfer in Bi₇O₉I₃ for enhancing oxygen activation and visible-light degradation of BPA. *Chemosphere*, *286*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131783>

- Ma, T., Long, H., Shi, Z., Lang, Z., Zhao, M., Zhang, S., & Lei, C. (2023). Efficient photocatalytic degradation of TC under visible light with three-dimensional flower shaped N doped BiOBr/CuBi₂O₄. *Optical Materials*, 143, 114175. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114175>
- Matich, E. K., Chavez Soria, N. G., Aga, D. S., & Atilla-Gokcumen, G. E. (2019). Applications of metabolomics in assessing ecological effects of emerging contaminants and pollutants on plants. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 373, pp. 527–535). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.084>
- Maynard, I. F. N., Cavalcanti, E. B., da Silva, L. L., Martins, E. A. J., Pires, M. A. F., de Barros, M. L., Cardoso, E., & Marques, M. N. (2019). Assessing the presence of endocrine disruptors and markers of anthropogenic activity in a water supply system in northeastern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 54(9), 891–898. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1606574>
- MECCS, British Columbia Working Water Quality Guidelines: Aquatic Life , Wildlife & Agriculture. Ministry of Environment and Climate Change Strategy., 2020. https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/water-quality-guidelines/bc_env_working_water_quality_guidelines.pdf.
- MECCS, Ministry of Environment & Climate Change Strategy. Water Protection & Sustainability Branch. British Columbia Approved Water Quality Guidelines: Aquatic Life, Wildlife & Agriculture, Summary Report, 2019.
- Meng, L., Qu, Y., & Jing, L. (2021a). Recent advances in BiOBr-based photocatalysts for environmental remediation. *Chinese Chemical Letters*, 32(11), 3265–3276. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.03.083>
- Meng, L., Qu, Y., & Jing, L. (2021b). Recent advances in BiOBr-based photocatalysts for environmental remediation. *Chinese Chemical Letters*, 32(11), 3265–3276. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.03.083>
- Mo, N., Zhang, M., Wang, R., Xia, S., Meng, F., Qian, Y., & Li, M. (2019). Effects of α -ethinyl estradiol (EE2) and diethylhexyl phthalate (DEHP) on growth performance, antioxidant status and immune response of juvenile yellow catfish *Pelteobagrus fulvidraco*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology*, 226. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2019.108615>
- Mousavi, M., Habibi-Yangjeh, A., Seifzadeh, D., Nakata, K., & Vadivel, S. (2019). Exceptional photocatalytic activity for g-C₃N₄ activated by H₂O₂ and integrated with Bi₂S₃ and Fe₃O₄

- nanoparticles for removal of organic and inorganic pollutants. In *Advanced Powder Technology* (Vol. 30, Issue 3, pp. 524–537). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.12.003>
- Mustieles, V., D’Cruz, S. C., Couderq, S., Rodríguez-Carrillo, A., Fini, J. B., Hofer, T., Steffensen, I. L., Dirven, H., Barouki, R., Olea, N., Fernández, M. F., & David, A. (2020). Bisphenol A and its analogues: A comprehensive review to identify and prioritize effect biomarkers for human biomonitoring. In *Environment International* (Vol. 144). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105811>
- Narváez, J. F., Grant, H., Gil, V. C., Porrás, J., Bueno Sanchez, J. C., Ocampo Duque, L. F., Sossa, R. R., & Quintana-Castillo, J. C. (2019). Assessment of endocrine disruptor effects of levonorgestrel and its photoproducts: Environmental implications of released fractions after their photocatalytic removal. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.095>
- Nomiri, S., Hoshyar, R., Ambrosino, C., Tyler, C. R., & Mansouri, B. (2019). A mini review of bisphenol A (BPA) effects on cancer-related cellular signaling pathways. In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 26, Issue 9, pp. 8459–8467). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04228-9>
- Ochoa Rodríguez, P. A., Pecchi, G. A., Casuscelli, S. G., Elías, V. R., & Eimer, G. A. (2019). A simple synthesis way to obtain iron-doped TiO₂ nanoparticles as photocatalytic surfaces. *Chemical Physics Letters*, 732. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136643>
- Ozawa, T., & Nakanishi, I. (2022). On “Spin trapping of superoxide and hydroxyl radical: Practical aspects” by Eli Finkelstein, Gerald M. Rosen and Elmer J. Rauckman. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 726, 109191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.abb.2022.109191>
- Pacheco-Vega, R. (2019). (Re)theorizing the politics of bottled water: Water insecurity in the context of weak regulatory regimes. *Water (Switzerland)*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/w11040658>
- Pandey, S., Kumar Mandari, K., Kim, J., Kang, M., & Fosso-Kankeu, E. (2020). *6 Recent Advancement in Visible-Light-Responsive Photocatalysts in Heterogeneous Photocatalytic Water Treatment Technology*.
- Pei, Z., & Guo, H. (2023). Synthesis of SiO₂-doped BiOX (X = Cl, Br) II-type heterojunctions and H-MoS₂-doped SiO₂@BiOX Z-scheme heterojunctions: A comparative study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 176, 111236. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpics.2023.111236>

- Pivonello, C., Muscogiuri, G., Nardone, A., Garifalos, F., Provvissiero, D. P., Verde, N., De Angelis, C., Conforti, A., Piscopo, M., Auriemma, R. S., Colao, A., & Pivonello, R. (2020). Bisphenol A: An emerging threat to female fertility. In *Reproductive Biology and Endocrinology* (Vol. 18, Issue 1). BioMed Central Ltd. <https://doi.org/10.1186/s12958-019-0558-8>
- Plunk, E. C., & Richards, S. M. (2020). Epigenetic Modifications due to Environment, Ageing, Nutrition, and Endocrine Disrupting Chemicals and Their Effects on the Endocrine System. In *International Journal of Endocrinology* (Vol. 2020). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2020/9251980>
- Preeyanghaa, M., Dhileepan, M. D., Madhavan, J., & Neppolian, B. (2022). Revealing the charge transfer mechanism in magnetically recyclable ternary g-C₃N₄/BiOBr/Fe₃O₄ nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics. *Chemosphere*, *303*, 135070. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135070>
- Qin, L., Wang, Z., Fu, Y., Lai, C., Liu, X., Li, B., Liu, S., Yi, H., Li, L., Zhang, M., Li, Z., Cao, W., & Niu, Q. (2021). Gold nanoparticles-modified MnFe₂O₄ with synergistic catalysis for photo-Fenton degradation of tetracycline under neutral pH. *Journal of Hazardous Materials*, *414*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125448>
- Rasdi, Z., Kamaludin, R., Ab. Rahim, S., Syed Ahmad Fuad, S. B., Othman, M. H. D., Siran, R., Mohd Nor, N. S., Abdul Hamid Hasani, N., & Sheikh Abdul Kadir, S. H. (2020). The impacts of intrauterine Bisphenol A exposure on pregnancy and expression of miRNAs related to heart development and diseases in animal model. *Scientific Reports*, *10*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62420-1>
- Rattan, S., & Flaws, J. A. (2019). The epigenetic impacts of endocrine disruptors on female reproduction across generations. In *Biology of Reproduction* (Vol. 101, Issue 3, pp. 635–644). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/biolre/ioz081>
- Reichert, G., Hilgert, S., Fuchs, S., & Azevedo, J. C. R. (2019). Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution*, *255*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140>
- Ribeiro, Y. M., Weber, A. A., Paschoalini, A. L., Moreira, D. P., Sales, C. F., Almeida, T. V. P. de, Neres, M. A., Bazzoli, N., & Rizzo, E. (2021). Biomarker responses induced by bisphenol A on spermatogenesis in a Neotropical teleost fish are temperature-dependent. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *224*. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112670>

- Rodrigues, S., Silva, A. M., & Antunes, S. C. (n.d.). Assessment of 17 α -ethinylestradiol effects in *Daphnia magna*: life-history traits, biochemical and genotoxic parameters. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 23160-28173 <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12323-5>/Published
- Rout, P. R., Zhang, T. C., Bhunia, P., & Surampalli, R. Y. (2021). Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>
- Salarian, A. A., Hami, Z., Mirzaie, N., Mohseni, S. M., Asadi, A., Bahrami, H., Vosoughi, M., Alinejad, A., & Zare, M. R. (2016). N-doped TiO₂ nanosheets for photocatalytic degradation and mineralization of diazinon under simulated solar irradiation: Optimization and modeling using a response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.060>
- Santoro, A., Chianese, R., Troisi, J., Richards, S., Nori, S. L., Fasano, S., Guida, M., Plunk, E., Viggiano, A., Pierantoni, R., & Meccariello, R. (2019). Neuro-toxic and Reproductive Effects of BPA. *Current Neuropharmacology*, 17(12), 1109–1132. <https://doi.org/10.2174/1570159x17666190726112101>
- Savariraj, A. D., Vinoth, V., Mangalaraja, R. V., Arun, T., Contreras, D., Akbari-Fakhrabadi, A., Valdés, H., & Banat, F. (2020). Microwave-assisted synthesis of localized surface plasmon resonance enhanced bismuth selenide (Bi₂Se₃) layers for non-enzymatic glucose sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 856. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113629>
- Scaria, J., Gopinath, A., & Nidheesh, P. V. (2021). A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. In *Journal of Cleaner Production*, 278. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124014>
- Schneider, J. T., Firak, D. S., Ribeiro, R. R., & Peralta-Zamora, P. (2020). Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(27), 15723–15733. <https://doi.org/10.1039/d0cp02411b>
- Serna-Galvis, E. A., Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Moncayo-Lasso, A., Ibáñez, M., Hernández, F., & Torres-Palma, R. A. (2019a). Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, 154, 349–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.045>
- Serna-Galvis, E. A., Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Moncayo-Lasso, A., Ibáñez, M., Hernández, F., & Torres-Palma, R. A. (2019b). Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, 154, 349–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.045>

- Sharma, P., & Chadha, P. (2021). Bisphenol A induced toxicity in blood cells of freshwater fish *Channa punctatus* after acute exposure. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(8), 4738–4750. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.04.088>
- Sharma, T., Yadav, S., & Mittal, M. (2023). Recent advancement in the sustainable synthesis of BiOX (X = I, Br, and Cl) nanomaterials and their applications in the photocatalysis. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.209>
- Shi, J., Yuan, T., Zheng, M., & Wang, X. (2021). Metal-Free Heterogeneous Semiconductor for Visible-Light Photocatalytic Decarboxylation of Carboxylic Acids. *ACS Catalysis*, 11(5), 3040–3047. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05211>
- Shi, S., Qu, Y., Ma, Q., Zhang, X. W., Zhou, J., & Ma, F. (2015). Performance and microbial community dynamics in bioaugmented aerated filter reactor treating with coking wastewater. *Bioresource Technology*, 190, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.075>
- Shoushtarian, F., & Negahban-Azar, M. (2020). Worldwide regulations and guidelines for agricultural water reuse: A critical review. In *Water (Switzerland)* (Vol. 12, Issue 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/W12040971>
- Sin, J. C., Lam, S. M., Zeng, H., Lin, H., Li, H., Tham, K. O., Mohamed, A. R., Lim, J. W., & Qin, Z. (2021). Magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles decorated on N-doped BiOBr nanosheets for expeditious visible light photocatalytic phenol degradation and hexavalent chromium reduction via a Z-scheme heterojunction mechanism. *Applied Surface Science*, 559. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149966>
- Stephen Bates, T. H., & Tibshirani, R. (2023). Cross-Validation: What Does It Estimate and How Well Does It Do It? *Journal of the American Statistical Association*, 1–12. <https://doi.org/10.1080/01621459.2023.2197686>
- Stukenborg, J. B., Mitchell, R. T., & Söder, O. (2021). Endocrine disruptors and the male reproductive system. In *Best Practice and Research: Clinical Endocrinology and Metabolism*, 35, 5. Bailliere Tindall Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.beem.2021.101567>
- Sun, J., Li, X., Zhao, Q., & Liu, B. (2021). Ultrathin nanoflake-assembled hierarchical BiOBr microflower with highly exposed {001} facets for efficient photocatalytic degradation of gaseous ortho-dichlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119478>
- Sun, X.-H., Chen, S.-H., Guo, Q.-Z., Shen, Z.-C., Wu, J., & Du, Z.-X. (2023). Convenient recycling and efficient photocatalytic degradation of disinfection by-products by in-situ

- growth MOF on PET. *Separation and Purification Technology*, 324, 124506. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124506>
- Talwar, S., Verma, A. K., & Sangal, V. K. (2021). Synergistic degradation employing photocatalysis and photo-Fenton process of real industrial pharmaceutical effluent utilizing the Iron-Titanium dioxide composite. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 564–576. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.029>
- Tang, J., Wang, S., Tai, Y., Tam, N. F., Su, L., Shi, Y., Luo, B., Tao, R., Yang, Y., & Zhang, X. (2020). Evaluation of factors influencing annual occurrence, bioaccumulation, and biomagnification of antibiotics in planktonic food webs of a large subtropical river in South China. *Water Research*, 170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115302>
- Tang, Z., Liu, Z. hua, Wang, H., Dang, Z., & Liu, Y. (2021a). A review of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in surface water across 32 countries: Sources, concentrations, and potential estrogenic effects. *Journal of Environmental Management*, 292. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112804>
- Tang, Z., Liu, Z. hua, Wang, H., Dang, Z., & Liu, Y. (2021b). Occurrence and removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in municipal wastewater treatment plants: Current status and challenges. In *Chemosphere* (Vol. 271). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129551>
- Tao, Z., Li, Y., Zhang, B., Sun, G., Cao, J., & Wang, Y. (2020). Bi-doped urchin-like In₂O₃ hollow spheres: Synthesis and improved gas sensing and visible-light photocatalytic properties. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 321. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128623>
- Tapia-Salazar, M., Diaz-Sosa, V. R., & Cárdenas-Chávez, D. L. (2022). Toxicological effect and enzymatic disorder of non-studied emerging contaminants in *Artemia salina* model. *Toxicology Reports*, 9, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2022.01.007>
- Thayil, A. J., Wang, X., Bhandari, P., Vom Saal, F. S., Tillitt, D. E., & Bhandari, R. K. (2020). Bisphenol A and 17 α -ethynylestradiol-induced transgenerational gene expression differences in the brain-pituitary-testis axis of medaka, *Oryzias latipes*. *Biology of Reproduction*, 103(6), 1324–1335. <https://doi.org/10.1093/biolre/ioaa169>
- Tolba, A., Gar Alalm, M., Elsamadony, M., Mostafa, A., Afify, H., & Dionysiou, D. D. (2019). Modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like and photo-Fenton processes using reusable Fe₃O₄-MWCNTs. *Process Safety and Environmental Protection*, 128, 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.011>

- Valdez-Carrillo, M., Abrell, L., Ramírez-Hernández, J., Reyes-López, J. A., & Carreón-Diazconti, C. (2020a). Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review. *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 27, Issue 36, pp. 44863–44891). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9>
- Valdez-Carrillo, M., Abrell, L., Ramírez-Hernández, J., Reyes-López, J. A., & Carreón-Diazconti, C. (2020b). Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review. *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 27, Issue 36, pp. 44863–44891). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9>
- Valdez-Carrillo, M., Abrell, L., Ramírez-Hernández, J., Reyes-López, J. A., & Carreón-Diazconti, C. (2020c). Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review. *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 27, Issue 36, pp. 44863–44891). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9>
- Vasilachi, I. C., Asiminicesei, D. M., Fertu, D. I., & Gavrilesco, M. (2021). Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal. *Water (Switzerland)* (Vol. 13, Issue 2). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/w13020181>
- Vieira, W. T., de Farias, M. B., Spaolonzi, M. P., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review. *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 18, Issue 4, pp. 1113–1143). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01000-1>
- Wang, C. Y., Zeng, Q., & Zhu, G. (2021). Novel S-doped BiOBr nanosheets for the enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A under visible light irradiation. *Chemosphere*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128854>
- Wang, Q., Yang, H., Yang, M., Yu, Y., Yan, M., Zhou, L., Liu, X., Xiao, S., Yang, Y., Wang, Y., Zheng, L., Zhao, H. H., & Li, Y. (2019). Toxic effects of bisphenol A on goldfish gonad development and the possible pathway of BPA disturbance in female and male fish reproduction. *Chemosphere*, 221, 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.033>
- Wang, Z., Guo, H., Ning, D., Ma, X., Zheng, L., Smirnov, D., Sun, K., Chen, D., Sun, L., & Liu, X. (2021). Tuning fermi level and band gap in Li₄Ti₅O₁₂ by doping and vacancy for ultrafast Li⁺ insertion/extraction. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(11), 5934–5945. <https://doi.org/10.1111/jace.17948>

- Wei, H., Guo, Z., Liang, X., Chen, P., Liu, H., & Xing, H. (2019). Selective Photooxidation of Amines and Sulfides Triggered by a Superoxide Radical Using a Novel Visible-Light-Responsive Metal-Organic Framework. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *11*(3), 3016–3023. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18206>
- Wilczewska, P., Bielicka-Giełdoń, A., Szczodrowski, K., Malankowska, A., Ryl, J., Tabaka, K., & Siedlecka, E. M. (2021). Morphology regulation mechanism and enhancement of photocatalytic performance of biox (X=cl, br, i) via mannitol-assisted synthesis. *Catalysts*, *11*(3), 1–20. <https://doi.org/10.3390/catal11030312>
- Wu, H., Zhou, P., Kumar Alagarasan, J., Jing, J., Zhou, T., & Xu, Y. (2021). Construction of novel PTh-BiOBr composite with enhanced photocatalytic degradation of Bisphenol A. *Advanced Powder Technology*, *32*(7), 2390–2397. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.05.022>
- Yang, J., Hou, Y., Sun, J., Liang, J., Yu, Z., Zhu, H., & Wang, S. (2022). In-situ generation of oxygen vacancies and Bi⁰ clusters on MoSe₂/Bi@BiOBr-OV via Fermi inter-level electron transfer for efficient elimination of chlorotetracycline and Cr (VI). *Separation and Purification Technology*, *299*, 121701. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121701>
- Yang, Q., Ma, Y., Chen, F., Yao, F., Sun, J., Wang, S., Yi, K., Hou, L., Li, X., & Wang, D. (2019). Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chemical Engineering Journal* (Vol. 378). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>
- Yang, X., Cui, D., Zhang, T., Li, M., Xu, L., & Li, F. (2024). Boosting photocatalytic nitrogen fixation over Ni/Fe co-doped BiOBr in pure water under the synergistic effect of enhanced internal electric field and oxygen vacancies. *Journal of Alloys and Compounds*, *994*, 174729. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174729>
- Yao, W., Zheng, W., Han, K., & Xiao, S. (2020). Ultrathin double-shell nanotubes of narrow band gap titanium oxide@carbon as efficient polysulfide inhibitors towards advanced lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, *8*(36), 19028–19042. <https://doi.org/10.1039/D0TA06636B>
- Ye, L., Su, Y., Jin, X., Xie, H., & Zhang, C. (2014). Recent advances in BiOX (X = Cl, Br and I) photocatalysts: Synthesis, modification, facet effects and mechanisms. *Environmental Science: Nano* (Vol. 1, Issue 2, pp. 90–112). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3en00098b>
- Yilmaz, B., Terekeci, H., Sandal, S., & Kelestimur, F. (2020). Endocrine disrupting chemicals: exposure, effects on human health, mechanism of action, models for testing and strategies

- for prevention. In *Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders* (Vol. 21, Issue 1, pp. 127–147). Springer. <https://doi.org/10.1007/s11154-019-09521-z>
- Zaccaroni, M., Massolo, A., Beani, L., Seta, D. Della, Farabollini, F., Giannelli, G., Fusani, L., & Dessi-Fulgheri, F. (2020). Developmental exposure to low levels of ethinylestradiol affects social play in juvenile male rats. *Toxicological Research*, *36*(4), 301–310. <https://doi.org/10.1007/s43188-019-00035-z>
- Zaoui, F., Sebba, F. Z., Liras, M., Sebti, H., Hachemaoui, M., Mokhtar, A., Beldjilali, M., Bounaceur, B., & Boukoussa, B. (2021). Ultrasonic preparation of a new composite poly(GMA)@Ru/TiO₂@Fe₃O₄: Application in the catalytic reduction of organic pollutants. *Materials Chemistry and Physics*, *260*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124146>
- Zhang, F., Peng, Y., Yang, X., Li, Z., & Zhang, Y. (2023). Enhanced Photo-Assisted Fenton Degradation of Antibiotics over Iron-Doped Bi-Rich Bismuth Oxybromide Photocatalyst. *Nanomaterials*, *13*(1). <https://doi.org/10.3390/nano13010188>
- Zhang, T., Li, Z., Zhong, J., Li, J., & Tang, X. (2022). Photocatalytic properties of N-doped BiO/BiOI with abundant OV's for efficient detoxification of hazardous contaminants from environment. *Surfaces and Interfaces*, *31*, 102051. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102051>
- zhang, T., Maihemliti, M., Okitsu, K., Talifur, D., Tursun, Y., & Abulizi, A. (2021). In situ self-assembled S-scheme BiOBr/pCN hybrid with enhanced photocatalytic activity for organic pollutant degradation and CO₂ reduction. *Applied Surface Science*, *556*, 149828. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149828>
- Zhang, W., Bian, Z., Peng, Y., Tang, H., & Wang, H. (2023). Dual-function oxygen vacancy of BiOBr intensifies pollutant adsorption and molecular oxygen activation to remove tetracycline hydrochloride. *Chemical Engineering Journal*, *451*, 138731. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138731>
- Zhang, X., Ren, B., Li, X., Liu, B., Wang, S., Yu, P., Xu, Y., & Jiang, G. (2021). High-efficiency removal of tetracycline by carbon-bridge-doped g-C₃N₄/Fe₃O₄ magnetic heterogeneous catalyst through photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, *418*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126333>
- Zhang, Y., Cao, P., Zhu, X., Li, B., He, Y., Song, P., & Wang, R. (2021). Facile construction of BiOBr ultra-thin nano-roundels for dramatically enhancing photocatalytic activity. *Journal of Environmental Management*, *299*, 113636. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113636>

- Zhang, Y., Zhou, J., Chen, X., Wang, L., & Cai, W. (2019a). Coupling of heterogeneous advanced oxidation processes and photocatalysis in efficient degradation of tetracycline hydrochloride by Fe-based MOFs: Synergistic effect and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 369, 745–757. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.108>
- Zhang, Y., Zhou, J., Chen, X., Wang, L., & Cai, W. (2019b). Coupling of heterogeneous advanced oxidation processes and photocatalysis in efficient degradation of tetracycline hydrochloride by Fe-based MOFs: Synergistic effect and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 369, 745–757. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.108>
- Zhang, Z., Wang, Y., Gao, P., Feng, L., Zhang, L., Liu, Y., & Du, Z. (2022). Visible-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin by BiOBr nanocomposite modified with oxygen vacancies and N-doped CQDs: Enhanced photodegradation performance and mechanism. *Chemosphere*, 307, 135976. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135976>
- Zhao, J. L., Huang, Z., Zhang, Q. Q., Ying-He, L., Wang, T. T., Yang, Y. Y., & Ying, G. G. (2021). Distribution and mass loads of xenoestrogens bisphenol a, 4-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol in rainfall runoff from highly urbanized regions: A comparison with point sources of wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123747>
- Zheng, Y., Fu, K., Yu, Z., Su, Y., Han, R., & Liu, Q. (2022). Oxygen vacancies in a catalyst for VOCs oxidation: synthesis, characterization, and catalytic effects. *J. Mater. Chem. A*, 10(27), 14171–14186. <https://doi.org/10.1039/D2TA03180A>
- Zheng, Y., Sun, M., Sun, W., Meng, X., Huang, X., & Li, Z. (2022). Nitrogen-doped graphyne/BiOBr nanocomposites: In-situ sonochemical synthesis and boosted photocatalytic performance. *Separation and Purification Technology*, 301, 122062. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122062>
- Zhou, W., Sun, S., Jiang, Y., Zhang, M., Lawan, I., Fernando, G. F., Wang, L., & Yuan, Z. (2019). Template in situ synthesis of flower-like BiOBr/microcrystalline cellulose composites with highly visible-light photocatalytic activity. *Cellulose*, 26(18), 9529–9541. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02722-4>
- Zhou, Y., Li, R., Tao, L., Li, R., Wang, X., & Ning, P. (2020). Solvents mediated-synthesis of 3D-BiOX (X = Cl, Br, I) microspheres for photocatalytic removal of gaseous Hg⁰ from the zinc smelting flue gas. *Fuel*, 268, 117211. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117211>

ANEXO 1

Análisis EDS

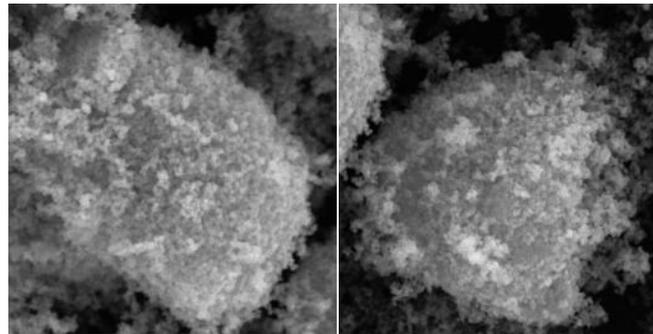


Figura 29. Micrografía de Fe_3O_4 a 20000X.

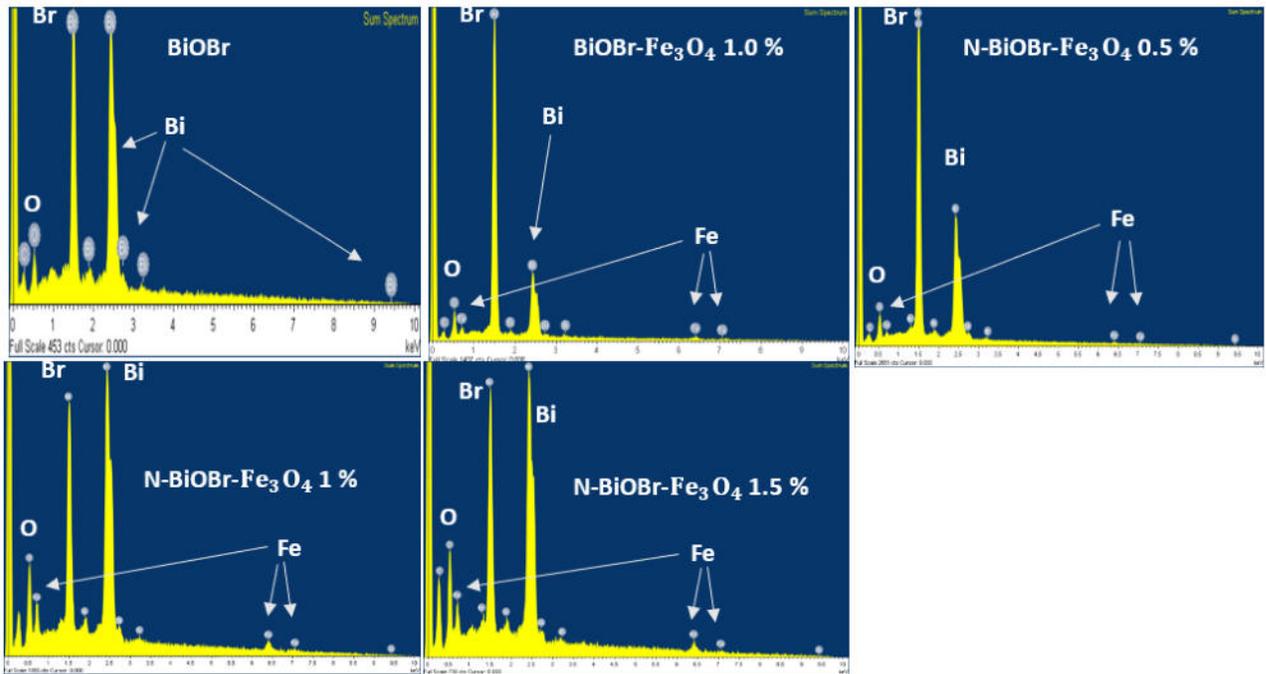


Figura 30. Identificación por EDS de los principales elementos presentes en los materiales sintetizados por microondas.

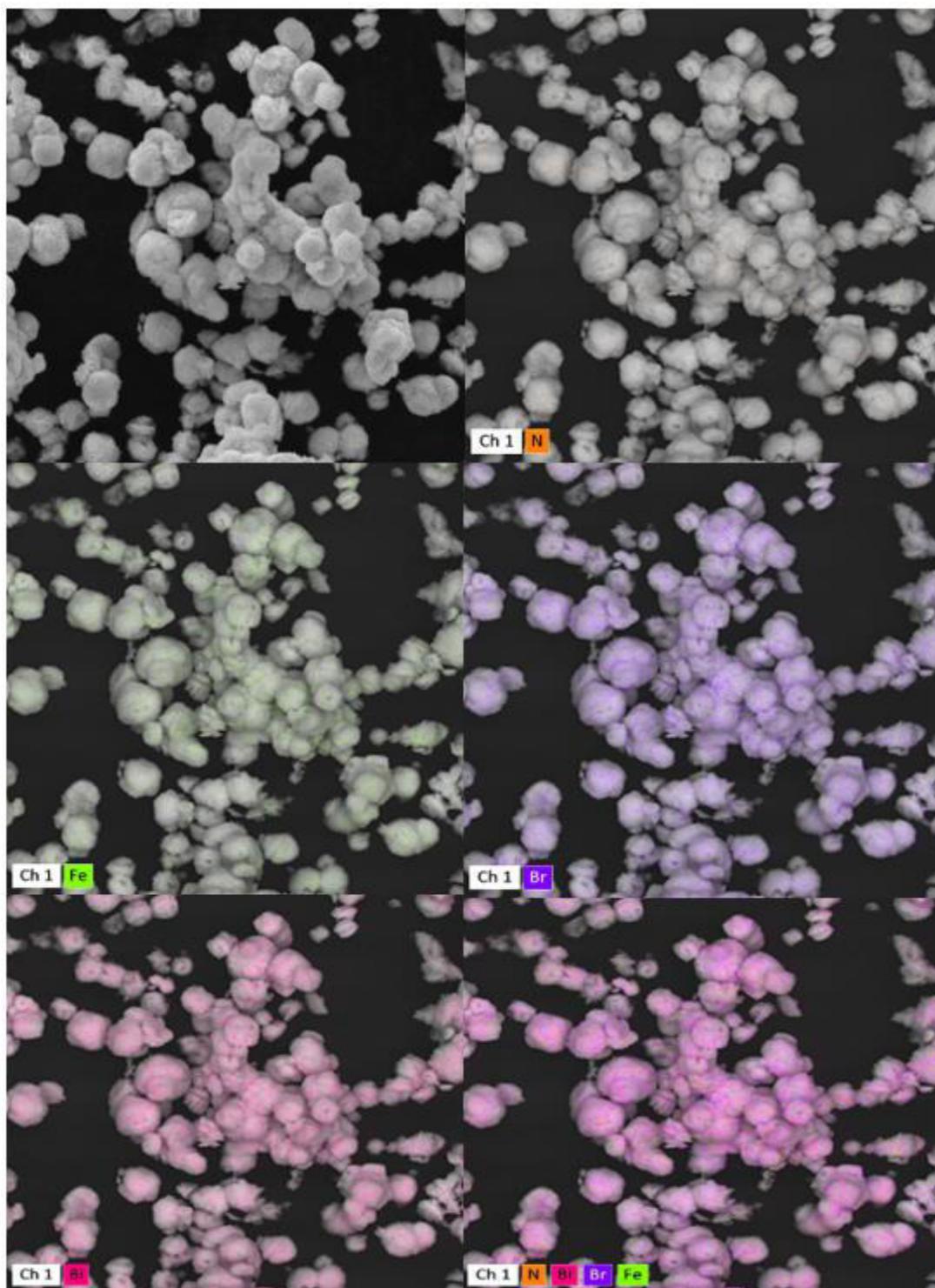


Figura 31. Análisis elemental para N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% por EDS.

ANEXO 2

Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Los análisis realizados por EPR se enfocaron en la identificación de las especies reactivas de oxígeno (ROS) presentes en la reacción de FFH durante el proceso de degradación de los disruptores endocrinos. En la Figura 32, se utilizó el spin-trapped DMPO, bajo las mejores condiciones de reacción obtenidas bajo el diseño de experimentos (DCP), tomando un tiempo de 30 min para su análisis. En la Figura 32a, se presenta la comparativa de la intensidad de señal mostrada entre los materiales modificados, la intensidad de señal de muestra como una correlación entre la presencia de las especies reactivas, sin manera específica, donde los compuestos modificados con magnetita presentaron una mayor concentración de los radicales involucrados en la degradación de BPA y EE2.

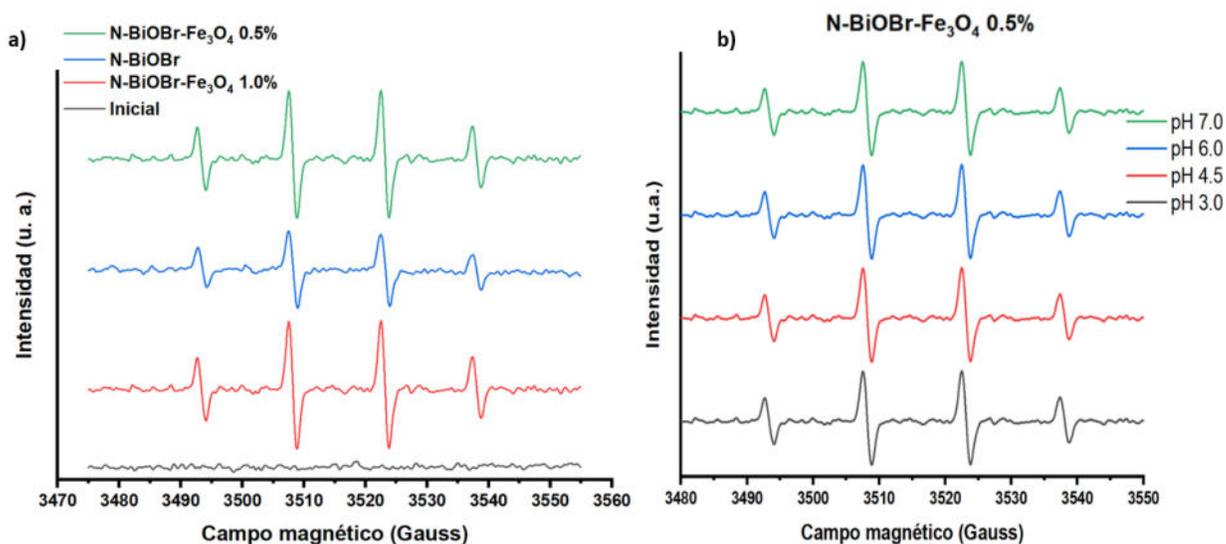


Figura 32. Identificación de ROS (HO^\bullet y $\text{O}_2^{\bullet-}$) en presencia de DMPO en medio acuoso durante la degradación de la mezcla de BPA y EE2 a pH 3 y 60 mmol/L H_2O_2 , después de 30 min de reacción a) con diferentes catalizadores, b) utilizando N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% a diferente pH.

Generalmente para dichas especies el rango de campo magnético está dentro el espacio de 3400-3600 G. La señal específica del cuatriplete está relacionada con la constante de acoplamiento, la cual

genera un patrón característico. La Figura 32b, ejemplifica la variabilidad de llevar a cabo la degradación a pH 3, 4.5, 6.0 y 7.0, ya que se observó una constante producción de los ROS a los 30 min de reacción con N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5%.

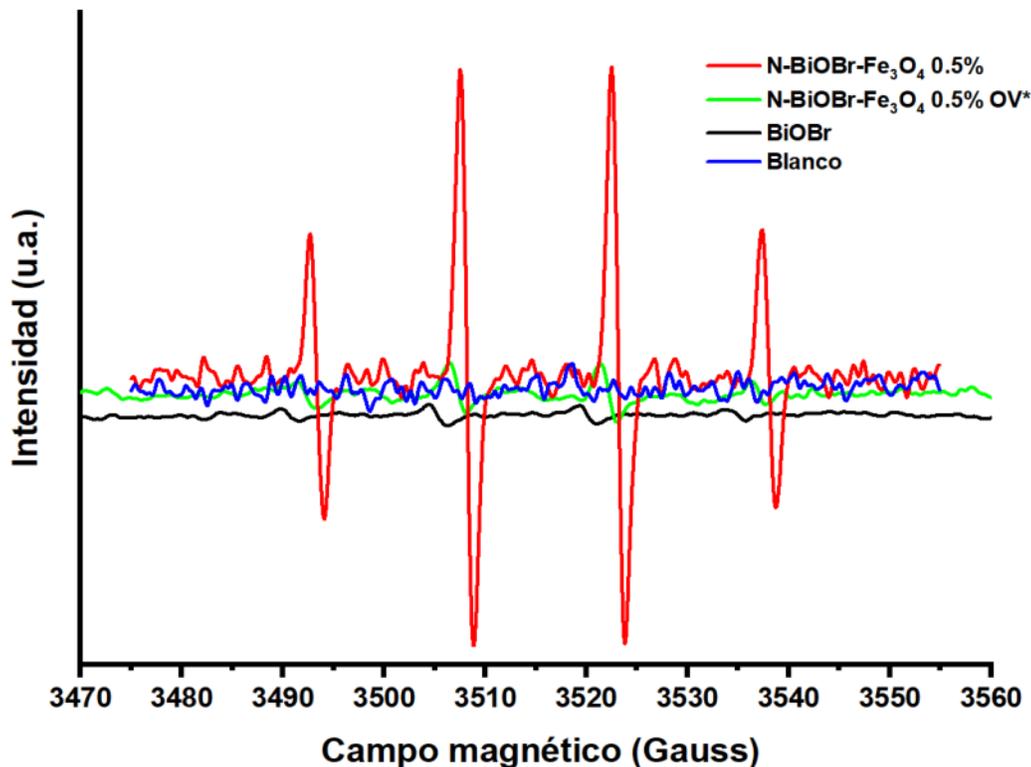


Figura 33. Comparación de intensidad de señal en 30 min de degradación de BPA y EE2 utilizando DMPO a pH 3 y 60 mmol/L de H₂O₂.

En la Figura 33, muestra una comparación en la intensidad de la señal del cuatriplete para distintos materiales, donde la diferencia es notable con respecto al compuesto base (BiOBr), ya que la incorporación de nitrógeno vía microondas favorece la generación de OV y consecuentemente la generación de radicales superóxidos. Además del proceso de eliminación de OV para N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% bajo el proceso térmico de calcinación de 5 horas a 300 °C similar al reportado por An *et al.*, (2023b), donde se generó una intensidad de señal reducida, infiriendo que el proceso de síntesis es relevante para la generación de OV y aumento en la actividad fotocatalítica brindada por sus materiales dopantes como N y Fe₃O₄.

Sumado a esto, se comparó con N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5 sintetizado por el método de precipitación por el método descrito por Gao *et al.* (2017) y un proceso térmico de calcinación, mencionado anteriormente (Figura 34). Obtenidos resultados contrastantes donde el proceso de síntesis brinda una alteración beneficiosa sobre el material, mejorando la actividad fotocatalítica.

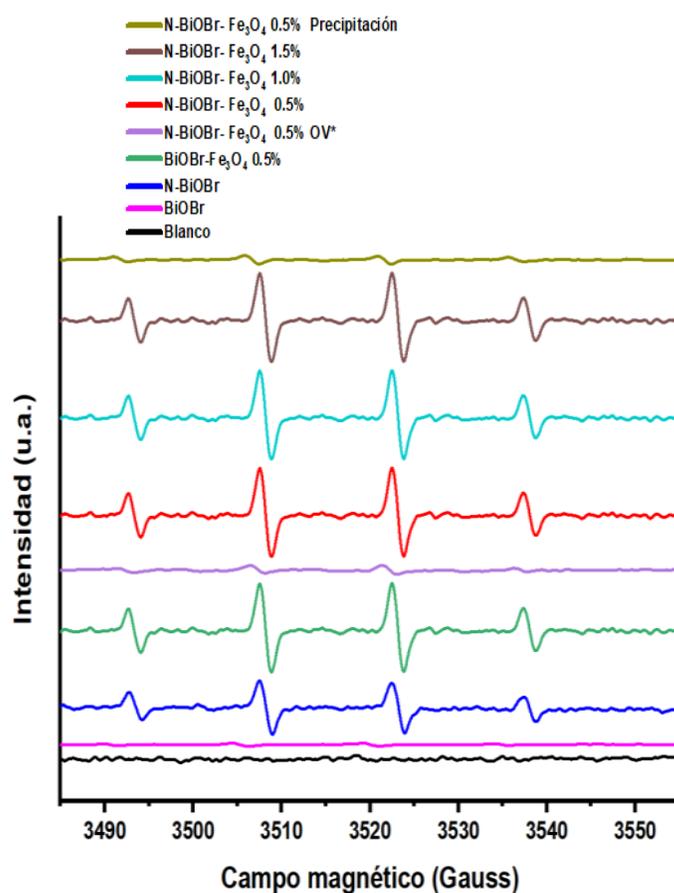


Figura 34. EPR para los catalizadores con su respectiva intensidad de señal.

La confirmación de que el material sigue siendo el mismo después del tratamiento de eliminación de VO se muestra en la Figura 35, mediante un análisis de DRX.

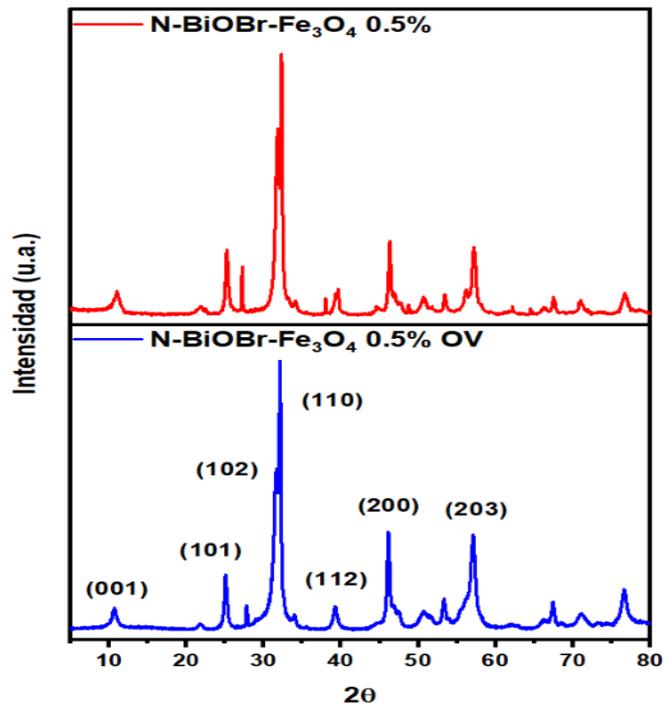


Figura 35. DRX para N-BiOBr-Fe₃O₄ 0.5% vs tratamiento térmico de eliminación de OV, confirmación de planos característicos.

Espectroscopia de absorción atómica

La curva de calibración para la determinación de Fe se preparó en el intervalo de 0.5 a 5 mg/L

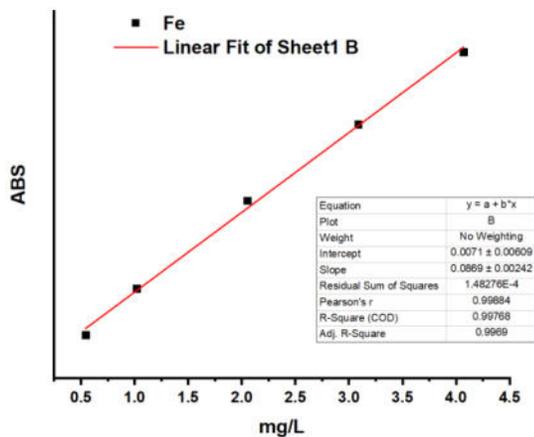


Figura 36. Curva de calibración EAA.

Pruebas de degradación de diseño de experimentos

a)

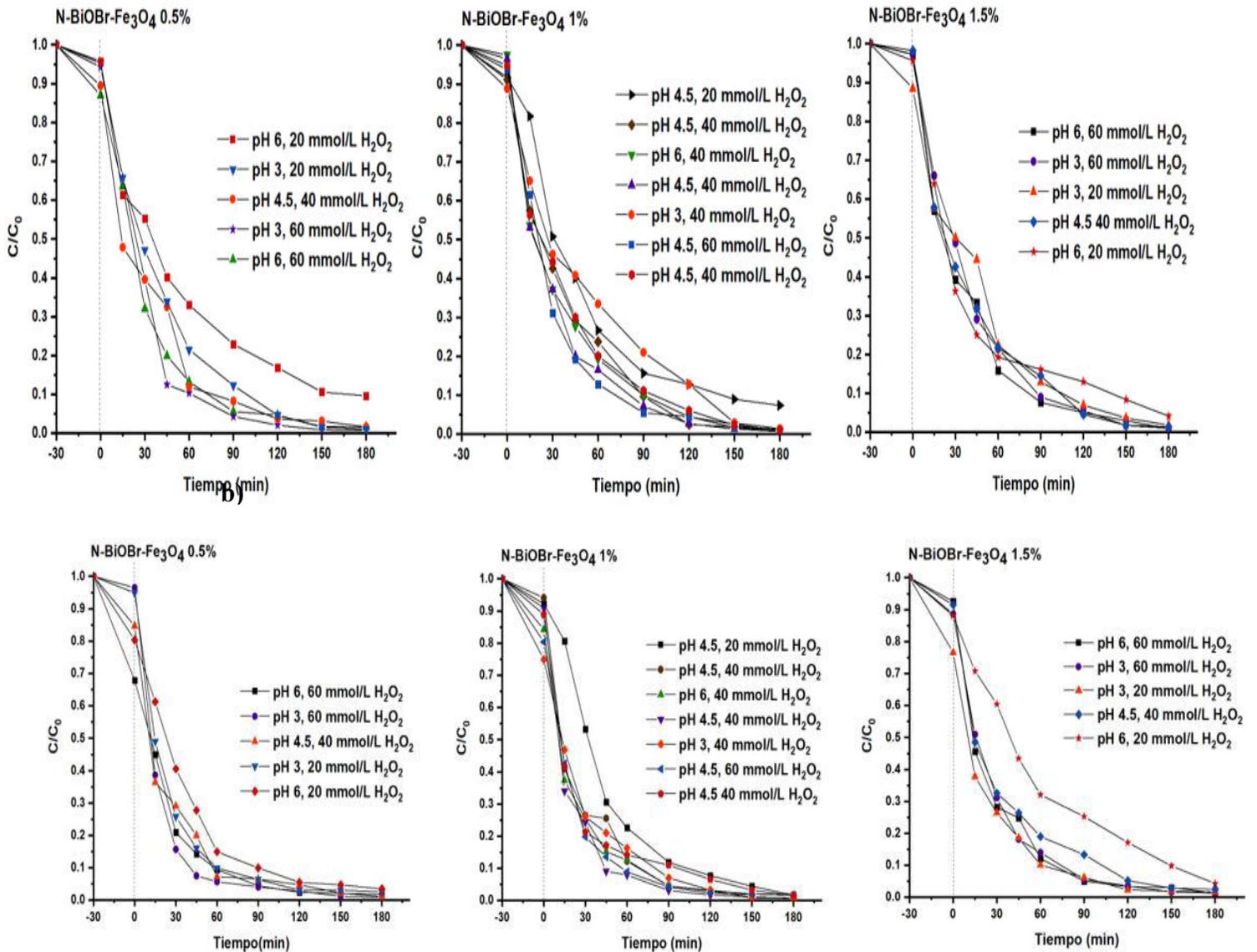


Figura 37. Degradación de la mezcla de DE, a) BPA, b) EE2 en las condiciones del diseño de experimentos central compuesto centrado en las caras.

Fit Statistics

	Std. Dev.	4.54		R²	0.6947
	Mean	78.79		Adjusted R²	0.5115
	C.V. %	5.76		Predicted R²	0.0703
				Adeq Precision	7.6536

Figura 38. Análisis estadístico de ajuste para el modelo de BPA en k_{ap} .

APÉNDICES

A.- CUANTIFICACIÓN Y DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS

Los residuos generados durante la realización de este proyecto se dispusieron de acuerdo con sus características fisicoquímicas. Para ello, se utilizaron los recipientes proporcionados por el Departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas, quienes llevan a cabo las labores de almacenaje y la disposición final de los residuos.

Tipo de residuo	Cantidad	Colector
Guantes de nitrilo	25 piezas	Basura industrial
Jeringas	15 piezas	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Pipetas de transferencia	50 piezas	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Puntas para micropipeta 1mL	1 caja	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Residuos de síntesis	1.5 L	D
Etanol absoluto	4 L	C
Muestras digeridas para AAS	1 L	A
Residuos de experimentos (BPA, EE2 y subproductos)	14 L	E orgánico
Fase móvil para HPLC	20 L	C
Residuos de TOC	2.8 L	E orgánico
Puntas para micropipeta de 0.25 mL	1 caja	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Residuos de pruebas control	14 L	E orgánico
Residuos de análisis de toxicidad	100 mL	E orgánico
Capilares de 10 µL	90 piezas	Vidrio impregnado con sustancias peligrosas
Residuos de pruebas de EPR	8 L	E orgánico
Papel aluminio	1 caja	Basura industrial
Papel de limpieza	2 rollos	Basura industrial
Falcon de 50 mL	48	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Falcon de 15 mL	24	Plástico impregnado con sustancias peligrosas

Clasificación de colectores:

Colector A: Soluciones salinas de pH 6-8, sales, ácidos y bases orgánicas.

Colector B: sólidos inorgánicos, sales inorgánicas.

Colector C: Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados.

Colector D: Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos halogenados.

Colector E orgánico: Muy tóxico, cancerígeno, orgánico.

Colector E inorgánico: Muy tóxico, cancerígeno, inorgánico.

Vidrio Impregnado con Sustancias Peligrosas: Contenedores vacíos de vidrio que contuvieron reactivos o residuos peligrosos. Contenedor que haya sido quebrado y contuvieron reactivos o residuos peligrosos

Plástico Impregnado con Sustancias Peligrosas: Contenedores vacíos que contuvieron reactivos o residuos peligrosos. Frascos vacíos que contuvieron reactivos o residuos peligrosos.

Basura Industrial: Arena o diaper (sanitas, papel, magitel) impregnado con residuos peligrosos. Absorbente que se utilizan para contener derrames. Guantes de plástico y látex.

B.- RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

I. Q. Brando Alan Morales Flores

Nacido el 25 de septiembre de 1997 en Guadalupe Victoria,
Durango, México.

Hijo de Salvador Morales y Raquel Flores.

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química y Tecnología Ambiental, UANL.

Formación:

- Ingeniero Químico por Instituto Tecnológico de Durango, Tecnológico Nacional de México (2020).

Experiencia profesional:

- Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) Campus- Monterrey (2020-2022).
- Especialista en proyecto SARS-CoV-2 (MARTEC).

Publicaciones indexadas

- Enrique Hidalgo-Vázquez, Mario E. Barocio, Itzel Y. López-Pacheco, Laura Isabel Rodas-Zuluaga, **Brando Morales-Flores**, Carlos Castillo-Zacarías, J.E. Sosa-Hernández, Hafiz M.N. Iqbal, Roberto Parra-Saldívar, Chapter 11 - Equipment and recent advances in supercritical fluids extraction, Editor(s): Marco Garcia-Vaquero, Gaurav Rajauria, Innovative and Emerging Technologies in the Bio-marine Food Sector, Academic Press, 2022, Pages 235-247, ISBN 9780128200964, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820096-4.00018-3>.

- Luis Ángel Ibarra-Sánchez, Ana Gámez-Méndez, Manuel Martínez-Ruiz, Erik Francisco Nájera-Martínez, **Brando Alan Morales-Flores**, Elda M. Melchor-Martínez, Juan Eduardo Sosa-Hernández, Roberto Parra-Saldívar, Hafiz M.N. Iqbal, Nanostructures for drug delivery in respiratory diseases therapeutics: Revision of current trends and its comparative analysis, Journal of Drug Delivery Science and Technology, Volume 70, 2022, 103219, ISSN 1773-2247, <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103219>.

Reconocimientos

- Impartición de conferencia “Tratamiento de muestras afectadas por contaminantes emergentes, evaluación de su degradación y mineralización mediante cromatografía de líquidos de alta resolución y carbono orgánico total”, 2023.
- 1er Lugar en el área de Biología y Química en el 6to. Encuentro de Jóvenes Investigadores en el Estado de Durango. “Extracción, purificación y microencapsulación de Ficoeritrina” 2019.
- Reconocimiento por participación en el XXV evento nacional estudiantil de Ciencias ENEC 2019, Instituto Tecnológico de Toluca, Tecnológico Nacional de México.
- Reconocimiento por “Cargo de Divulgación y eventos” del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, Sección Durango 2018.

Participación en congresos

- “Degradación de una mezcla de disruptores endocrinos mediante foto-Fenton heterogéneo usando N-BiOBr-Fe₃O₄ como fuente de hierro”. VII Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde, Universidad Autónoma de Nuevo León. (19-20 octubre 2023)
- “Degradation of Bisphenol A and 17 α -Ethinylestradiol in Aqueous Medium by Heterogeneous Photo-Fenton using N-BiOBr-Fe₃O₄ as Catalyst”. 31st International Materials Research Congress, Cancun, Mexico (13-18 agosto 2023)

Trabajo por presentar:

- “Effect of N and Fe₃O₄ on BiOBr for photodegradation of endocrine disruptors” 6th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies. Florianópolis, Brasil, octubre 2024