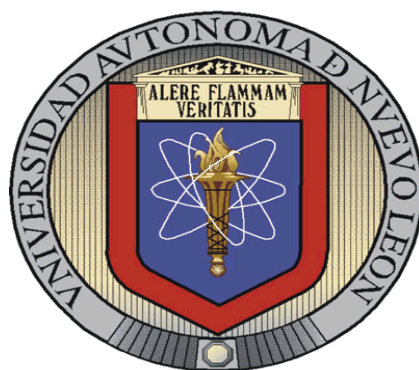


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE ESTRIOL MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON B-TiO₂ Y FOTO-FENTON SOLAR

Por

MAC LAURA YANNETH RAMÍREZ QUINTANILLA

Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR EN CIENCIAS con
Orientación en QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

Monterrey, Nuevo León, agosto 2024

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE ESTRIOL MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON B-TiO₂ Y FOTO-FENTON SOLAR

Aprobación de la Tesis:

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Presidente

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Secretaria

Dra. Perla Elizondo Martínez

Primer Vocal

Dr. Diego Alejandro Pino Sandoval

Segundo Vocal

Dra. Sandra Yadira Mendiola Álvarez

Tercer Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE ESTRIOL MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON B-TiO₂ Y FOTO-FENTON SOLAR

Revisión de la Tesis:

Dr. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Codirectora de tesis

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez
Comité tutorial

Dra. Perla Elizondo Martínez
Comité tutorial

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Comité tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Laura Yanneth Ramírez Quintanilla

Fecha de Graduación: agosto 2024

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de tesis: EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE ESTRIOL MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON B-TIO₂ Y POR FOTO-FENTON SOLAR

Número de páginas: 104 Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método del Estudio: En el presente trabajo se evaluó la degradación de la hormona estriol E3 mediante fotocatalisis heterogénea usando como catalizador el TiO₂ modificado con boro (B-TiO₂) sintetizado con diferentes proporciones de boro (2, 3 y 5% p/p) el cual se caracterizó morfológica y estructuralmente mediante espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Las propiedades texturales de análisis superficial y tamaño de poro fueron determinadas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ mediante los métodos de Brunauer Emmett Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. Así mismo, se degradó la hormona por foto-Fenton solar usando distintas relaciones molares (1:10,1:20,1:30) de Fe²⁺/H₂O₂. El seguimiento de la degradación de la hormona en ambos procesos se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la mineralización de la hormona se evaluó mediante la determinación de carbono orgánico total (COT). Adicionalmente, se evaluó el grado de toxicidad de la

solución final después de cada proceso mediante el ensayo de bioluminiscencia usando la bacteria *Vibrio fischeri*.

Contribuciones y Conclusiones: La eficiencia catalítica de los catalizadores sintetizados indicó que la muestra con 3% p/p de incorporación de boro (B-TiO₂ 3% p/p) exhibió el mejor desempeño en la degradación y mineralización de estriol, logrando su degradación completa y un 71% de mineralización a 400 kJ/m² de energía acumulada.

La incorporación del no metal de forma intersticial como B³⁺ provocó la formación de pequeñas cantidades de la fase rutilo de TiO₂, aumentó el área superficial específica y disminuyó el tamaño del cristalito del material. Los valores de E_g de los catalizadores dopados con B fueron similares a los de TiO₂ puro; sin embargo, la mejora en la actividad fotocatalítica de la titania modificada con B se atribuyó a una menor tasa de recombinación de los pares e⁻/h⁺. El catalizador B-TiO₂ 3% p/p mostró un gran potencial para degradar fotocatalíticamente contaminantes orgánicos como la hormona esteroidea estriol, empleando luz solar como fuente de irradiación.

Respecto al proceso foto-Fenton solar los resultados indicaron que la relación Fe²⁺:H₂O₂ (1:20) logró el mayor porcentaje de degradación de estriol (95%) y mineralización del 80% en menor tiempo que la fotocatálisis heterogénea, sin embargo, los ensayos de toxicidad señalaron que los subproductos remanentes en la solución final son inocuos después del tratamiento por fotocatálisis heterogénea y foto-Fenton obteniéndose un efluente no tóxico con ambos procesos. Por lo tanto, ambos procesos son efectivos para la degradación, y la elección de uno de estos será en función de las condiciones del efluente a tratar o recursos disponibles para operarlo, dado que ambas tecnologías son eficaces en la remoción y mineralización de la hormona estriol.

Firma del estudiante _____
Laura Yanneth Ramírez Quintanilla

Firma del asesor _____
Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Firma de la co-asesora _____
Ma. Araceli Hernández Ramírez

DEDICATORIA

A Dios,

A mis hijos,

A mi esposo,

A mi familia,

La Fe ve lo invisible, cree lo increíble y recibe lo imposible.

AGRADECIMIENTOS

Extiendo un agradecimiento a mis asesores de tesis, que me impulsaron, me corrigiendo, y fueron mi guía en este proyecto, con su capacidad de visión, liderazgo, pero sobre todo pasión por el área de investigación específicamente en la aplicación de procesos avanzados de oxidación, Dra. Aracely Hernández Ramírez y Dr. Edgar Ruiz Ruiz, me siento profundamente afortunada de estar bajo su asesoría. Aún recuerdo sus palabras desde que los conocí, el reto que era emprender este camino, que si bien me aclararon no era sencillo, fue gracias a su motivación que esta meta se cumple.

A mi comité tutorial, por las observaciones y consejos brindados, los cuales me permitieron fortalecer este trabajo. Cada una de sus opiniones, me brindó la oportunidad seguir avanzando, de mejorar las expectativas que me colocaba, Dra. Perla Elizondo, Dra. Minerva Villanueva y Dr. Jacobo Ruiz, muchas gracias. Siempre me brindaron su asesoría no solo en las presentaciones por lo que agradezco haber tenido la oportunidad de conocerlos, me impulsaron a seguir adelante, fueron flexibles, empáticos y me brindaron la oportunidad para mejorar este trabajo.

A las compañeras y compañeros del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental, por todo su apoyo durante este tiempo, sin duda alguna, mucho de lo aprendido es gracias a las aportaciones de cada uno de ustedes. A la Dra. Laura Hinojosa, Dr. Jorge Mar, Dra. Lulú, Jacinto, un profundo agradecimiento por su tiempo, esfuerzo y conocimientos compartidos.

Al Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C. (CIATEJ), por las facilidades brindadas para la realización del proyecto. En especial al Dr. Octavio Gaspar Ramírez.

A la Dra. Rosa Issel Acosta González, por su gran enseñanza en esta vida, siendo mi pilar en el ámbito profesional, siempre me ha impulsado a lograr mis metas, ha confiado en mí desde el primer momento que la conocí, es y seguirá siendo mi motivo de mi crecimiento, mi guía de conducción, la fuerza que me brinda certeza, mi MAESTRA.

A todas las personas que hicieron posible la culminación de este proyecto, en este momento recuerdo claramente la emoción de viajar miles de kilómetros solo para avanzar en este camino profesional, ahora sé que no basta solo el entusiasmo, que es difícil, pero gracias al apoyo recibido se logró culminar. Sin su ayuda, el tiempo dedicado, las desveladas en que me acompañaban, fue posible esta meta.

A mi familia, que siempre me ha apoyado en todo lo que me he planteado, sé que sin ustedes jamás hubiera sido posible esto. Siempre a mi lado, los amo.

A mi esposo, Martin gracias por ser el amigo y compañero de vida que camina junto a mí, que me brinda ánimo e impulso, te amo. Gracias por apoyar mi crecimiento profesional.

A mis hijos Rolando y Oliver, mi mayor impulso, mi motivación, sé que fue difícil no estar ahí para ustedes, en los que extrañaban a mamá, en los que pedían tiempo para compartir, espero que un día, esto se convierta en un ejemplo que los lleve a lograr grandes metas en su vida.

A DIOS, que conduce mi camino, y sabe cuándo es el tiempo perfecto.

ÍNDICE

| | |
|--|------|
| RESUMEN..... | iii |
| DEDICATORIA | v |
| AGRADECIMIENTOS..... | vi |
| ÍNDICE..... | viii |
| LISTA DE TABLAS | xi |
| LISTA DE FIGURAS | xii |
| NOMENCLATURA..... | xiv |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 MARCO TEÓRICO | 5 |
| 1.1.1 Hormonas en el medio ambiente acuático..... | 5 |
| 1.1.2 Procesos Avanzados de Oxidación | 8 |
| 1.1.2.1 Procesos Fenton y foto-Fenton..... | 10 |
| 1.1.2.2 Fotocatálisis heterogénea..... | 12 |
| 1.1.3 Síntesis <i>sol-gel</i> | 16 |
| 1.2 ANTECEDENTES..... | 18 |
| 1.2.1 Degradación de estriol por diferentes PAO | 18 |
| 1.2.2 Degradación de estriol por procesos tipo Fenton | 20 |
| 1.2.3 Síntesis de dióxido de titanio dopado con boro | 21 |
| 1.2.4 Degradación de estriol por fotocatálisis heterogénea | 25 |
| 1.3 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA..... | 28 |
| 1.4 APORTACIÓN CIENTÍFICA | 30 |
| 1.5 HIPÓTESIS..... | 30 |
| 1.6 OBJETIVOS..... | 31 |
| 1.6.1 Objetivo general..... | 31 |
| 1.6.2 Objetivos específicos..... | 31 |
| CAPÍTULO 2..... | 32 |
| METODOLOGÍA | 32 |
| 2.1 Síntesis de TiO ₂ y B-TiO ₂ | 32 |

| | |
|--|----|
| 2.2 Caracterización de los materiales..... | 34 |
| 2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 35 |
| 2.2.2 Análisis textural por adsorción de N ₂ | 35 |
| 2.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) | 36 |
| 2.2.4 Espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa..... | 38 |
| 2.2.5 Espectroscopia Raman..... | 39 |
| 2.2.6 Difracción de rayos X (DRX)..... | 40 |
| 2.3 Cuantificación de boro | 41 |
| 2.4 Degradación de estriol..... | 42 |
| 2.4.1 Fotocatálisis heterogénea solar | 42 |
| 2.4.2 Foto-Fenton-solar | 44 |
| 2.5 Análisis de Carbono Orgánico Total (COT) | 45 |
| 2.6 Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)..... | 46 |
| 2.7 Determinación de ácidos carboxílicos | 46 |
| 2.8 Identificación de subproductos | 47 |
| 2.9 Bioensayo de toxicidad | 47 |
| 2.10 Disposición de residuos..... | 48 |
| CAPÍTULO 3..... | 49 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 49 |
| 3.1 Determinación del contenido de boro en los catalizadores modificados.. | 49 |
| 3.2 Caracterización de fotocatalizadores..... | 49 |
| 3.2.1 Difracción de rayos X..... | 49 |
| 3.2.2 Espectroscopia Raman..... | 52 |
| 3.2.3 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa..... | 53 |
| 3.2.4 Análisis por Espectroscopia electrónica de rayos X | 55 |
| 3.2.5 Análisis superficial | 59 |
| 3.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido | 61 |
| 3.3 Implementación del método cromatográfico | 63 |
| 3.4 Degradación de estriol mediante fotocatálisis heterogénea solar..... | 65 |
| 3.5 Degradación de estriol mediante foto Fenton solar | 72 |
| 3.6 Análisis de ácidos carboxílicos | 76 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 3.7. Espectrometría de masas..... | 78 |
| 3.8 Evaluación de toxicidad..... | 82 |
| CAPÍTULO 4..... | 84 |
| CONCLUSIONES..... | 84 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 86 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Cuantificación de B en los catalizadores sintetizados..... | 49 |
| Tabla 2. Tamaño de cristalito para los catalizadores sintetizados TiO_2 y B-TiO_2 aplicando la fórmula de Scherrer. | 52 |
| Tabla 3. Valores de E_g y longitud de onda de absorción calculadas por la función de Kubelka-Munk de los catalizadores. | 54 |
| Tabla 4. Valores de área superficial (BET) y tamaño promedio de poro del TiO_2 y B-TiO_2 al 2, 3 y 5%..... | 61 |
| Tabla 5. Condiciones cromatográficas para la separación y medición de estriol. | 64 |
| Tabla 6. Validación del método cromatográfico para estriol. | 65 |
| Tabla 7. Parámetros de la cinética de reacción utilizando los catalizadores TiO_2 dopados con B..... | 70 |
| Tabla 8. Mineralización de estriol (10 mg/L) con los materiales de B-TiO_2 | 72 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estructura química del estriol ((16alfa, 17beta)-estra-1, 3,5(10)-trieno-3, 16,17-triol)..... | 8 |
| Figura 2. Mecanismo de reacción foto-Fenton en la generación de radicales hidroxilos..... | 11 |
| Figura 3. Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO ₂ | 13 |
| Figura 4. Esquema del efecto del dopaje de TiO ₂ con boro (adaptado de Di Valentin et al)..... | 15 |
| Figura 5. Esquema general de las etapas de procedimiento de síntesis de polvos TiO ₂ y B-TiO ₂ | 34 |
| Figura 6. Esquema general del procedimiento para la degradación de estriol por Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂ y B-TiO ₂ | 43 |
| Figura 7. Esquema general del procedimiento para la degradación de estriol por foto-Fenton..... | 45 |
| Figura 8. Patrones de DRX de los catalizadores TiO ₂ y TiO ₂ dopado con B.... | 50 |
| Figura 9. Espectros Raman del catalizador TiO ₂ y el TiO ₂ dopado con boro al 2, 3 y 5% p/p..... | 53 |
| Figura 10. Gráfico de Tauc para el cálculo de E _g de los catalizadores TiO ₂ y B-TiO ₂ al 2, 3 y 5 % p/p..... | 54 |
| Figura 11. Espectros XPS del TiO ₂ y de los catalizadores B-TiO ₂ al 2, 3 y 5% p/p..... | 56 |
| Figura 12. Espectros XPS de: a) Ti 2p, b) O 1s y c) B 1s de los catalizadores sintetizados..... | 57 |
| Figura 13. Isotermas de adsorción de N ₂ de los catalizadores TiO ₂ y B-TiO ₂ al 2, 3 y 5% p/p..... | 60 |
| Figura 14. Imágenes del SEM de los catalizadores de a) TiO ₂ , b) B- TiO ₂ 2%, p/p c) B- TiO ₂ 3% p/p y d) B- TiO ₂ 5% p/p..... | 62 |
| Figura 15. Cromatograma de estándar de estriol de concentración de 10 mg/L..... | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 16. Curva de calibración para el estriol en el rango de 1 a 10 mg/L por medio de HPLC..... | 64 |
| Figura 17. Remoción de E3 por fotólisis, adsorción y fotocátalisis con TiO ₂ y B-TiO ₂ usando diferentes cantidades de catalizador a) 0.5 g/L b) 1 g/L c) 1.5 g/L. | 67 |
| Figura 18. Mineralización de estriol empleando fotólisis, TiO ₂ y B-TiO ₂ con diferentes cantidades de catalizador a) 0.5 g/L b) 1 g/L c) 1.5 g/L..... | 71 |
| Figura 19. Degradación de estriol mediante fotólisis, Fenton y foto-Fenton solar. | 73 |
| Figura 20. Abatimiento del COT durante la degradación de estriol utilizando fotólisis, Fenton y foto-Fenton solar. | 75 |
| Figura 21. Seguimiento de ácido oxálico detectado durante la degradación de E3 por foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea con B-TiO ₂ 3% p/p. | 77 |
| Figura 22. Cromatograma y Espectro de masas de estriol. | 78 |
| Figura 23. Espectro de masas de la degradación de E3 a diferentes cantidades de energía acumulada: a)0, b)200, c)300 y d)400 kJ/m ² | 79 |
| Figura 24. Propuesta de ruta de degradación de E3 por fotocátalisis heterogénea usando B-TiO ₂ 3% p/p bajo luz solar simulada. | 81 |
| Figura 25. Evolución de la toxicidad durante el tratamiento de E3 empleando B-TiO ₂ 3% p/p y foto Fenton (1:20) expresado en porcentaje de inhibición de luminiscencia de <i>V. fischeri</i> | 83 |

NOMENCLATURA

| | |
|-------------------------------|--|
| B | Boro |
| BET | Método de Brunauer Emmett Teller |
| BJH | Método de Barret-Joyner-Halenda |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| COT | Carbono Orgánico Total |
| DDB | Diamante dopado con boro |
| DRX | Difracción de rayos X |
| DSA | Ánodo dimensionalmente estable |
| E1 | Estrona |
| E2 | Estradiol |
| E3 | Estriol |
| EE2 | 17a- etinilestradiol |
| Eg | Energía de banda prohibida |
| ENH | Electrodo normal de hidrógeno |
| ESI | Ionización por electrospray |
| eV | Electrón-volt |
| Fe ²⁺ | Ion ferroso |
| Fe ³⁺ | Ion férrico |
| FeSO ₄ | Sulfato ferroso |
| FF | Foto Fenton |
| FH | Fotocatálisis Heterogénea |
| F(R) | Función de Kubelka -Munk |
| h ⁺ | Huecos |
| H ₂ O | Agua |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de hidrógeno |
| HPLC | Cromatografía líquida de alta resolución |
| kJ | Kilojulio |
| L | Litros |

| | |
|------------------------------|--|
| M | Molar |
| m ² | Metros cuadrados |
| MEB | Microscopia Electrónica de Barrido |
| MeEE2 | Mestranol |
| Mg | Miligramos |
| min | Minutos |
| mL | Mililitros |
| MS | Espectrometría de masas |
| N ₂ | Nitrógeno molecular |
| NMX | Norma Mexicana |
| Ng | Nanogramos |
| nm | Nanómetro |
| •OH | Radical hidroxilo |
| O ₂ ^{•-} | Radical superóxido |
| P25 Degussa | Fotocatalizador TiO ₂ comercial |
| PAO | Proceso Avanzado de Oxidación |
| p/p | Peso/peso |
| ppb | Partes por billón |
| SEM | Microscopia electrónica de barrido |
| TiO ₂ | Dióxido de titanio |
| µg | Microgramos |
| UV | Ultravioleta |
| V | Volts |
| Vis | Visible |
| λ | Longitud de onda |
| XPS | Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos en su mayoría de origen orgánico de distinto origen antropogénico, de los cuales no existe un estándar regulatorio sobre su presencia e impacto en la naturaleza y en los seres humanos, no se conocen los efectos ecotoxicológicos que pueden generar en el ambiente [1], [2]. Diversos autores reportan que cantidades trazas de estos compuestos pueden resultar dañinas para algunos organismos acuáticos [3]. Pueden ser clasificados en tres categorías: productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal y disruptores endocrinos. Aunque no son limitantes ya que pueden incluirse nanomateriales, drogas de abuso, metabolitos de CE, entre otros [4], [5].

Los disruptores endocrinos (DE), son sustancias químicas exógenas capaces de interferir con la síntesis, liberación, transporte, metabolismo, acción o eliminación de hormonas naturales de los organismos. Los DE interfieren con las funciones normales del sistema endocrino, que son responsables de homeostasis, desarrollo, comportamiento y/o reproducción [6], [4], [7], [8].

Los disruptores endocrinos incluyen, además, hormonas naturales y sintéticas, y algunos productos químicos utilizados en la industria farmacéutica. Los esteroides que afectan a la vida acuática debido a su potencial de alteración endocrina son

principalmente estrógenos y anticonceptivos, que incluyen al 17h-estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3), 17a- etinilestradiol (EE2) y mestranol (MeEE2)[9], [10], [11].

Algunos estudios indican que el EE2, E2 y sus metabolitos, E1 y estriol E3 se han detectado en niveles de ng/L en agua natural, en los influentes y efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales [12], [13], [14]. Recientes investigaciones han demostrado la presencia con mayor frecuencia de E3 en aguas tratadas y subterráneas, con una concentración media de 1.22 ng/L [15], [16], [17].

Por otro lado, la baja eficiencia en la remoción de este tipo de contaminantes por procesos convencionales en las plantas de tratamiento ha dado como resultado su persistencia en aguas residuales e incluso en agua potable. Por lo cual se han propuesto tratamientos alternativos para la eliminación de estos compuestos recalcitrantes. Entre las alternativas que han surgido para el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos y disruptores endocrinos, se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).

Estos procesos se basan en su capacidad para generar el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$); el cual es un poderoso oxidante y han sido aplicados exitosamente para la degradación de contaminantes tóxicos y persistentes. Bajo este contexto se han reportado diversos estudios basados en PAO como: fotocátalisis heterogénea (FH) [18], [19], [20], fotólisis (UV/H₂O₂) [21], ozonificación [22], [23], [24], degradación electroquímica [25] y foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV) [26], [27], [28], demostrando la degradación efectiva de varios disruptores endocrinos.

Uno de los procesos más eficientes es la fotocatalisis heterogénea (FH), que generalmente usa dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador, sin embargo, tiene la desventaja de requerir energía de la región ultravioleta (UV) para activarse. Por lo anterior, se han desarrollado catalizadores que incorporan átomos de otros elementos (metales o no metales) y con ello disminuyen su energía de banda prohibida (E_g), dando como resultado la activación con luz visible (vis). En este sentido, se ha reportado que la introducción de dopantes no metálicos como el boro pueden desplazar su absorción a la región visible (reduciendo el ancho de banda prohibida), mejorando su actividad fotocatalítica [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35].

Por otro lado, el proceso foto-Fenton se basa en la reacción de ion ferroso (Fe^{2+}) con peróxido de hidrogeno (H_2O_2) para generar radicales libres como el hidroxilo, que como se ha mencionado anteriormente, a ellos se atribuye la degradación de compuestos. Este proceso tiene la ventaja de ser muy rápido y de fácil aplicación para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes.

Sin embargo, hasta la fecha es poca la información disponible relacionada con la aplicación de la fotocatalisis heterogénea o el proceso foto-Fenton para la degradación específicamente de E3 en medio acuoso. Por lo tanto, la comprensión de los parámetros que influyan en la eficiencia de degradación de este tipo de contaminantes aplicando estos procesos es importante para el desarrollo de metodologías de tratamiento de aguas residuales.

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente trabajo de investigación se llevó a cabo para evaluar y comparar la degradación de estriol mediante fotocatalisis heterogénea usando

como catalizador el TiO_2 modificado con boro y por foto-Fenton solar determinando en ambos casos, el grado de mineralización de la molécula y la toxicidad de los subproductos presentes en el efluente final.

1.1 MARCO TEÓRICO

1.1.1 Hormonas en el medio ambiente acuático

En los últimos años, la detección, cuantificación, eliminación e investigación del destino y distribución de hormonas sexuales en el medio ambiente, especialmente en medio acuoso, es un tema prioritario para la química ambiental [36].

Los estrógenos son hormonas que se producen de manera natural o bajo prescripción médica se introducen sintéticamente en los seres humanos y posteriormente son excretados íntegramente o en forma de metabolitos; por lo que acaban inevitablemente en el agua residual, como se ha constatado con la presencia de sustancias con actividad estrogénica en los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales y en los cauces receptores [37].

La mayor parte del material estrogénico excretado se encuentra como formas conjugadas (glucuronidos y sulfatos) biológicamente menos activas. Sin embargo, es posible que este tipo de compuestos se reviertan a sus formas activas (libres) en el camino entre el vertido de las viviendas y la salida de las plantas tratadoras de agua; la desconjugación ocurre durante el tratamiento del agua en las plantas tratadoras gracias entre otros factores a la presencia de grandes cantidades de la bacteria *Escherichia coli* en los desechos fecales. Esta bacteria sintetiza la enzima β -glucuronidasa, responsable de la transformación anterior.

Por lo tanto, es necesario utilizar métodos analíticos sensibles y confiables para analizar diferentes clases de estos compuestos en el agua superficial, agua residual y lodos con el fin de evaluar su potencial impacto ambiental. En este sentido se han implementado técnicas analíticas que permiten determinar la presencia de hormonas como cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS) dando seguimiento a su degradación [38].

En un ambiente de aguas pluviales, las hormonas pueden absorberse en los sedimentos, donde pueden persistir por un tiempo prolongado en mayor presencia estrógenos y progestágenos. Se han realizado distintos estudios sobre la presencia de hormonas esteroideas en diferentes matrices ambientales: fuentes de agua, lodos, sedimentos y suelos [39].

Así mismo, la presencia de hormonas esteroideas en las aguas residuales municipales y su destino en las plantas de tratamiento de aguas residuales empezó a estudiarse en la década de 1990; estos estudios fueron principalmente limitados a la cuantificación de estrógenos derivados de seres humanos, tanto en aguas residuales crudas, así como tratadas; además de estudiar su biodegradabilidad durante el tratamiento biológico convencional. Las concentraciones de hormonas detectadas, principalmente (17 β -estradiol, estrona, estriol), varían desde pocos ng/L a μ g/L y provienen de efluentes de agua residual [40], ya que este tipo de compuestos no son totalmente removidos o degradados por agentes químicos, físicos y procesos de tratamiento biológico dentro de las plantas de tratamiento [41].

Se ha reportado que las hormonas esteroideas representan un riesgo severo, incluso en concentraciones de ng/L, particularmente a la vida acuática. Entre los efectos negativos de esta hormona esta la síntesis y secreción de vitelogenina (proteína específica en hembras) en peces machos, desarrollo de caracteres indefinidos de sexualidad o caracteres secundarios que inducen cambios en la reproducción [39]. Los efectos de cómo actúan los disruptores endocrinos son numerosos, sin embargo, en muchos casos, no se conocen con precisión. Una de las formas de acción de estos compuestos es uniéndose a la hormona o a los receptores celulares, provocando estímulos en momentos impropios o en cantidades inadecuadas o en otros casos bloqueando la acción de las hormonas [42]. Los estrógenos naturales son hormonas esteroideas segregadas principalmente en los ovarios femeninos del ser humano y de otros animales. Las hembras producen de forma natural tres estrógenos: el estradiol (E2) que es el más abundante y potente, la estrona (E1) y el estriol (E3). Este último de manera natural es un subproducto del metabolismo de la estrona en mujeres no embarazadas excretado por la orina y en el caso de embarazo la placenta es la principal fuente de estriol [42], [43]. El E3 sustituye la falta de producción estrogénica en mujeres menopáusicas, y alivia los síntomas de la menopausia como sofocos, insomnio y sequedad vaginal. Es particularmente eficaz en el tratamiento de los síntomas genitourinarios. En caso de atrofia del tracto genitourinario bajo, el estriol induce la normalización del epitelio urogenital y ayuda a restaurar la microflora normal y el pH fisiológico de la vagina, en consecuencia, ayuda a prevenir las infecciones del epitelio urogenital, por lo que es utilizado como principio activo en productos farmacéuticos. Las

presentaciones farmacéuticas que contienen esta hormona son cremas, óvulos y tabletas.

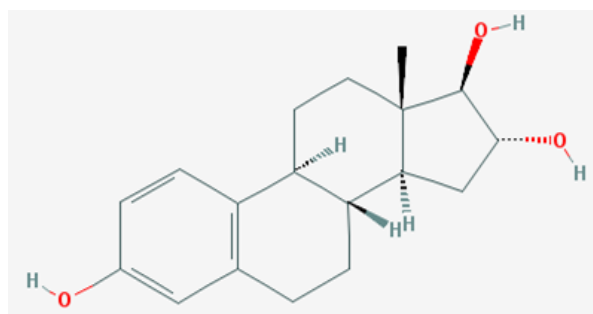


Figura 1. Estructura química del estriol ((16alfa, 17beta)-estra-1, 3,5(10)-trieno-3, 16,17-triol).

Fuente: PubChem

Como se muestra en la Figura 1, el estriol presenta 3 grupos hidroxilo, 2 de ellos en el anillo D, uno en la posición 16 y otro en la posición 17, presentando configuraciones α y β respectivamente. Además, existen 2 estereoisómeros, el 16 epiestriol que presenta el grupo hidroxilo en el carbono 16 con una configuración β y el 17- epiestriol el cual posee el grupo hidroxilo enlazado al carbono 17 con una configuración α [44], [45].

Respecto a sus propiedades fisicoquímicas, el estriol tiene un peso molecular de 288.38 g/mol, es soluble en alcohol, dioxano, cloroformo, éter y piridina; en agua la solubilidad es de 13.25 mg/L, su densidad es de 1.27 g/cm³ a 25°C y pka de 10.4 [44].

1.1.2 Procesos Avanzados de Oxidación

Los PAO tienen por definición según Glaze et al. [46]: "*son procesos de tratamiento de agua en condiciones de temperatura y presión cercanas al ambiente que implican la*

generación de un agente oxidante muy potente como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) en disolución, en suficiente cantidad para llevar a cabo la purificación del agua de forma eficaz". El potencial de oxidación del radical hidroxilo es de 2.8 V vs electrodo normal de hidrógeno (ENH), brindando una gran capacidad para degradar compuestos orgánicos de manera no selectiva [47], [48]. Estos procesos pueden involucrar reacciones químicas, fotoquímicas y electroquímicas, lo que le confiere una gran versatilidad de aplicaciones.

Los PAO pueden oxidar o degradar contaminantes recalcitrantes de interés. Estos han sido empleados para la degradación de una variedad de contaminantes, como hidrocarburos, fenoles, disruptores endocrinos, etcétera [49], [50], [51], [52]. Estos procesos en general poseen diversas ventajas sobre métodos convencionales en el tratamiento de aguas, tales como:

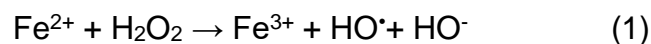
- Útiles para tratar contaminantes a muy baja concentración (hasta ppb).
- Elimina efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Generalmente consiguen la mineralización completa de los contaminantes.
- Se usan para disminuir la toxicidad de los efluentes.
- No generan lodos que requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables posteriormente por métodos más económicos como el tratamiento biológico. (Pre-tratamiento para elevar la biodegradabilidad).

- La mayoría consume menor energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

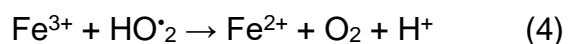
Entre los diferentes PAO disponibles, los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea son considerados los más prometedores debido a su elevada eficacia y bajo costo en la remediación de aguas contaminadas con compuestos tóxicos y/o no biodegradables. Una de las ventajas de ambos procesos es que pueden realizarse bajo radiación solar natural, una fuente de energía renovable y económica [53], [54].

1.1.2.1 Procesos Fenton y foto-Fenton

En el proceso Fenton la generación de radicales hidroxilos tienen lugar al combinar peróxido de hidrógeno y una sal de hierro (II), mezcla que se denomina reactivo de Fenton (ecuación 1). Se trata de una reacción térmica muy rápida que se produce en oscuridad [53], [55].



El ion Fe (III) puede reducirse por reacción con H_2O_2 y formar de nuevo ion Fe (II). El mecanismo global es de carácter autocatalítico. Para que esto suceda, es necesario que el peróxido se encuentre en exceso con relación a la cantidad de hierro añadida (ecuaciones 2–4) [56], [57].



Aunque químicamente es muy eficiente para la eliminación de contaminantes orgánicos, la reacción de Fenton se disminuye sustancialmente después de la conversión inicial de Fe (II) a Fe (III) y puede requerir la adición de cantidades relativamente grandes de Fe (II) con el fin de degradar el contaminante de interés. Otra limitación importante de la reacción de Fenton (en ausencia de luz) es la formación de productos intermedios recalcitrantes que inhiben la mineralización completa al formar complejos de carboxilatos con el Fe (III) ($\text{Fe}(\text{OOCR})^{2+}$). Principalmente se forma ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y oxámico ($\text{NH}_2\text{COCO}_2\text{H}$), productos que provienen principalmente de la ruptura de anillos aromáticos y que son persistentes a muchas reacciones de degradación [58].

Estas reacciones pueden ser mejoradas empleando radiación UV proveniente directamente del sol o bien, de fuentes artificiales como lámparas especiales. Este proceso recibe el nombre de foto-Fenton [56], [57], [59] (Figura 2).

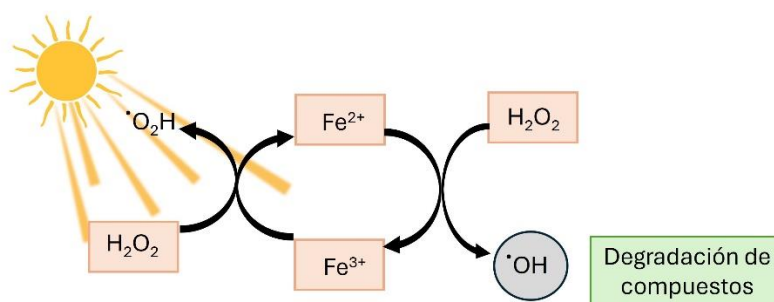
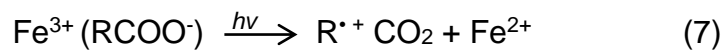


Figura 2. Mecanismo de reacción foto-Fenton en la generación de radicales hidroxilos.

Se basa en la misma reacción de Fenton, pero la diferencia radica en el aprovechamiento de la radiación UV, con la diferencia de que el empleo de la radiación UV incrementa el poder de oxidación principalmente por la foto-reducción de Fe (III) a Fe (II) (ecuación 5) y de esta forma se establece un ciclo autocatalítico en el reactivo de Fenton y se producen más radicales hidroxilos para la oxidación de compuestos orgánicos (ecuación 6). Además, se produce la fotólisis rápida de los complejos formados entre Fe (III) y ácidos carboxílicos generados durante la reacción que pueden ser mineralizados de acuerdo con la ecuación 7 regenerando nuevamente el Fe²⁺; adicionalmente es posible usar la radiación solar, lo que reduce los costos al utilizar fuentes naturales [60], [61].



1.1.2.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido que normalmente es un semiconductor de banda ancha, la cual está separada por la banda de valencia (BV) llena de e⁻ y la banda de conducción (BC) que está vacía. Una vez que absorbe la radiación, los electrones en la banda de valencia migran a la banda de conducción

generando par electrón/ hueco (e^-/h^+) con estos portadores de carga, en la región interfacial del sólido excitado y la solución, tienen lugar reacciones redox que destruyen a los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos (Figura 3) [62].

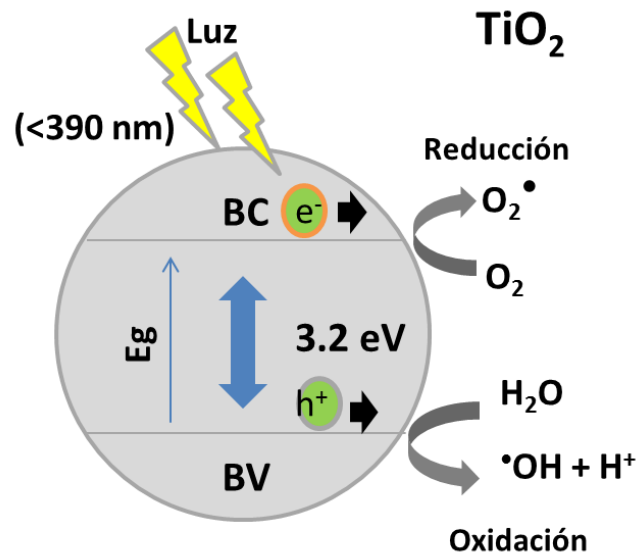


Figura 3. Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO_2 .

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor [63].

El empleo de la radiación solar como fuente de energía, en la fotocatalisis heterogénea, permite que dicho proceso utilice una fuente gratuita lo que le convierte en un proceso de tecnología sostenible [64].

El fotocatalizador más empleado en la degradación de compuestos orgánicos es el TiO_2 , gracias a sus propiedades: alta estabilidad, bajo impacto ambiental, fotoactivo y bajo costo [65], [66]. Sin embargo, existen desventajas del TiO_2 :

- Sólo puede absorber la luz UV y esto representa sólo 3-5% de la luz solar.
- Presenta una alta tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ , lo cual disminuye en actividad fotocatalítica.

Por lo tanto, un gran número de investigaciones están relacionadas con la modificación de este semiconductor para mejorar su fotoactividad aplicando energía solar [67], [68]. La estrategia más empleada es el dopaje de TiO_2 con metales de transición o con elementos no metálicos. Se ha demostrado que la utilización de no metales como agentes dopantes ha generado mejores resultados en la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Estudios previos han reportado ensayos empleando S [31], P [32], N [29], C [30] y B [34], [35], [69] para el dopaje del TiO_2 , encontrando que pueden reducir el ancho de banda induciendo la absorción en la región visible [70], [71].

Entre ellos, el dopaje con boro se ha propuesto dado que puede presentar un comportamiento fotocatalítico mejorado lo que lo convierte en una potencial alternativa para procesos de degradación de compuestos orgánicos. Varios autores reportan que el dopaje del TiO_2 con boro ha mejorado su eficiencia fotocatalítica, relacionado con una disminución en la energía de banda prohibida (E_g) y un aumento en el rango de absorción de luz [34], [35], [72], [73].

El boro es un dopante considerado como prometedor para su incorporación al TiO_2 debido a su baja energía de ionización, radio iónico adecuado, facilidad para manejo y baja toxicidad. Estas características promueven que el boro tenga la capacidad de entrar a la red cristalina del catalizador de forma sustitucional en sitios del oxígeno, modificando los orbitales moleculares y de la misma manera las bandas de valencia y conducción del semiconductor. Por otro lado los radios del átomo boro son muy pequeños y pueden incorporarse en una posición intersticial. La incorporación de este tipo de dopante en la estructura cristalina del fotocatalizador promueve el estrechamiento de la banda prohibida, provocando que su actividad fotocatalítica se presente con radiación de longitudes de onda de la región visible [74], [75], [76] (Figura 4).

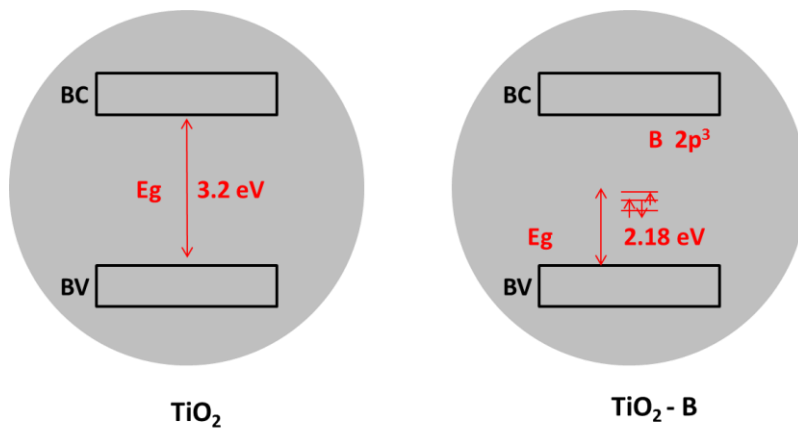


Figura 4. Esquema del efecto del dopaje de TiO_2 con boro (adaptado de Di Valentin et al).

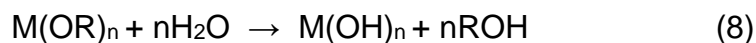
Por otro lado, otros autores mencionan que la mejora en la actividad fotocatalítica del catalizador TiO₂ dopado con boro, no se debe al estrechamiento en la banda prohibida, sino que es atribuida a una menor tasa de recombinación de los pares e⁻/h⁺ [77].

En el presente estudio se realizó la modificación del TiO₂ mediante el dopado con boro, para estudiar su actividad en la degradación fotocatalítica del estriol bajo luz solar.

1.1.3 Síntesis *sol-gel*

Uno de los métodos que se emplean para sintetizar materiales fotocatalíticos debido a que permiten una buena incorporación de agentes dopantes es el método *sol-gel*, el cual se define como la preparación de óxidos inorgánicos por métodos químicos en solución, involucrando un desarrollo de redes inorgánicas a partir de una suspensión coloidal (*sol*) hacia la formación de un *gel*.

Este método está integrado por varias etapas, la primera consiste en la reacción de hidrólisis que comienza con una mezcla de alcóxido metálico con agua en un solvente (generalmente un alcohol) como se observa en la siguiente ecuación 8:



En donde, M representa el metal, n es la valencia del metal y OR al grupo alcóxido. La reacción de hidrólisis sucede cuando el ion hidroxilo se une con el átomo metálico, cuando el alcóxido reacciona con el agua.

La siguiente fase es la condensación de las especies $M(OH)_n$, la cual conduce a un polímero oxídico inorgánico con una estructura abierta englobando al solvente presente. Durante el proceso moléculas hidrolizadas adyacentes pueden unirse en reacciones de condensación capaces de producir moléculas de H_2O y $R-OH$, simultáneamente se producen enlaces metal-óxido (ecuaciones 9-11). Posteriormente se unen cadenas de polímeros de forma tridimensional para dar lugar a la gelación.



Se continúa con un secado retirando el agua y compuestos orgánicos residuales mediante una evaporación simple de solventes, el gel seco se denomina ahora xerogel. En el cambio de gel húmedo a seco se produce desorción física del agua y del disolvente, provocando el endurecimiento del material.

Generalmente los geles obtenidos son amorfos, pero pueden obtener la forma cristalina bajo tratamientos térmicos, por lo que el paso final es la calcinación donde se produce una carbonización y combustión de grupos orgánicos residuales obteniendo así el material deseado [78], [79], [80].

Los materiales sintetizados por este método posteriormente se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, análisis superficial (método BET), espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido y Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X.

1.2 ANTECEDENTES

Con base en la idea general de esta investigación, se realizó una búsqueda bibliográfica de estudios previos, referentes a la degradación de disruptores endocrinos mediante el empleo de PAO, específicamente utilizando el proceso foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

1.2.1 Degradación de estriol por diferentes PAO

Chen et al. en el año 2013 trabajaron en la degradación de estriol mediante **oxidación anódica** empleando una celda dividida separada con membrana de intercambio aniónico, se utilizaron 3 tipos de ánodo, diamante dopado con boro (DDB), Ti/Pt y DSA (ánodo dimensionalmente estable) como electrolito soporte Na_2SO_4 a 0.1 M, se utilizó un volumen de 100 mL, con diferentes concentraciones del E3 (250, 500 y 750 $\mu\text{g/L}$) así como a diferentes densidades de corriente 20, 50 y 100 mA/cm^2 .

La degradación del **E3** junto con la eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) fue mejor con el empleo del ánodo de DDB. Aproximadamente en 5 minutos se logró la degradación de ~100% de E3 (500 $\mu\text{g/L}$) con 50 – 100 mA/cm^2 . También se reportó que a medida que la concentración de E3 aumentaba la eficiencia de la degradación se veía disminuida [81].

Por otra parte, se llevó a cabo la evaluación del comportamiento fotoquímico del estrógeno **estriol** en presencia de los componentes **foto reactivos naturales: nitrato, hierro (III) y ácido húmico** (HA) por el grupo de investigación de Chen Y et al., en el año 2013. Con un volumen de prueba de 50 mL y concentración de 1.1 mg/L , bajo

radiación solar y el uso de una lámpara de Xenón. La degradación de **E3** aumentó bajo radiación solar o radiación débil solar simulada en presencia de HA, a pH de 10; sin embargo, disminuyó con el aumento de concentración inicial de E3. La fotodegradación directa de la especie desprotonada de E3 fue mucho más rápida que la forma protonada. Los productos fotoquímicos de hidroxilación se identificaron mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas; además propusieron vías de degradación distintas. Sin embargo, la estructura química permanece con pocas modificaciones, lo que sugiere que sigue manteniendo propiedades tóxicas [82].

La degradación de **E3** mediante el uso de **ozonización (O₃) y persulfato (PS)** fue reportado en 2016 por Cheng et al., los cuales revisaron la generación simultánea de radicales $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{SO}_4^-$. Se emplearon 500 mL de agua como volumen en el reactor, mediante burbujeo se adiciono el ozono, se ajustó el pH con un buffer de fosfatos o boratos 0.2 M, posterior a ello se adiciono el PS y el estriol en agitación constante de 300 rpm. Los resultados mostraron que la degradación de E3 se mejoró con el incremento de la concentración de PS, la dosis de O₃ y en medio básico. Logrando oxidar el estriol hasta estructuras semejantes a quinonas y ciclohexanonas que presentan un menor efecto dañino a la salud [22].

Con el uso de un **reactor de electrodos 3D**, Shen et al., en 2017, degradaron la hormona **E3**. Utilizando condiciones de densidad de corriente de 1 mA/cm², distancia del electrodo de 2 cm, flujo de recirculación de 200 mL/min, en modo batch. El ánodo Ti/IrO₂-RuO₂ y Ti puro como cátodo fueron empleados como electrodos. Se obtuvo la

mejor eficiencia de remoción con el empleo de una densidad de corriente de 20 mA/cm², con una degradación del 80% en 50 min[25].

Hao et al., en 2022 reportan el uso de **tamices moleculares** octaédricos de óxido de manganeso modificados con **ZrO₂ (ZrO₂/OMS-2)** como catalizadores eficientes para mejorar la degradación y mineralización del **estriol** mediante la activación de PMS a 30 °C. Se diseñaron y sintetizaron nanocompuestos ZrO₂/OMS-2 mediante el método de preincorporación a partir de sulfato de manganeso, permanganato de potasio y diferentes cantidades de nanopulvos de ZrO₂ (relación molar de Zr a Mn de 9%, 18%, 27% y 45%). Describen el logro de un 95% de degradación y un 70.1% de mineralización [83].

1.2.2 Degradación de estriol por procesos tipo Fenton

En el año 2014, en el grupo de colaboradores de Yi et al., estudiaron la remoción de **estrógenos en el agua** usando el proceso **Fenton**. Siendo E1, E2, EE2 y **E3** los compuestos estudiados; la degradación se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: 15.62 mmol/g de H₂O₂, pH de 3, tiempo de reacción de 60 min y relación molar de Fe²⁺ a H₂O₂ de 0.167. Se empleó una muestra de 300 mL de lodos que contenían 1 mg/L de estrógenos, obteniendo una remoción de 98% para el E3. Mediante el uso de Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrometría de Masas, se identificó a la molécula de testosterona como intermediario del E3, sustituyendo un anillo fenólico por una ciclohexanona, disminuyendo su actividad estrogénica. Cabe mencionar que no se propuso la ruta de degradación [84].

1.2.3 Síntesis de dióxido de titanio dopado con boro

El grupo de Deng et al., en 2010, sintetizaron y caracterizaron nanotubos de **TiO₂ dopado con B**, se prepararon mediante la combinación de proceso *sol-gel* con tratamiento hidrotérmico. Las cantidades de boro incorporadas fueron 1.0, 1.25, 1.5, 1.75%, respectivamente. La actividad fotocatalítica de B-TiO₂ se evaluó utilizando **naranja de metilo** (20 mg/L) en solución acuosa (100 mL) como contaminante modelo. Después de 3 horas de irradiación solar simulada en presencia de nanopartículas de TiO₂-B, el 69.1, 76.5, 99.7, 99.9 y 86.1% del colorante fue degradado con los catalizadores modificados de 0, 1.0, 1.25, 1.5 y 1.75% de boro respectivamente [85].

Xing et al., en 2010 reportaron estudios donde sintetizaron **TiO₂ dopado con B, N y Fe** de forma individual, co-dopados y tri-dopados. Las actividades fotocatalíticas de las muestras se evaluaron en la **degradación de naranja de metilo** (20 mg/L) en soluciones acuosas bajo luz visible ($\lambda > 420$ nm), con 0.5 g de catalizador modificado. Todos los catalizadores dopados mostraron fotoactividad más alta que TiO₂ puro, bajo irradiación visible. Después de 5 h, se logró la mayor descomposición del colorante utilizando el dopaje simple N-TiO₂. Por otro lado, los catalizadores co-dopados (Fe, N)-TiO₂ y (N, B)-TiO₂ mostraron excelente actividad fotocatalítica, más alta que los dopajes simples. El TiO₂ tri-dopado mostró la actividad fotocatalítica más alta de todas las muestras con un porcentaje de degradación aproximado del 75% en 5 h [86].

Liang et al., en 2013 evaluaron la actividad fotocatalítica de **TiO₂ dopado con boro**, para la degradación del colorante rodamina B. Se empleó el método de síntesis hidrotérmal, con la incorporación de boro en 0.2, 0.4 y 0.6%. Se adicionaron 5 mg de catalizador al reactor manteniéndose en constante agitación por 30 min en obscuridad, posteriormente se irradió mediante una lámpara de Xenón por 90 min, obteniendo muestras cada 15 min. Logrando así un porcentaje de degradación del 99% en 120 min con empleo del catalizador modificado al 0.6% con boro [73].

El estudio de García et al., en 2015, evaluó el comportamiento fotocatalítico de nanotubos de **TiO₂ dopado con boro** empleando anodización electroquímica en presencia de 70, 140, 280 y 560 ppm de boro activados por radiación UV/visible. En la degradación del colorante amarillo ácido con una concentración de 100 mg/L. Se utilizaron las siguientes condiciones $E = 1,2 \text{ V}$, electrolito soporte = 0.01 mol/L de Na₂SO₄ y un pH de 2. La velocidad de degradación fue 2 veces más alta en el electrodo dopado con 280 ppm de boro. Los mejores resultados indican el 100% de decoloración y hasta 95% de eliminación de COT a los 120 min [87].

Cavalcante et al., en 2015, reportaron la degradación de metoprolol mediante el uso de fotocatalisis heterogénea con el uso de **TiO₂ dopado con boro**. Donde se utilizó el método sol-gel para la síntesis de los catalizadores (TiO₂ puro y con adiciones de boro del 2 al 9%). La fotodegradación fue bajo radiación solar simulada. Los resultados mostraron que el B-TiO₂ con 5% p/p, obtuvo el porcentaje más alto de remoción con un 70% con respecto al empleo del catalizador puro con un 48% de remoción. Esta mejora la atribuyen a que material dopado presenta un área superficial mayor, estructura

mesoporosa, mezcla de fases cristalina de rutilo-anatasa, formación de Ti (III), incorporación de boro en enlaces B-O-Ti y la uniformidad en el tamaño de partícula [77].

El grupo de trabajo de Quiñones et al., en 2015, investigó diferentes fotocatalizadores de **TiO₂ dopados con boro** (3, 6, 9, 12% p/p) sintetizados por el método de *sol-gel*, empleados en tratamientos fotocatalíticos para cuatro pesticidas (diuron, orto-fenilfenol, ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) acético (MCPA) y terbutilazina). Sus resultados describen que la presencia del no metal provocó una reducción del tamaño de cristalito, un aumento en el volumen del poro y del área superficial comparado con el TiO₂.

Encontraron que el boro fue incorporado en la posición intersticial al dióxido de titanio. La energía de banda prohibida utilizando el material dopado no se modificó, por lo que atribuyen la actividad fotocatalítica a una disminución en la tasa de recombinación electrón-hueco.

Mientras que Wank et al., en 2015 reportan la síntesis de **TiO₂ dopado con B** con ajuste de la relación anatasa/rutilo para la degradación de atrazina mediante el método de calcinación en un paso a 500 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, obteniendo 6 diferentes catalizadores de Titania dopados con boro. Encontraron que el B-TiO₂ mostró una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de atrazina bajo irradiación de luz visible, 4 veces más alta que el TiO₂. La eficiencia de esta actividad es producida por una mejor separación de portadores de carga, lo que favorece la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ [88].

Otros estudios como los de Wang et al., en 2016 reportaron la actividad fotocatalítica y antimicrobiana de los catalizadores de **dióxido de titanio** sintetizados por el método sol-gel, **dopados con boro y cesio**, así como Titania co-dopada con estos elementos. Los materiales de TiO₂ co-dopados con B y Ce mostraron una disminución del ancho de banda en el TiO₂ de 3.19 a 2.68 eV e inhiben eficientemente la recombinación de e⁻/h⁺, lo que facilita su comportamiento fotocatalítico. La sustitución de B por oxígeno en la red cristalina y los átomos de B incorporados de forma intersticial generan vacantes de oxígeno y promueven la conversión de Ti de Ti (IV) a Ti (III). Se observó una mayor actividad con los materiales co-dopados debido a la a disminución en la energía de banda prohibida, el incremento del área superficial y a especies de oxígeno activas sobre la superficie del semiconductor. La inhibición microbiana más alta se logró con el catalizador TiO₂ co-dopado con B y Ce. [89].

En el año 2017, Bilgin et al., sintetizaron **TiO₂ dopado con boro** obtenidos por el método solvotermal. El fotocatalizador obtenido mostró una alta actividad de oxidación sobre los compuestos endocrinos (bisfenol A y 2,4-diclorofenol) y de fármacos antiinflamatorios no esteroideos (ibuprofeno y flurbiprofeno) bajo radiación UV-A y visible, atribuida a la disminución de energía en la banda prohibida y un aumento del área superficial [90].

El grupo de trabajo de Arifin et al., en 2022 sintetizaron **TiO₂ dopado con boro** vía sol-gel. Los fotocatalizadores fueron caracterizados empleando espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa, difracción de rayos X, fotoluminiscencia, espectroscopia de

fotoelectrones emitidos por rayos X, microscopia electrónica de barrido. Reportaron que el dopado con boro podría obstaculizar el crecimiento del cristalito y favorecer selectivamente la formación de la fase anatasa. La caracterización indicó que el rango de absorción del B-TiO₂ mejoro y logró una disminución en la energía de banda prohibida con actividad fotocatalítica bajo radiación visible. La incorporación del 6 % p/p de boro se detectó en posición intersticial [91].

Mientras que en el 2022 Cano-Cavalcante et al., sintetizaron por el método sol-gel **TiO₂ dopado con B** empleando como precursores isopropóxido de titanio (IV) y ácido bórico y su actividad fotocatalítica fue evaluada en la degradación de propeno a una concentración de 100 ppm empleando un reactor de cuarzo (AFORA) bajo radiación UV-A. El B-TiO₂ presentó un contenido de boro oscilante entre 0.07 y 3.4 % en peso. La incorporación de B fue corroborada mediante la técnica de XPS, mostrando la incorporación intersticial del B en el TiO₂. Los fotocatalizadores con menor cantidad de B presentaron una mayor actividad con respecto al resto, esto se atribuyó a una mayor proporción de anatasa, cristalinidad y generación de grupos hidroxilo en la superficie. Los catalizadores modificados con B con mayor porcentaje de peso exhibieron una formación de depósitos externos de B₂O₃ que cubrían la superficie de la titania con la consecuente disminución de su actividad [92].

1.2.4 Degradación de estriol por fotocátalisis heterogénea

Por otra parte, se publicó un estudio sobre la degradación de disruptores endocrinos mediante **fotocatálisis heterogénea** en el año 2012, por Maroga et al., utilizando como

modelo el bisfenol A. Los catalizadores empleados fueron **TiO₂ (ECT-1023t)**, **N- TiO₂** y **GO-TiO₂** (TiO₂ /óxido de grafeno), comparados con el catalizador comercial TiO₂ P-25 (AEROXIDE®), utilizando un simulador solar como fuente de radiación. La concentración inicial de BPA fue de 40 mg/L y 2 mg/L. Además, se evaluó el efecto estrogénico *in vivo* mediante la proteína verde fluorescente (GFP). La degradación de BPA fue evaluada por HPLC y la mineralización fue monitoreada mediante la determinación de COT. Después de 100 minutos de reacción bajo radiación UV, P-25 y ECT-1023t degradaron el BPA en un 99% y 76% respectivamente, mientras que con el GO-TiO₂ y N- TiO₂ la degradación fue menor, 40% y 28% respectivamente. Los resultados mostraron que el TiO₂ (ECT-1023t) es un prometedor catalizador para el tratamiento fotocatalítico de bisfenol bajo luz solar debido a que con este catalizador no se formaron intermediarios con actividad estrogénica [93].

Kushwaha et al., en el año 2014 evaluaron la degradación de **estriol** en agua empleando **TiO₂** en fase anatasa **soportado en vidrio**, mediante el empleo de la matriz vítrea de TiO₂-BTBO, la cual se obtuvo al hacer reaccionar el TiO₂ con el vidrio. Se comparó con el uso de TiO₂ soportado en cerámica vítrea (TiO₂-GC). El volumen de la muestra empleada fue de 10 mL, con concentraciones de 1-10 nM de **E3**. El seguimiento de la degradación se llevó a cabo por espectrofotometría de fluorescencia, la cual mostró que el TiO₂-GC bajo radiación UV, fue el más efectivo logrando una degradación del 70% de estriol en 40 min [94].

En 2020, Perondi et al., estudiaron la degradación de **estriol** mediante procesos de **oxidación bajo radiación UV combinada con ozono, peróxido de hidrógeno o TiO₂**

empleando muestras de aguas superficiales naturales del río Cubatão en Brasil. Se determinación los subproductos y rutas de degradación además de la evaluación de toxicidad en organismos acuáticos. Reportan la presencia de bajas concentraciones de estriol en las zonas de muestreo, demuestran la degradación del **E3** en aguas superficiales naturales por acción de los PAO, logrando tasas de remoción del 100% con UV/O₃, se describen 12 subproductos, 11 de ellos descritos por primera vez, que presentan un alto potencial tóxico para los organismos acuáticos de acuerdo con la similitud encontrada con sustancias químicas que presentan toxicidad previamente reportadas [95].

En 2021 Padovan et al., estudiaron la degradación de las hormonas estrona, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol y **estriol**, presentes en el agua del grifo. La degradación se realizó mediante **fotocatálisis solar heterogénea en un reactor fotoquímico de placa plana** (modo reciclaje) utilizando TiO₂ (P25, Evonik) como fotocatalizador.

La eliminación de las cuatro hormonas (250 $\mu\text{g L}^{-1}$ cada una) fue de aproximadamente el 85 % después de 3 h de tratamiento. Sin embargo, incluso después de 9 h de tratamiento, no fue posible eliminar completamente la actividad estrogénica (células MCF-7) del agua tratada [96].

1.3 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA

En relación con la revisión bibliográfica referente a los trabajos de degradación de hormonas en ambientes acuáticos empleando diversas técnicas, se puede mencionar que:

Se ha reportado la presencia de hormonas esteroideas como E3 en agua potable y residual en concentraciones que fluctúan entre ng hasta $\mu\text{g/L}$ [97], [98], [99], [100]. Estas sustancias pueden causar diferentes daños al medio ambiente, generando una alteración de algunas funciones endocrinas en peces y otros organismos acuáticos, incluyendo síntesis y secreción de vitelogenina (proteína específica en hembras) en peces machos, desarrollo de caracteres indefinidos de sexualidad o caracteres secundarios que inducen cambios en la reproducción [95].

La baja eficiencia de remoción de este tipo de hormona empleando procesos convencionales en plantas de tratamiento ha dado como resultado su permanencia en aguas residual y potable.

Los procesos avanzados de oxidación son una alternativa descrita que ha permitido la eliminación de contaminantes recalcitrantes, algunos ejemplos para el tratamiento de agua contaminada con estriol incluyen procesos microbiológicos [101], electroquímicos [102], ozono [103] y fotocátalisis [96].

La fotocátalisis heterogénea con TiO_2 para la oxidación de contaminantes ha probado ser efectiva en los tratamientos de agua. El dopado de la titania con no metales ha mostrado buena eficiencia en degradación de contaminantes orgánicos. Se ha reportado que la incorporación de boro puede reducir el ancho de banda induciendo la

absorción en la región visible, así como disminuir la recombinación de pares e^-/h^+ , mejorando la eficiencia fotocatalítica. Los estudios realizados con el empleo de B-TiO₂, se han efectuado para evaluar la degradación de colorantes, fármacos como atrazina, metoprolol, ibuprofeno, flurbiprofeno y el disruptor endocrino bisfenol A.

Sin embargo, no existen reportes, sobre la degradación del E3 por fotocatálisis heterogénea con un catalizador modificado con boro ni mediante el proceso foto-Fenton. Aunque se han realizado trabajos para la degradación del E3 mediante Fenton, no se encontraron reportes previos relacionados con la degradación mediante foto-Fenton; el empleo de luz solar puede mejorar la eficiencia y sustentabilidad de este proceso.

Se encontró solo un trabajo previo que describe la identificación de subproductos y las rutas de degradación de E3, sin embargo, se realizó empleando una combinación de varios PAO, siendo uno de ellos con el empleo de ozono, lo que representaría un costo elevado su aplicación.

Por otra parte, dado que cada PAO producen radicales $\bullet\text{OH}$ por diferentes vías y se ven afectados por distintas variables (pH, presencia de Fe^{2+} , tiempo) se planteó en este trabajo, comparar los procesos foto-Fenton y fotocatálisis heterogénea (con el catalizador B-TiO₂) buscando generar subproductos menos tóxicos o lograr la mineralización completa.

1.4 APORTACIÓN CIENTÍFICA

Proponer un sistema que permita al menos un 80% de mineralización de la hormona estriol generando subproductos inocuos para el desarrollo de una metodología verde de tratamiento de aguas contaminadas con este tipo de compuestos.

1.5 HIPÓTESIS

La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 modificado con boro o el tratamiento con foto-Fenton permiten la degradación completa y mineralización igual o mayor al 80% de la hormona estriol bajo radiación solar simulada obteniendo un efluente no tóxico.

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 Objetivo general

Evaluar la degradación de estriol mediante fotocátalisis heterogénea con B-TiO₂ y por foto-Fenton solar evaluando el grado de mineralización y la toxicidad del efluente final.

1.6.2 Objetivos específicos

- Sintetizar TiO₂ y B-TiO₂ vía *sol-gel* con diferentes proporciones de boro
- Caracterizar los catalizadores mediante espectroscopia de reflectancia difusa, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, análisis textural por fisorción de nitrógeno, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, espectroscopia Raman.
- Degradar la hormona E3 mediante fotocátalisis heterogénea y por foto-Fenton solar.
- Evaluar la degradación del estriol mediante HPLC y la mineralización mediante la determinación de COT.
- Evaluar la toxicidad de la solución acuosa de estriol durante su degradación mediante el bioensayo Microtox.
- Proponer un mecanismo de degradación de estriol de los subproductos de transformación detectados mediante la técnica de HPLC acoplado a espectrometría de masas.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 Síntesis de TiO_2 y B- TiO_2

La síntesis del catalizador (etapa 1) se llevó a cabo mediante el proceso de *sol-gel*. En la Figura 5 se presenta un diagrama general que describe la metodología seguida para la obtención de los catalizadores. En la síntesis para obtener 1 g de TiO_2 se utilizó el precursor butoxido de titanio (15.13 mL) empleando como solvente el 2-butanol (79.94 mL). Se adicionaron estos componentes bajo agitación constante durante en un matraz bola de tres bocas hasta obtener homogeneidad (30 min). El butoxido de titanio es una sustancia muy reactiva, por tal motivo se adicionó una cantidad apropiada de ácido acético hasta alcanzar un pH de 3, el cual se midió con un potenciómetro Orion (Thermo Electron) dejando la solución acidificada en agitación constante por 30 min. Se continuó con la adición de agua desionizada gota a gota (7.76 mL) manteniendo la agitación constante hasta obtener el *sol* (en este paso ocurre la hidrólisis).

La etapa 2 consiste en la incorporación del boro al TiO_2 , esto se lleva a cabo mediante la adición de ácido bórico como precursor, manteniendo agitación vigorosa con el fin de incorporar totalmente el precursor de boro. Se seleccionaron diferentes porcentajes: 2, 3, y 5 % p/p.

Después de concluir la preparación del *sol* se procede a la siguiente etapa (3), donde mediante un tiempo de reposo de una hora, el *sol* se transforma en un gel. Este se

somete a un proceso de secado por 24 h, manteniendo una temperatura de 80 °C, con el fin de eliminar solventes presentes en el material y así obtener el *xerogel* (polvo blanco).

El *xerogel* fue llevado a un proceso de molienda manual en un mortero para homogenizar los aglomerados de los cristales, y posteriormente fue sometido a un tratamiento térmico en una mufla a 500 °C durante 1 h con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min para promover la densificación y cristalinidad del material. Finalmente, se obtienen los polvos TiO₂ y B-TiO₂ al 2, 3 y 5 % de peso/peso, a una temperatura de 500 °C.

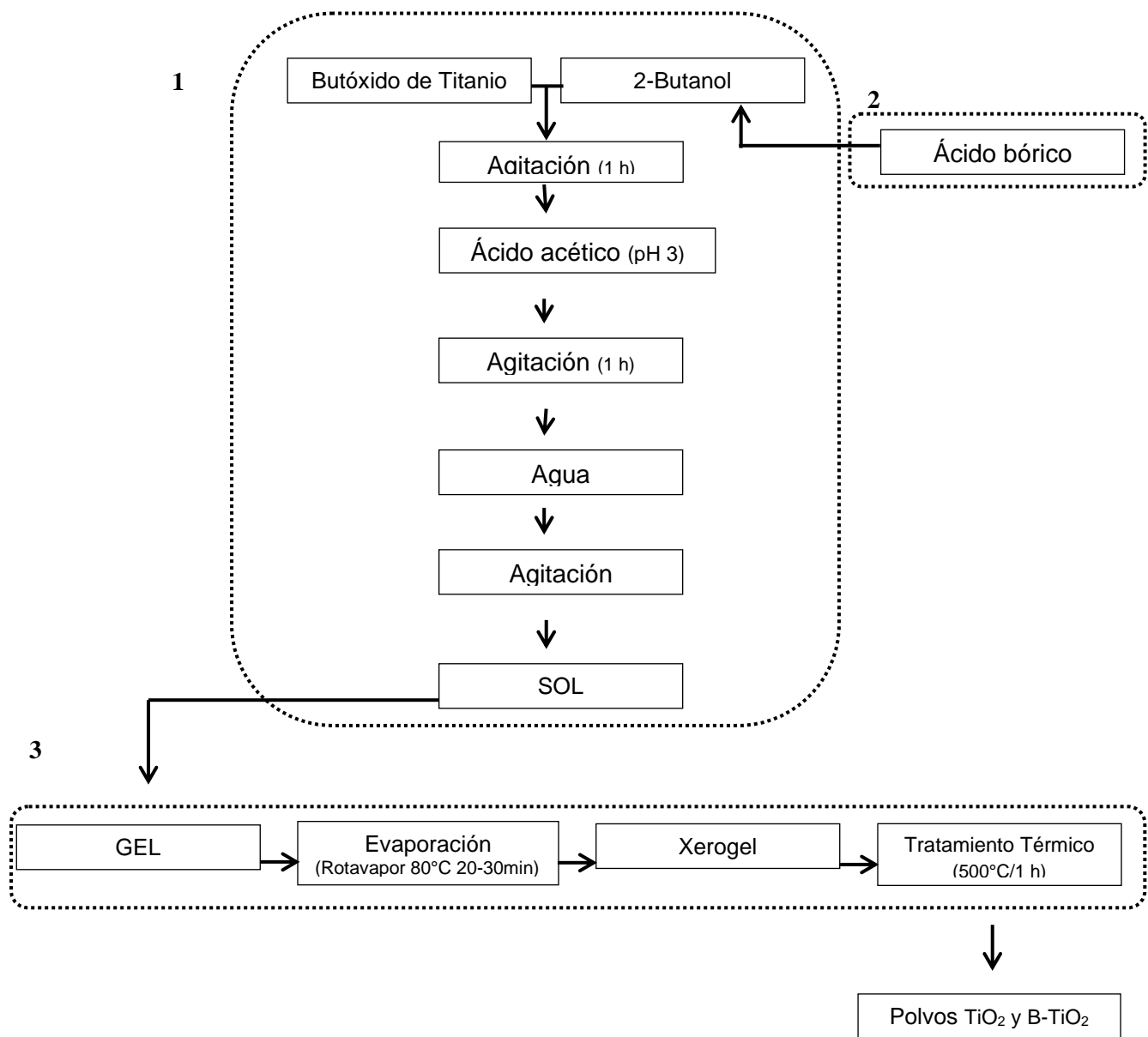


Figura 5. Esquema general de las etapas de procedimiento de síntesis de polvos TiO_2 y B-TiO_2 .

2.2 Caracterización de los materiales

Para los catalizadores obtenidos se emplearon las siguientes técnicas que permiten la caracterización morfológica y estructural de los materiales : Microscopia Electrónica de

Barrido (SEM), análisis superficial (BET), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, espectroscopia Raman y difracción de rayos X (DRX).

2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica permite analizar la morfología del material y el tamaño de partícula. Se basa en el envío de un haz de electrones emitidos por un cátodo de tungsteno que pasan a través de una columna en la que se ha generado un vacío alrededor de 10^{-7} Torr que incide sobre una muestra, la cual genera, a su vez, electrones como respuesta del impacto, que pueden ser detectados mediante dispositivos que registran la cantidad de electrones, que se convierten en una señal digital para generar una imagen. También es posible obtener información sobre la composición química de la muestra analizada mediante microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) [104]. El microscopio empleado fue JEOL JSM-6701F a 5 kV.

2.2.2 Análisis textural por adsorción de N₂

Para calcular el área superficial de los catalizadores sintetizados se empleó el método BET (Brunauer Emmett Teller) realizando mediciones de fisisorción de nitrógeno. La adsorción física permite la caracterización textural debido a que implica fuerzas dispersivas (los calores de adsorción son bajo), del orden de calor latente de vaporización o sublimación de un adsorbato, es reversible (permite el estudio de adsorción y desorción) y es inespecífica (logrando producirse en todas las posiciones

superficiales). La determinación experimental de las isothermas de adsorción con N₂ se realizó con el equipo Quantachrome Autosorb-1. Como tratamiento previo a la obtención de isothermas, las muestras se desgasificaron a 350 °C en un lapso de 6 h, el adsorbato usado fue N₂, el cual se mantuvo por debajo de su punto de ebullición normal (-198.5 °C) en un intervalo de presiones relativas (P/P₀) inferiores a una atmosfera de 0.05 a 1.00 atm.

El diámetro medio de los poros se calculó empleando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [105].

2.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para determinar los estados de oxidación y enlaces entre los elementos del TiO₂ dopado con B se utilizó la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la cual consiste en la incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provocando, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una determinada energía de enlace:

$$E_B = h\nu - E_K - W$$

Donde $h\nu$ es la energía de los fotones, E_K , la energía cinética del fotoelectrón producido, W , la función de trabajo del espectrómetro y E_B , la energía de enlace (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez que se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger).

Esta técnica permite:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error < \pm 10 %).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones Π^* \rightarrow Π [105].

Para la realización de este análisis se preparó previamente una pastilla con cada muestra empleando una prensa hidráulica marca Carver modelo 4350.

Una vez preparado las pastillas son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 10^{-6} torr, para alcanzar el ultra-alto vacío (duración oscila entre varios minutos y horas).

Se coloca la muestra en el interior de la cámara mediante una barra unida a un portamuestras. Dentro de la cámara principal, la muestra se puede orientar en distintas posiciones y se puede seleccionar la zona de la superficie de trabajo, todo ello es controlado mediante una cámara de vídeo.

Para el análisis se utilizó en el equipo Thermo Scientific XPS K-alfa con una fuente de radiación monocromática Al K α .

2.2.4 Espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa

Se empleó esta técnica para registrar el espectro de reflectancia de los sólidos sintetizados y a partir de éste calcular la energía de banda prohibida (E_g). Se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando incide con la superficie de un material en un rango de longitud de onda de 190 a 800 nm. Para realizar estas mediciones se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific modelo Nicolet 300 acoplado con una esfera de integración (TFS-Praying Mantis) en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm usando un tamaño de paso de 1 nm y BaSO_4 como material de referencia.

Cuando se produce la radiación con el material ocurren procesos de dispersión y absorción de forma simultánea, para analizar los datos es necesario aplicar una teoría que contemple ambos procesos. A partir de los datos de reflectancia obtenidos del espectro registrado se aplicó la función de Kubelka-Munk modificada (ecuación 12).

$$F(R) = \frac{(1-R^\infty)^2}{2(R^\infty)} \quad (12)$$

$$((R(F))(E))^{1/2} \quad (13)$$

$F(R)$ la función de reflectancia difusa, tomando en cuenta que cuando la profundidad de la muestra es infinita se define como R^∞ [105], [106]. Los valores de E_g fueron obtenidos al graficar la función modificada de Kubelka-Munk (ecuación 13) en función de la energía de luz absorbida (E , eV) extrapolando una línea recta en el cambio de pendiente hacia el eje de la abscisa.

La energía de E_g en valores de longitud de onda (λ , nm) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (14)$$

Donde:

h = constante de Planck (4.13×10^{-15} eV/s)

c = velocidad de la luz (3×10^8 m/s)

E = energía en eV

2.2.5 Espectroscopia Raman

Para corroborar las señales emitidas de las fases cristalinas de los materiales calcinados se utilizó la espectroscopia Raman. En la cual cuando una radiación pasa a través de un medio transparente, una fracción del haz de luz es dispersada por acción de las especies presentes, los fotones dispersados tienen la misma energía (frecuencia), y por lo tanto la misma longitud de onda. Sin embargo, una pequeña fracción de luz (aproximadamente 1 en 10⁷ fotones) es dispersada con una longitud de onda diferente, generalmente menor a la del haz incidente. Los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. El efecto Raman sucede cuando un fotón incide en una molécula e interacciona con el dipolo eléctrico de la molécula. Es una forma de espectroscopia

electrónica y el espectro contiene frecuencias vibracionales, sus espectros son de gran importancia en campos como los de semiconductores y polímeros [107].

La medición se llevó a cabo utilizando el espectrómetro Jobin-Yvon T64000.

2.2.6 Difracción de rayos X (DRX)

Se usó la técnica de DRX para determinar las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados. En este método los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando los patrones de difracción, a partir de estos patrones se determinan las fases cristalinas. Se utilizó el difractómetro de rayos X Bruker utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Las mediciones se realizaron en un rango de 5 a 90° con un tamaño de paso de 0.05°.

A partir de los datos de cada difractograma de los diferentes catalizadores y considerando el pico de mayor intensidad, se calculó el tamaño de cristalito [105], [107] aplicando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{(K) (\lambda)}{(B) (\cos \theta_B)} \quad (15)$$

Donde:

t = tamaño de cristalito (nm)

K = constante dependiente de la forma del cristalito (0.9)

λ = longitud de onda de los rayos X (nm)

B = anchura del pico de máxima intensidad a media altura (101) de la fase anatasa

Θ_B = ángulo de Bragg del mismo pico

2.3 Cuantificación de boro

Para determinar la cantidad de boro incorporado en los materiales sintetizados de TiO_2 se empleó el método del ácido carmínico, el cual se basa en la reacción del carmín en ácido sulfúrico concentrado con el boro lo que da lugar a un complejo de color azul que absorbe a 610 nm permitiendo su determinación espectrofotométrica.

Para realizar esta determinación se realizó una digestión ácida de los sólidos, se utilizó 0.1 g de catalizador, se colocaron en los tubos de microondas añadiendo posteriormente 3 mL de H_2O_2 concentrado y 2 mL de HCl al 1%. Se realizó una predigestión a temperatura ambiente en la campana de extracción por 30 min, posteriormente se realizó la digestión por microondas en el equipo modelo Mars 6, marca CEM, con una rampa desde temperatura ambiente hasta 180 °C por 15 min y se mantuvo a 180° por 20 min. Los catalizadores digeridos se trasvasaron a tubos Falcon diluyéndose con agua desionizada hasta un aforo de 10 mL, después se tomó una alícuota de 0.5 mL y se aforó a un volumen de 10 mL. Las muestras se filtraron empleando un filtro nylon de 0.45 μm .

Posteriormente se adicionaron 3 mL de ácido carmínico a 0.5 mL de muestra obtenida del proceso descrito anteriormente, se dejó reposar por 30 min y finalmente se dio lectura mediante espectrofotometría UV-Vis a 610 nm [108].

2.4 Degradación de estriol

La degradación de estriol se realizó mediante dos procesos avanzados de oxidación, fotocátalisis heterogénea solar y foto-Fenton solar. Se realizó una comparación entre ellos, bajo condiciones experimentales similares: empleando un volumen de 250 mL, concentración inicial de E3 correspondiente a 10 ppm, temperatura ambiente, un periodo de oscuridad por 30 min posteriormente se realizó el monitoreo del proceso a diferentes valores de energía acumulada (Q_{uv}) los experimentos fueron realizados hasta 400 kJ/m² de Q_{uv} , empleando un simulador solar Suntest XLS+ Heraeus (capaz de emitir una radiación de 200 a 800 nm) (Figura 5).

2.4.1 Fotocátalisis heterogénea solar

La degradación de la solución de estriol (10 mg/L) como se muestra en Figura 6 se llevó a cabo con un volumen de 250 mL, pH original de 7.20 el cual fue medido con un potenciómetro Thermo Scientific modelo Orion star A111. Como primer paso se añadió 1g/L del catalizador correspondiente (TiO_2 o B- TiO_2) a la solución de estriol, posteriormente se mantuvo durante 30 min en oscuridad, es decir con la lámpara apagada. Con ello se puede estimar la cantidad del contaminante que se adsorbe en el

catalizador. Posterior a este tiempo se inicia la reacción fotocatalítica, encendiendo la lámpara del equipo de simulación solar Suntest XLS+, con condiciones de intensidad de 60 kJ/m², y una temperatura de 45 °C. La degradación se realizó bajo agitación constante, tomando muestras a diferentes valores de energía acumulada: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 360 y 400 kJ/m², las cuales fueron filtradas utilizando filtros de nylon de 0.45 µm.

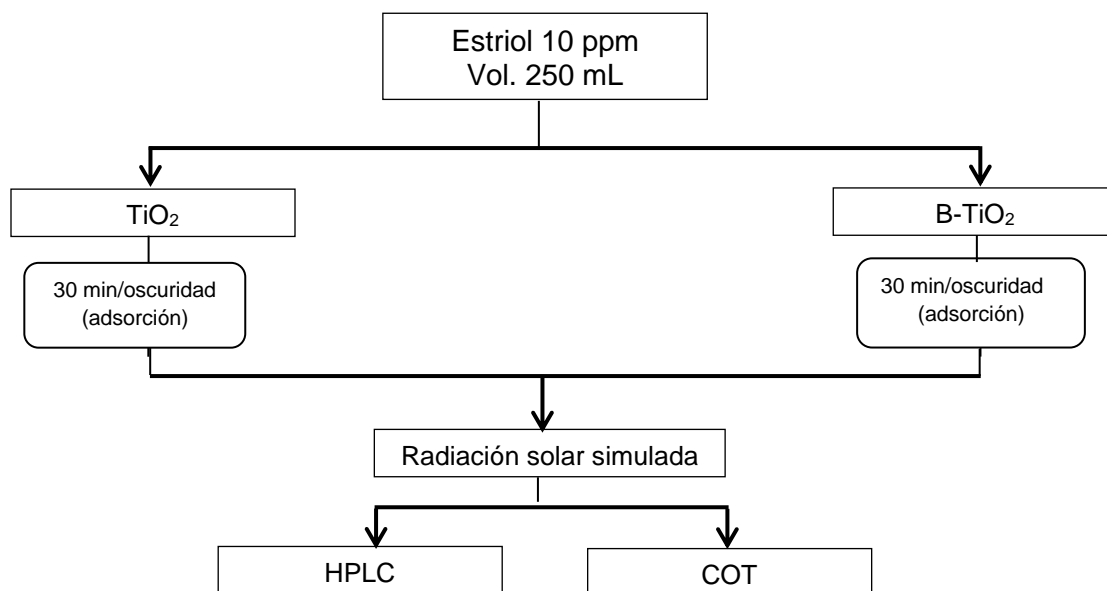


Figura 6. Esquema general del procedimiento para la degradación de estradiol por Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ y B-TiO₂.

2.4.2 Foto-Fenton-solar

Para los experimentos realizados por el proceso de foto-Fenton (Figura 7), se empleó el mismo volumen de 250 mL de solución de estriol con la misma concentración de 10 mg/L. Bajo agitación magnética constante, se acidifica la solución con ácido sulfúrico al 5% hasta obtener un pH de 2.9, realizando la medición con el potenciómetro previamente calibrado.

Se adicionaron el hierro y el peróxido de hidrógeno ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) en relaciones molares de 1:10, 1:20 y 1:30 mmol, para iniciar la reacción Fenton. Durante este proceso se irradia con luz solar simulada con intensidad de 60 kJ/s, hasta acumular una energía de 150 kJ/m², la reacción foto-Fenton se llevó a cabo en el equipo de simulación solar Suntest XLS.

La recolección de las muestras se realizó de igual forma que en la fotocatalisis heterogénea, salvo que, en este caso, posterior a la toma de muestra es necesario detener la reacción de Fenton. Esto se logra mediante la adición de hidróxido de sodio al 10% para provocar la precipitación del hierro en forma de hidróxidos deteniendo así la reacción de Fenton y eventual degradación del compuesto.

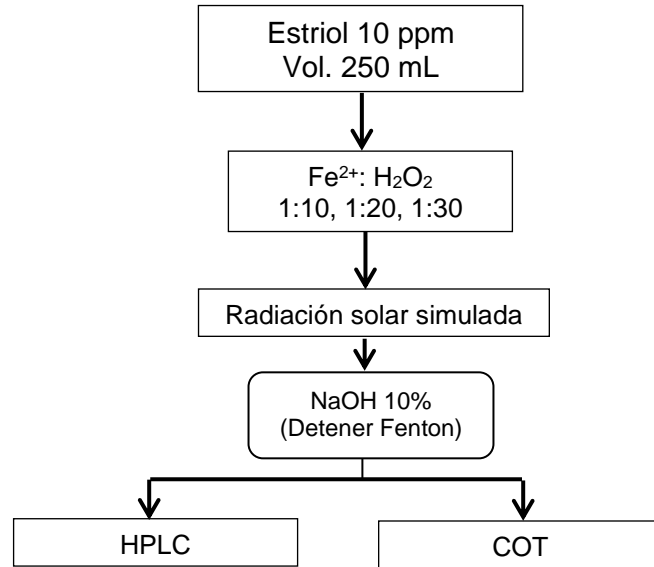


Figura 7. Esquema general del procedimiento para la degradación de estradiol por foto-Fenton.

2.5 Análisis de Carbono Orgánico Total (COT)

El grado de mineralización del estradiol durante las degradaciones de cada proceso se evaluó mediante la determinación de la cantidad de carbono orgánico total disuelto. Para llevar a cabo este análisis se tomaron alícuotas de 14 mL, se filtraron y analizaron en el Equipo Analizador de COT marca Shimadzu (TOC-V CSH).

Esta técnica consiste en la medición del carbono orgánico total a través de la oxidación catalítica de la muestra, el CO₂ desprendido de esta reacción es medido por un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR), la concentración de CO₂ presente se relaciona con el carbono orgánico total separando el carbono inorgánico previamente por medio de acidificación de la muestra.

2.6 Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)

Con el fin de dar seguimiento a la degradación del estriol se utilizó un sistema cromatográfico, el equipo HPLC YL9100 marca Young lin, con detector de UV, empleando una columna Hyperclone C18 Phenomenex (250 x 4.6 mm, 5 μ m) como fase estacionaria. La longitud de onda seleccionada fue de 200 nm para la hormona E3, utilizando un volumen de inyección de 20 μ L a una velocidad de flujo de 1 mL/min. La fase móvil fue una mezcla de acetonitrilo con agua en una proporción de 35:65 (v/v). Las señales cromatográficas se obtuvieron por triplicado. Bajo estas condiciones experimentales, el estriol tuvo un tiempo de retención de 6.01 min. Para realizar la cuantificación de E3 se realizaron curvas de calibración en intervalos de 1 a 10 mg/L, por triplicado, obteniendo un coeficiente de regresión de 0.9933.

2.7 Determinación de ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos generados de la degradación del estriol se determinaron por cromatografía de exclusión iónica. Se utilizó el equipo HPLC YL9100 marca Young lin, con detector de UV, con una columna Bio-Aminex (300 mm x 7.8 mm) marca Bio-Rad, una fase móvil de H₂SO₄ 4 Mm para eludir a los ácidos a 0.8 mL/min, los cuales se observaron a una longitud de onda de 200 nm, utilizando un volumen de inyección de 20 μ L.

2.8 Identificación de subproductos

Los subproductos de la degradación fotocatalítica fueron analizados por medio de HPLC acoplado a Espectrometría de masas con una fuente de ionización por electrospray (ESI) en modo de ionización positiva, el equipo empleado fue HPLC YL9100 con detector de masas marca Advion, equipado con una columna Hyperclone C18 Phenomenex (250 mm x 4.6 mm, 5 μ m), los eluyentes de la fase móvil fueron acetonitrilo: agua (50:50). El volumen de inyección fue de 20 μ L y un caudal de 0.3 mL/min y longitud de onda de 200 nm. Las alícuotas fueron analizadas en el HPLC/MS-ESI con una fuente de iones con caudal de 0.3 mL/min y un promedio de espectros de masas de 50 escaneos cada 0.02 s. En modo de escaneo completo utilizando una relación m/z de 10 a 600. Las condiciones de ionización fueron: temperatura capilar de 200 °C, gas de ionización (N₂) a un flujo de 20 mL/min, voltaje de spray -2.60 Kv, gas nebulizador y flujos de gas de cortina de 30 y 10 mL/min, respectivamente.

2.9 Bioensayo de toxicidad

Para la evaluación de la toxicidad de la hormona se empleó el método de Microtox utilizando el equipo portátil DeltaTox II de Modern Water. Este equipo tiene como base el uso de la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri* (*V. fischeri*), que es una bacteria marina no patógena empleada para determinar la toxicidad de una sustancia. Como parte de su metabolismo, esta bacteria emite luz propia, la cual es medida como luminiscencia por medio del equipo DeltaTox, posteriormente, al ser expuesta a la sustancia tóxica se presenta un decremento en la emisión de luz y de esta manera, el

porcentaje de cambio en la luminiscencia puede ser relacionado directamente con la toxicidad de la solución evaluada [109], [110]. Se tomaron en cuenta los parámetros de pH con valores entre 6 a 8 unidades, temperatura de vial aproximada de 15°C, para evitar choques térmicos. La toxicidad del estriol se evaluó utilizando el catalizador B-TiO₂ y el proceso foto Fenton que exhibió el mejor rendimiento fotocatalítico, las muestras se recogieron con diferentes valores de energía acumulada durante las reacciones. La emisión de luz de las muestras se comparó con la emisión de luz de un control después de 10 minutos de exposición a las bacterias (blanco de reactivo). La regulación en nuestro país bajo la norma NMX-AA-112-SCFI-2017 [111] establece que una bioluminiscencia mayor al 10% en contraste con la muestra control indica que la sustancia es tóxica, muestras con valores al 10% de inhibición son categorizadas como no tóxicas.

2.10 Disposición de residuos

Los residuos de los tratamientos utilizados se depositaron en los contenedores A, C y E orgánico, disponibles en el almacén temporal de residuos del laboratorio de fotocátalisis y electroquímica ambiental.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Determinación del contenido de boro en los catalizadores modificados

En la Tabla 1 se aprecia que el contenido real de boro en el TiO₂ (determinado por método espectrofotométrico) es menor que el valor teórico esperado; sin embargo, las cantidades experimentales están cerca de las teóricas, a excepción del catalizador B-TiO₂ 5% en el cual se incorporó aproximadamente la mitad de lo esperado. Algunos estudios como el de Quiñones et al. [112], informaron un comportamiento similar cuando se incorporan mayores cantidades de boro, por ejemplo, en un catalizador de B-TiO₂ al 12 % en peso preparado por vía sol-gel, solo se introdujo un 3.55 % en peso de B.

Tabla 1. Cuantificación de B en los catalizadores sintetizados.

| Catalizador | Incorporación de B (%p/p) |
|----------------------------|---------------------------|
| B- TiO ₂ 2% p/p | 1.3 ± 0.05 |
| B- TiO ₂ 3% p/p | 2.7 ± 0.03 |
| B- TiO ₂ 5% p/p | 2.2 ± 0.04 |

3.2 Caracterización de fotocatalizadores

3.2.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) fue empleada en este estudio para evaluar las fases cristalinas presentes y el tamaño de cristal de los polvos sintetizados.

En la Figura 8 se presenta el patrón de difracción de rayos X del TiO_2 , así como de los catalizadores dopados con boro (2, 3, 5%) sintetizados por *sol-gel* y calcinados a 500 °C. Con respecto al TiO_2 , las reflexiones observadas fueron asociadas al patrón de difracción correspondiente a la fase anatasa. Se identificaron señales en 25.5°, 38°, 54.2°, 55°, 63°, 70° y 75° de 2 θ correspondientes a esta fase cristalina, con el pico más intenso en el plano 101 en concordancia con lo reportado en la literatura, donde esta temperatura de calcinación se asocia con la formación de esta fase [113].

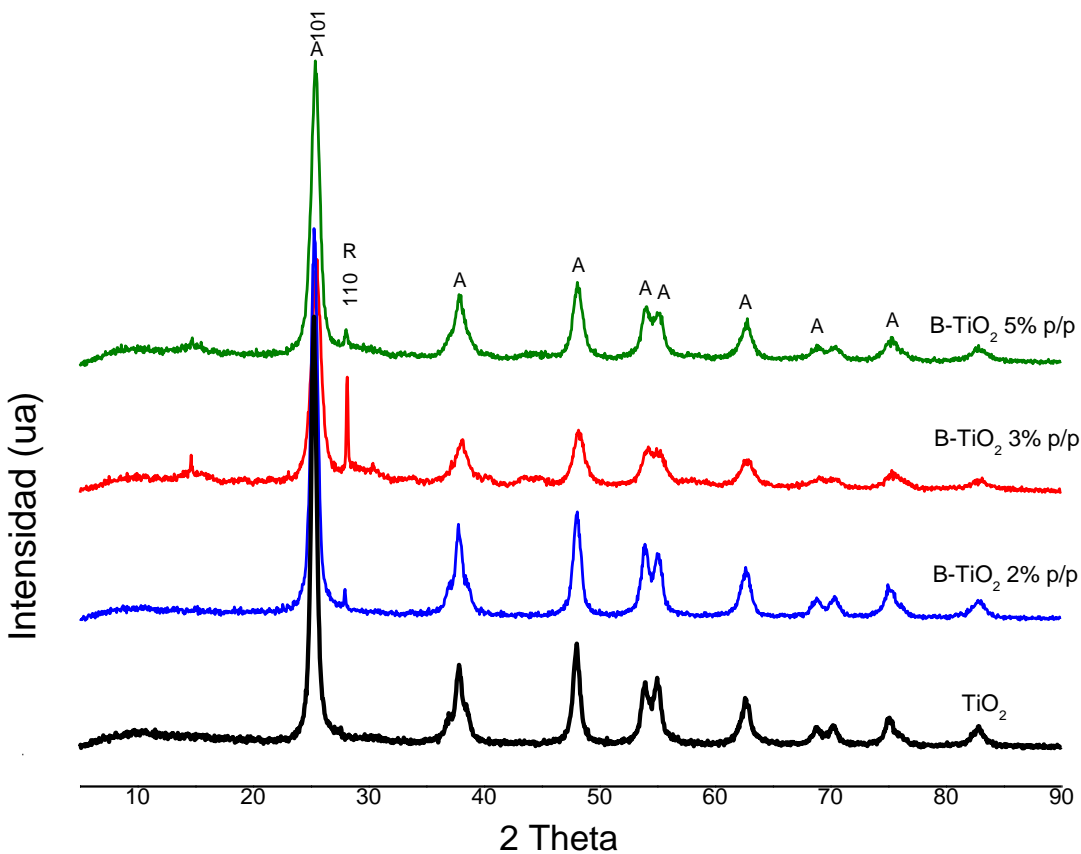


Figura 8. Patrones de DRX de los catalizadores TiO_2 y TiO_2 dopado con B.

En los materiales modificados con boro se observaron señales a 25.5° , 38° , 48.1° , 54.2° , 55° , 63° , 70° y 75° de 2θ correspondientes también a la fase anatasa (JCPDS 21-1272), cabe mencionar que se aprecia una señal a 27.5° de 2θ atribuida a la reflexión más intensa de la fase rutilo en el plano 110, a diferencia del TiO_2 sin modificar, en donde solamente se observan las reflexiones correspondientes a la fase anatasa, estos resultados indican que el boro está incorporándose a la estructura cristalina del TiO_2 . En los catalizadores dopados con boro (2, 3, 5 %) se observa que la señal del pico de la fase rutilo se incrementó a medida que aumentó el contenido de boro. Como se discutió en la sección anterior, el catalizador B- TiO_2 3% presentó la mayor cantidad de B incorporado (2.7%) por lo que se observa en este catalizador la señal del rutilo con mayor intensidad. Estos resultados son congruentes con lo descrito en la literatura, ya que diversos autores han reportado que el dopado con este no metal afecta la estructura cristalina de la anatasa favoreciendo la diversidad de las fases cristalinas, y mejorando la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 [114], [115], [116], [117].

En la Tabla 2 se muestran los valores calculados de tamaño de cristalito para cada catalizador, que fueron obtenidos usando la ecuación de Scherrer.

Aquí se hace notar que existe una disminución en el tamaño con la incorporación del boro; este no metal provoca un ensachamiento en el pico de difracción, el cual es el que se considera para realizar el cálculo del tamaño de cristalito. Los tamaños de cristal estimados por la fórmula de Scherrer (a partir del pico 101) son 17.81 nm para el TiO_2 mientras que los catalizadores modificados con boro muestran una disminución del tamaño de cristalito a medida que la cantidad de boro incorporada aumenta. Esto señala que las propiedades del semiconductor se pueden estar modificando debido a la presencia de B causando defectos en la red cristalina del material coincidiendo con

trabajos previos de Cavalcante et al. [118], Khan et al. [119] y Wang et al. [120] que han reportado tamaños de partícula similares a los obtenidos. Asumiendo que el dopado con B puede inhibir el crecimiento del cristal de TiO₂ asociado a la incorporación del boro de forma intersticial como B³⁺ que equilibra la carga residual de TiO₂ y conduce a una reducción de las energías superficiales, que a su vez impide el crecimiento del cristalito.

Tabla 2. Tamaño de cristalito para los catalizadores sintetizados TiO₂ y B-TiO₂ aplicando la fórmula de Scherrer.

| Catalizador | Tamaño de cristalito (nm) |
|----------------------------|---------------------------|
| TiO ₂ | 17.81 |
| B- TiO ₂ 2% p/p | 9.13 |
| B- TiO ₂ 3% p/p | 7.33 |
| B- TiO ₂ 5% p/p | 6.06 |

3.2.2 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 9. En todos los fotocatalizadores sintetizados se pueden observar bandas Raman correspondientes a la fase anatasa a 144 (Eg), 197 (Eg), 399 (B1g), 513 (A1g), 519 (B1g) y 639 cm⁻¹ (Eg). Una señal a 236 cm⁻¹ se puede observar en las muestras de B-TiO₂ y se atribuye a la fase rutilo del TiO₂ [121], [122], este resultado concuerda con los análisis de DRX.

Con la incorporación de boro a la estructura del TiO₂, la intensidad de las señales correspondientes a las fases cristalinas es mayor que la del material sintetizado sin dopar, confirmando que la estructura del TiO₂ fue modificada.

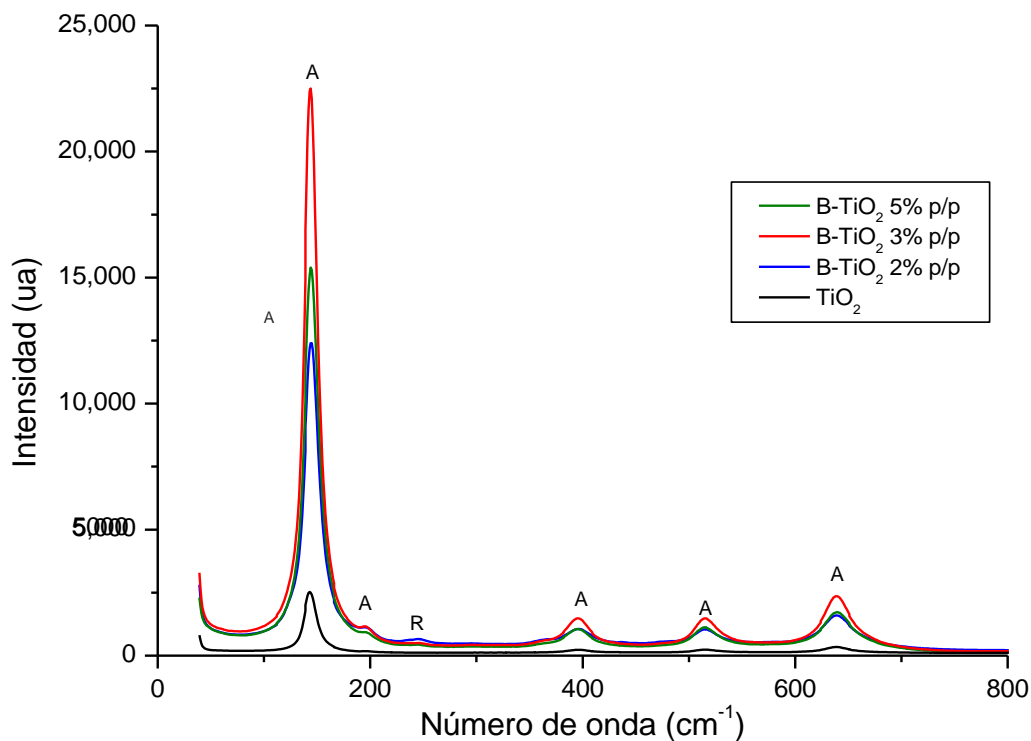


Figura 9. Espectros Raman del catalizador TiO_2 y el TiO_2 dopado con boro al 2, 3 y 5% p/p.

3.2.3 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

En la Figura 10 se presenta la representación gráfica de la función de Kubelka-Munk modificada de los diferentes catalizadores sintetizados a partir de la cual se determinaron los valores de energía de banda prohibida, en la Tabla 3 se muestran los valores de E_g del TiO_2 P25 comercial y los materiales sintetizados TiO_2 y TiO_2 modificados con B.

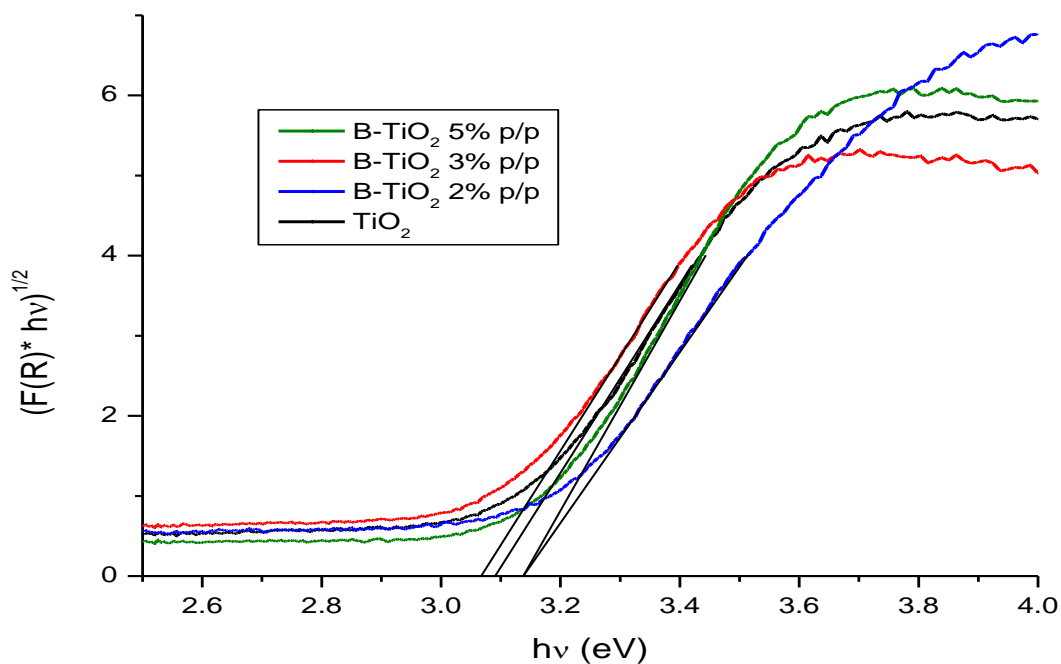


Figura 10. Gráfico de Tauc para el cálculo de E_g de los catalizadores TiO₂ y B-TiO₂ al 2, 3 y 5 % p/p.

Tabla 3. Valores de E_g y longitud de onda de absorción calculadas por la función de Kubelka-Munk de los catalizadores.

| Catalizador | E_g (eV) | λ (nm) |
|----------------------------|------------|----------------|
| Degussa P-25 | 3.2 | 387 |
| TiO ₂ sol-gel | 3.09 | 401 |
| B- TiO ₂ 2% p/p | 3.13 | 396 |
| B- TiO ₂ 3% p/p | 3.06 | 405 |
| B- TiO ₂ 5% p/p | 3.13 | 396 |

En la literatura se ha reportado que el catalizador comercial TiO₂ Degussa P25, con una composición 70% anatasa y 30% rutilo, exhibe un bandgap de 3.2 eV, correspondiente a energía del UV (387 nm) tal y como se muestra en la Tabla 3.

Los valores de E_g para el dióxido de titanio con boro al 2% y 5% son similares mostrando un ligero desplazamiento del borde de absorción hacia el azul comparado con el TiO_2 sin modificar, mientras que el B- TiO_2 3% p/p exhibe un valor menor de E_g que el TiO_2 P-25 y ligeramente menor que el del TiO_2 puro sintetizado por sol gel indicando un ligero desplazamiento hacia la región del visible concordando con estudios previos [112], [118] y los cálculos teóricos realizados por Xu et al. [123]. Estos autores señalan que la mejora en la actividad fotocatalítica del catalizador TiO_2 modificado con boro, es atribuida principalmente a una menor recombinación de los pares e^-/h^+ y no tanto al estrechamiento de la E_g .

3.2.4 Análisis por Espectroscopia electrónica de rayos X

El espectro XPS de los catalizadores de TiO_2 y los dopados con B se muestran en la Figura 11. En todos los materiales se observa la presencia de picos característicos de los átomos de Ti y O. El pico más intenso correspondiente a la posición Ti 2p se presenta a una energía de enlace de 458.5 eV y el pico del O 1s se observa en 530.2 eV correspondiente a los enlaces Ti-O como se ha reportado en estudios previos [114], [118]. El pico de C 1s proviene del carbono amorfo utilizado para el instrumento de medición del XPS o puede originarse a partir del carbón residual del precursor empleado en la síntesis de catalizadores. Por otro lado, la señal de B con una energía de enlace de alrededor de 192 eV se observó en los espectros de catalizadores dopados con boro, que es característica de la incorporación de boro de manera intersticial en el TiO_2 [91].

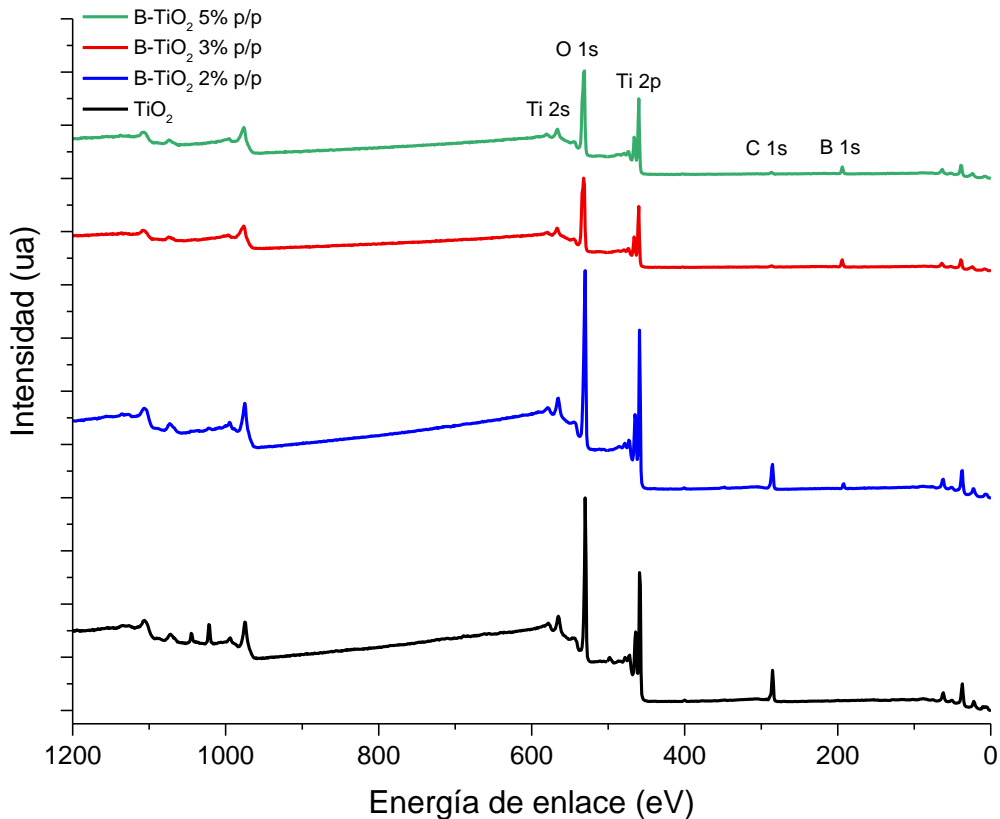


Figura 11. Espectros XPS del TiO₂ y de los catalizadores B-TiO₂ al 2, 3 y 5% p/p.

Además, se realizó el análisis de los espectros de alta resolución de los átomos de Ti, O, y B. La Figura 12a muestra la deconvolución del pico correspondiente a Ti 2p, en los espectros de los catalizadores TiO₂ y B-TiO₂ en el que se desdoblan señales de Ti 2p_{3/2} a 458.3 eV y Ti 2p_{1/2} a 458.5 eV respectivamente, correspondientes al Ti⁴⁺ que se desplaza a mayor energía a medida que aumenta el contenido de boro. Este desplazamiento indica que la incorporación de boro en la red de TiO₂ reduce la densidad electrónica del Ti 2p como lo reportado por Cano-Casanova et al [92] y Cavalcante et al. [118].

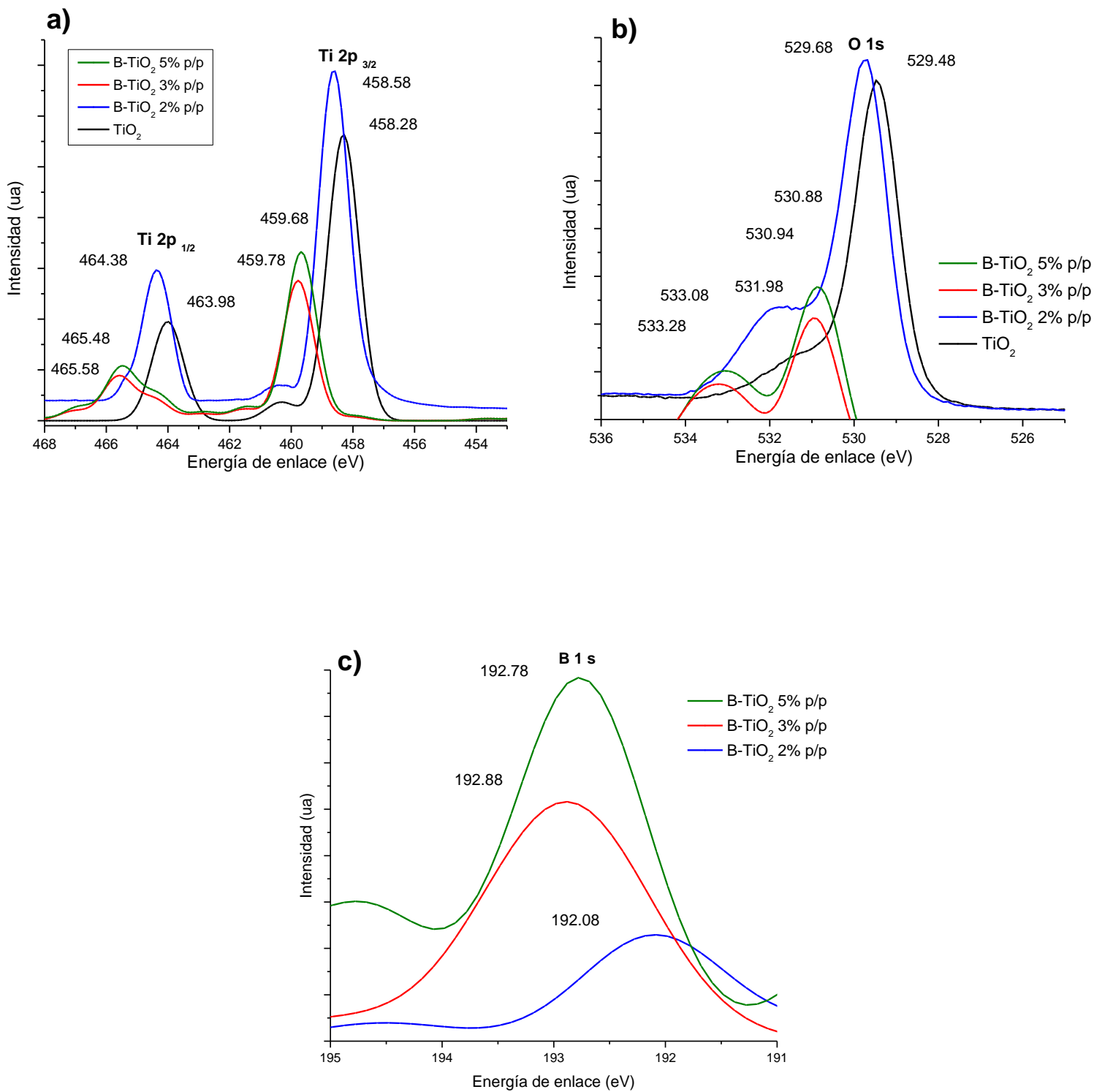


Figura 12. Espectros XPS de: a) Ti 2p, b) O 1s y c) B 1s de los catalizadores sintetizados.

En la Figura 12b se muestra la deconvolución del pico correspondiente al átomo de O en donde es posible observar los espectros del O 1s del TiO₂ modificado y sin modificar. En el caso del TiO₂ puro, el pico intenso observado a 529.48 eV está relacionado con los enlaces Ti-O con un ensanchamiento hacia energías más altas que corresponden a los grupos OH de la superficie [112]. Para la muestra B-TiO₂ 2% p/p, la región O 1s exhibió dos picos, el pico principal corresponde al enlace Ti-O a 529.7 eV y la señal a 532 eV es asignada al enlace B-O, lo que confirma la incorporación de átomos de boro en la red de TiO₂. Respecto a las muestras con 3 y 5% de boro se puede observar un desplazamiento de los picos del O 1s a una mayor energía de enlace. Además, el segundo pico a 533 eV se atribuyó al enlace B-O en H₃BO₃ o B₂O₃, de acuerdo con lo reportado por Quiñones et al [112]. Por lo tanto, el análisis XPS del O 1s de estos catalizadores sugiere que los átomos de boro se incorporaron en la matriz de TiO₂ y algunas especies de H₃BO₃ y B₂O₃ en la superficie [92]. Por otro lado, la ocupación del B en posiciones intersticiales podría producir un desplazamiento hacia el azul en las propiedades de absorción de los materiales dopados. Esto concuerda con los resultados obtenidos de E_g, donde el cambio observado no fue significativo.

La Figura 12c, se muestra el espectro de la región B 1s, de los materiales dopados con boro. La región B 1s del catalizador B-TiO₂ 2% p/p exhibe un pico a 192 eV que corresponde al boro intersticial, incorporado en la red del TiO₂, y el entorno químico que lo rodea podría ser Ti-B-O, como lo reportado por el grupo de Bagwasi et al. [124] donde identifica una señal a 191.9 eV atribuida a boro intersticial [92], [125], [126].

De acuerdo con Chen et al. [125], se obtienen los radios de los átomos de B y Ti, donde se encuentra que el radio para B³⁺ es de 0.023 nm, siendo mucho más pequeño que el

radio del Ti^{4+} con 0.064 nm, es difícil para el B^{3+} reemplazar el sitio del Ti^{4+} , por lo que se estima que la mayoría de los átomos de boro son dopados en la matriz del TiO_2 de forma intersticial.

La región XPS B 1s de los nanomateriales B- TiO_2 3% p/p y B- TiO_2 5% p/p consisten en un punto máximo en energías de enlace de 192.8 y 192.9 eV, respectivamente. Dozzi et al. [127] describieron que los picos de B a energías de enlace más altas (192.8, 193.3 y 194 eV) indican la posible formación de micro agregados de B_2O_3 en la superficie de la estructura de TiO_2 , lo que significa que los catalizadores dopados con 3 y 5% de boro estaban cubiertas por B_2O_3 disperso en la superficie en una cantidad muy pequeña que no es detectada por la DRX [92], [128].

3.2.5 Análisis superficial

Las isothermas de fisisorción de N_2 registradas de los materiales preparados se presentan en la Figura 13. Las isothermas observadas se clasifican como tipo IV según la clasificación de la IUPAC [129], y son características de los sólidos mesoporosos. Los característicos lazos de histéresis de tipo H1 son distintivos de los polvos que poseen poros en forma de bote de tinta.

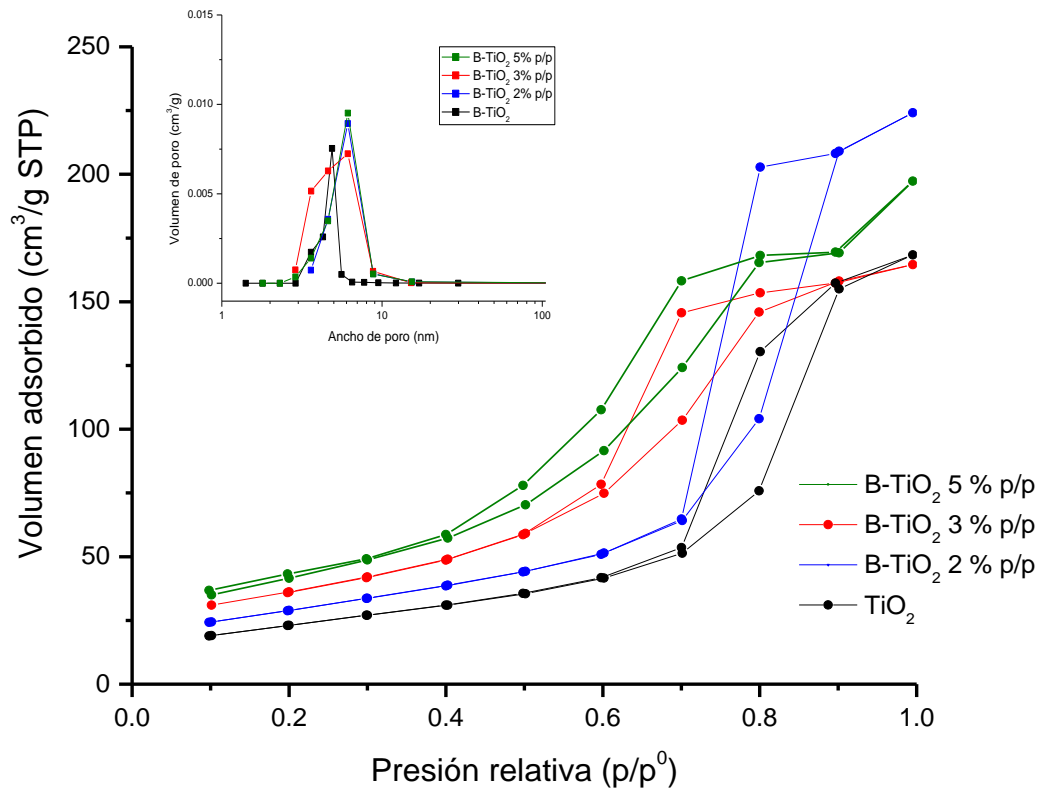


Figura 13. Isothermas de adsorción de N₂ de los catalizadores TiO₂ y B-TiO₂ al 2, 3 y 5% p/p.

El área superficial específica de los fotocatalizadores se calculó a partir de las isothermas de adsorción-desorción por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), y los valores se muestran en la Tabla 4. En comparación con el TiO₂ puro, los catalizadores de TiO₂ dopados con B muestran una mayor área superficial, lo que concuerda con la disminución del tamaño de cristalito obtenido en el análisis de DRX. En general, un semiconductor con una mayor área superficial tiende a tener una mejor capacidad de adsorción de los contaminantes, mejorando su actividad fotocatalítica [118], [130]. Los

valores promedio del tamaño de poro obtenidos de 4.88 a 6.12 nm, como se observa en la Tabla 4, corresponden a materiales mesoporosos (2-50 nm).

Tabla 4. Valores de área superficial (BET) y tamaño promedio de poro del TiO₂ y B-TiO₂ al 2, 3 y 5%.

| Catalizador | Área superficial (m ² /g) | ^a Tamaño promedio de poro (nm) |
|----------------------------|--------------------------------------|---|
| TiO ₂ | 85 | 4.88 |
| B- TiO ₂ 2% p/p | 121.3 | 6.11 |
| B- TiO ₂ 3% p/p | 153.2 | 6.11 |
| B- TiO ₂ 5% p/p | 130.7 | 6.12 |

^a Calculado con el método BJH.

3.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido

Las imágenes SEM correspondientes a los catalizadores sintetizados con diferentes cantidades de boro y sin dopar se muestran en la Figura 14.

El examen de la superficie revela que la morfología exhibe forma esférica con un tamaño de partícula que oscila entre 20 y 25 nm para el TiO₂ puro y dopado. La incorporación de boro no parece modificar la morfología de las partículas de TiO₂, lo que podría deberse a las pequeñas cantidades de boro que se añadieron a los catalizadores. Sin embargo, las partículas esféricas se aglomeran, generando agregados más grandes [118].

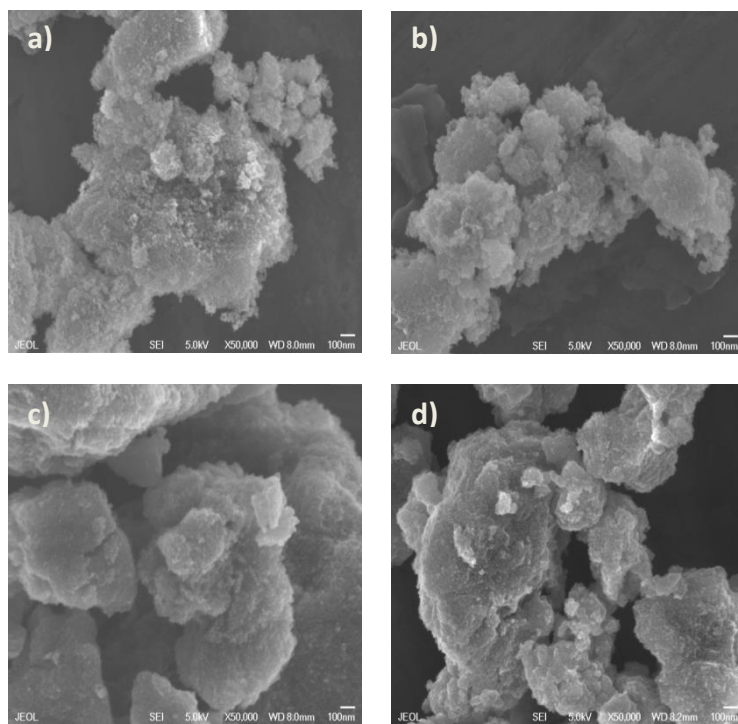


Figura 14. Imágenes del SEM de los catalizadores de a) TiO_2 , b) B- TiO_2 2%, p/p c) B- TiO_2 3% p/p y d) B- TiO_2 5% p/p.

3.3 Implementación del método cromatográfico

Para la determinación del estriol fue necesaria la implementación de método cromatográfico previamente. Este método se estableció con base a las condiciones anteriormente reportadas por Chen et al [131]. En la Figura 15 se muestra el cromatograma obtenido con un estándar de concentración de estriol de 10 mg/L empleando la fase móvil acetonitrilo: agua (35:65) a una velocidad de flujo de 1 mL/min, logrando la separación con una columna Hyperclone C18 5 μm ; se puede observar un pico simétrico bien definido, a un tiempo de retención de 6.01 min.

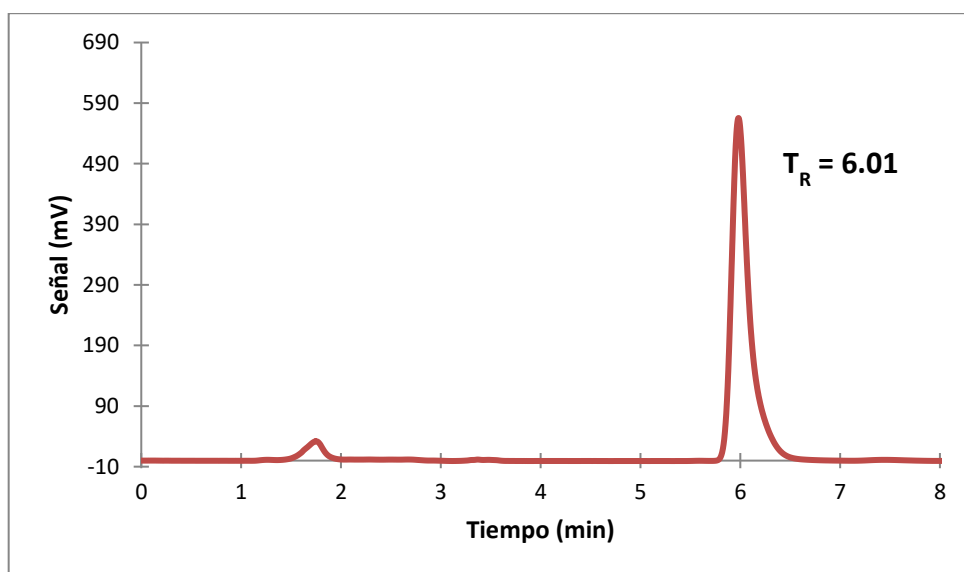


Figura 15. Cromatograma de estándar de estriol de concentración de 10 mg/L.

En la a Tabla 5 se muestran los parámetros cromatográficos empleados para la separación y medición de estriol.

Tabla 5. Condiciones cromatográficas para la separación y medición de estriol.

| | |
|-------------------------------|--------------------------|
| Columna | Hyperclone C18 5µm |
| Fase móvil | Acetonitrilo: agua 35:65 |
| Caudal | 1 ml/min |
| Tipo de elución | Isocrática |
| Tiempo de retención | 6.01 min |
| Volumen de inyección | 100 µL |
| Presión | 2100 psi |
| Longitud de onda de detección | 200 nm |

Una vez seleccionadas las mejores condiciones para la separación cromatográfica, se construyó una curva de calibración obtenida en base al área del pico en función de la concentración del estriol. Se emplearon 6 estándares de concentraciones de 1, 2, 4, 6, 8 y 10 mg/L, como lo muestra la Figura 16 obteniéndose una $R^2 = 0.9933$.

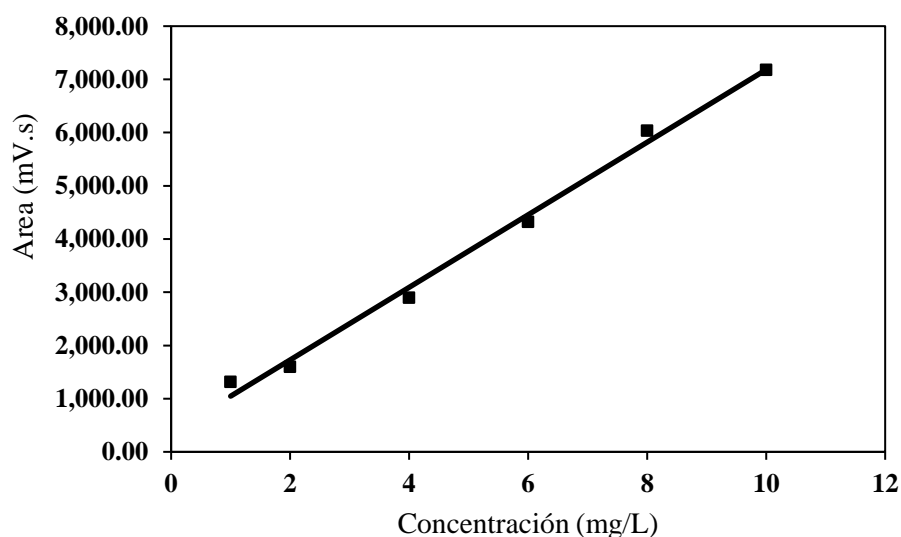


Figura 16. Curva de calibración para el estriol en el rango de 1 a 10 mg/L por medio de HPLC.

La Tabla 6 muestra los parámetros de validación del método propuesto para la identificación de estriol mediante cromatografía HPLC. El porcentaje de desviación

estándar (%DSR) se determinó para dos niveles de concentración (1 y 10 mg/L). Además, se determinaron los límites de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) mediante el método de la IUPAC, que indican que el método es sensible para estriol.

Tabla 6. Validación del método cromatográfico para estriol.

| | |
|---------------------------------|------------------------|
| Rango de calibración | 1 – 10 mg/L |
| Ecuación de la recta | $y = 681.75x + 364.75$ |
| Coefficiente de correlación (r) | $R^2 = 0.9933$ |
| LOD | 0.65 mg/L |
| LOQ | 0.93 mg/L |

3.4 Degradación de estriol mediante fotocátalisis heterogénea solar

Una vez establecido el método de cuantificación del estriol, se procedió a su degradación aplicando el proceso de fotocátalisis heterogénea.

La degradación de la solución de estriol bajo luz solar simulada se llevó a cabo utilizando diferentes cantidades de los catalizadores sintetizados (0,5, 1,0 y 1,5 g/L) a pH de 7.2. Se tomaron alícuotas cada 50 kJ/m² de energía acumulada (30 min) para monitorear el proceso fotocatalítico. Cabe mencionar que se realizó una prueba control para cuantificar la degradación del E3 por fotólisis para estudiar el efecto de la luz solar sobre el estriol; las condiciones experimentales fueron las mismas mencionadas en la

metodología excluyendo la incorporación de catalizador. Por otro lado, previo a la degradación por fotocátalisis se dejó la solución en agitación con el catalizador por un lapso de 30 min en oscuridad para registrar la adsorción como prueba de control. Las curvas de degradación de E3 por fotólisis y fotocátalisis utilizando diferente cantidad de los catalizadores se muestran en la Figura 17.

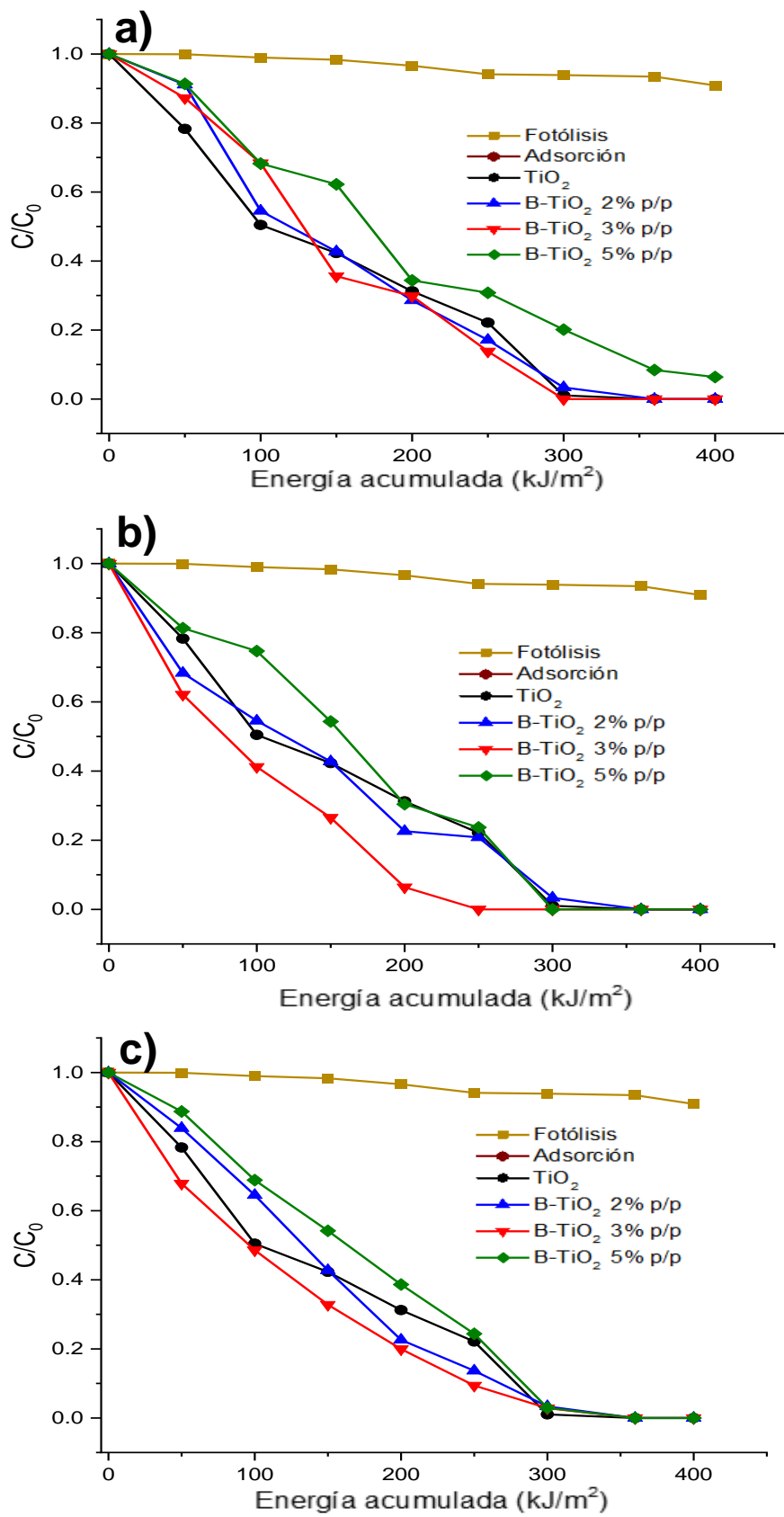


Figura 17. Remoción de E3 por fotólisis, adsorción y fotocatalisis con TiO_2 y B- TiO_2 usando diferentes cantidades de catalizador a) 0.5 g/L b) 1 g/L c) 1.5 g/L.

Como se observó, la fotólisis directa fue insignificante para la degradación de E3, y solo el 6,5% de la hormona a 400 kJ/m² de la energía acumulada fue descompuesta por la radiación solar. Además, la prueba con el fotocatalizador en condiciones de oscuridad demostró que la adsorción de estriol en el material dopado fue insignificante utilizando una carga de catalizador de 0.5, 1.0 y 1.5 g/L. El TiO₂ sintetizado y todos los materiales dopados con B, excepto el B-TiO₂ 5 % p/p, lograron la degradación completa del estriol a 300 kJ/m² de energía acumulada (180 min) usando 0.5 g/L de catalizador (Fig. 17 a) . Por otra parte, para las soluciones de la hormona tratadas con 1.0 y 1.5 g/L de los diferentes catalizadores, se obtuvo la degradación completa de E3 también a 300 kJ/m² (Fig. 17 b y 17c). Sin embargo, utilizando 1.0 g/L del fotocatalizador B-TiO₂ 3% p/p a 200 kJ/m² de energía acumulada (120 min) se logró un mayor porcentaje de degradación, alcanzando 94% de remoción. Por otro lado, cuando se utilizaron los catalizadores B-TiO₂ 2% p/p y B-TiO₂ 5% p/p, solo se lograron a 200 kJ/m² porcentajes de degradación del 77% y 69%, respectivamente (Figura 17b). En comparación, en un reporte previo que empleó un reactor de electrodos tridimensional, se obtuvo una eficiencia de remoción del 80% de E3 [102], mientras que, en otro estudio, se logró una degradación completa después de 480 min con 0.3 g del catalizador Fe-TiO₂ bajo baja radiación UV [132]. Perondi et al. [95], en 2020 llevaron a cabo la degradación de E3 mediante los procesos UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ y UV/O₃. La concentración inicial de E3 fue de 200 µg/L utilizando TiO₂ bajo luz UV de alta energía (254 nm), logrando menos del 70% de degradación de E3 en 60 min. En este estudio, la concentración inicial de E3 fue mayor (10 mg/L), y el catalizador fue irradiado con luz solar simulada, lo que indica el potencial del fotocatalizador B-TiO₂ 3 % p/p para la eliminación de la hormona estriol en efluentes acuáticos. Para una mejor comprensión de las diferencias en el

comportamiento fotocatalítico de cada fotocatalizador, se realizó el análisis de las constantes de velocidad aparente. En fotocatalisis heterogénea, la cinética corresponde a una reacción de pseudo primer orden según la ecuación (16):

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (16)$$

donde k_{app} es la constante de velocidad aparente de la reacción de degradación, C_0 es la concentración inicial de E3 y C es la concentración en el tiempo t . En este trabajo, la energía UV acumulada se utilizó como unidad de medida para el progreso de la reacción fotocatalítica en lugar del tiempo, como se informó en estudios previos [133], [134]. En la Tabla 7 se reportan los valores de k_{app} para los experimentos de degradación realizados con los catalizadores preparados a diferentes cantidades (0.5, 1.0 y 1.5 g/L). Estos valores se calcularon graficando los datos de $\ln (C_0/C)$ frente a la energía UV acumulada (kJ/m^2) a partir de los valores de la pendiente de la curva de ajuste lineal correspondiente. El valor de k_{app} para la degradación de E3 utilizando 0.5 g/L de TiO_2 no dopado ($5.98 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kJ}$, $R^2 = 0.9919$) fue menor en comparación con los fotocatalizadores dopados con boro (Tabla 7). La tasa de degradación más alta ($12.69 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kJ}$) se logró con el material B- TiO_2 3% p/p cuando el proceso se llevó a cabo con una adición de 1.0 g/L.

Tabla 7. Parámetros de la cinética de reacción utilizando los catalizadores TiO₂ dopados con B.

| Catalizador (g/L) | $k_{app} \times 10^{-3}$ (m ² /kJ) | | | R ² | | |
|----------------------------|---|-------|------|----------------|--------|--------|
| | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 0.5 | 1.0 | 1.5 |
| B- TiO ₂ 2% p/p | 7.17 | 6.52 | 8.17 | 0.9748 | 0.9693 | 0.9578 |
| B- TiO ₂ 3% p/p | 7.87 | 12.69 | 9.07 | 0.944 | 0.9132 | 0.9760 |
| B- TiO ₂ 5% p/p | 5.09 | 5.98 | 5.59 | 0.9397 | 0.9429 | 0.9636 |

Sin embargo, el hecho de haber logrado degradar completamente a la molécula de E3, no significa que se hayan eliminado por completo sus efectos dañinos. Por el contrario, cabe la posibilidad que durante la degradación se formen intermediarios o subproductos que puedan tener mayor toxicidad que la molécula original. Por lo tanto, se realizó la determinación de carbono orgánico total, para estimar el grado de mineralización de la molécula del estriol y la capacidad de los materiales estudiados para destruir por oxidación el contaminante recalcitrante.

Como se puede apreciar en la Figura 18, la diferencia en la capacidad de reducción del COT por los catalizadores dopados comparado con el TiO₂ es superior al presentado por el material sin dopar. Esto demuestra que la incorporación del boro mejora las propiedades del material logrando un mayor abatimiento del COT.

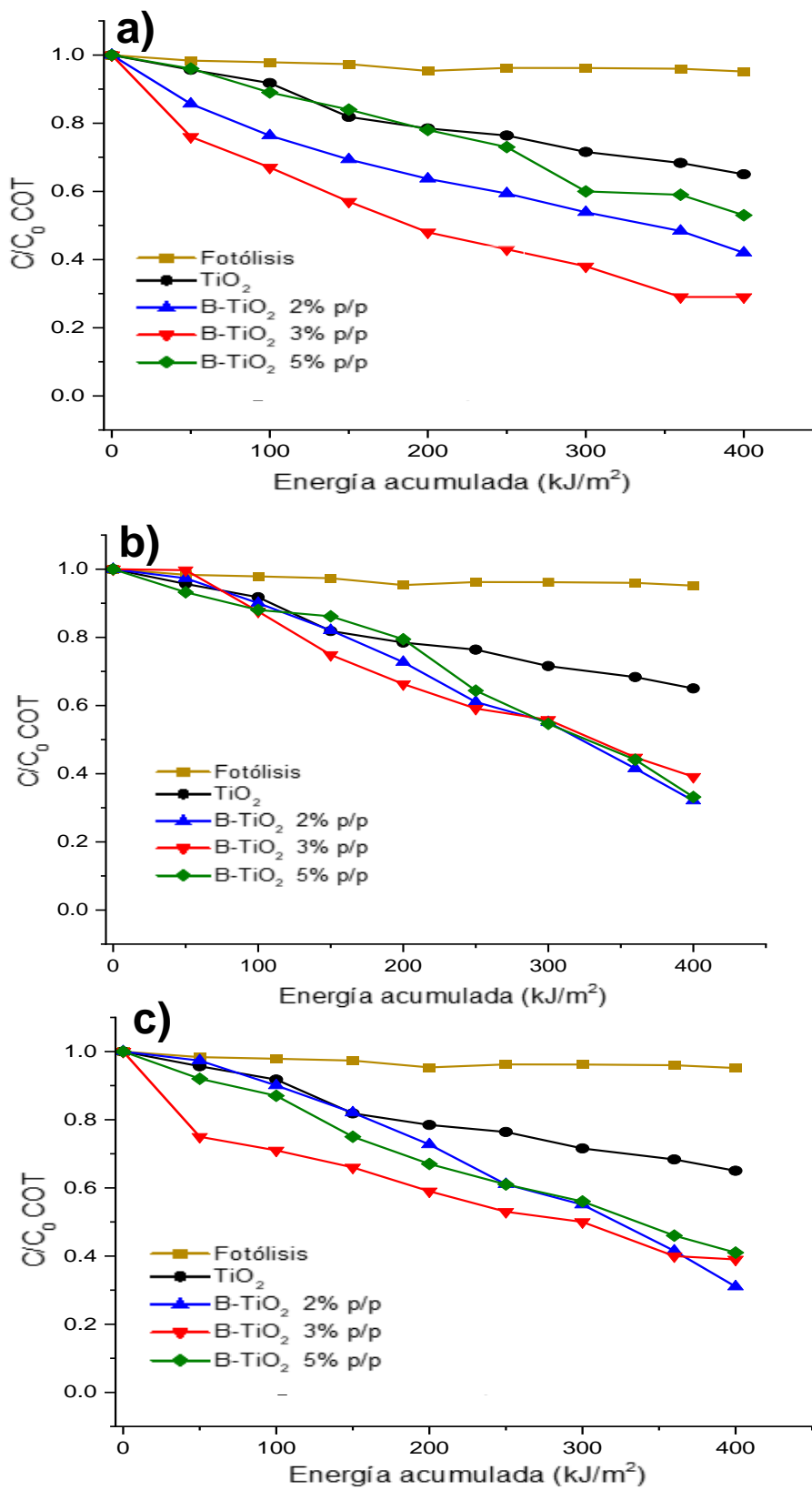


Figura 18. Mineralización de estrógeno empleando fotólisis, TiO₂ y B-TiO₂ con diferentes cantidades de catalizador a) 0.5 g/L b) 1 g/L c) 1.5 g/L.

En la Tabla 8 se presenta el porcentaje de mineralización de la hormona registrado durante los experimentos realizados.

Tabla 8. Mineralización de estriol (10 mg/L) con los materiales de B-TiO₂.

| Catalizador (g/L) | Mineralización a 400 kJ/m ² (%) | | |
|----------------------------|--|-----|-----|
| | 0.5 | 1.0 | 1.5 |
| B- TiO ₂ 2% p/p | 58 | 68 | 69 |
| B- TiO ₂ 3% p/p | 71 | 61 | 61 |
| B- TiO ₂ 5% p/p | 47 | 67 | 59 |

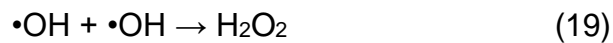
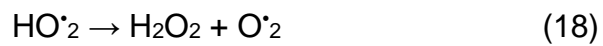
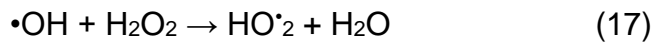
Se lograron porcentajes de mineralización del 58%, 71% y 47% utilizando TiO₂ dopado con 2, 3 y 5% p/p de B incorporado, respectivamente usando 0.5 g/L del catalizador añadido a la solución hormonal. Por el contrario, solo el 35% de la mineralización se alcanzó con 0.5 g/L de óxido de titanio puro. El porcentaje de mineralización más alto (71%) se logró con el material TiO₂ dopado con B 3 % p/p.

El alto grado de mineralización indica que la estructura del estriol se descompuso generando intermediarios aromáticos que se oxidaron aún más por el ataque del •OH a través de reacciones de ruptura de anillos generando compuestos alifáticos.

3.5 Degradación de estriol mediante foto Fenton solar

La degradación de estriol por medio de este proceso se realizó empleando tres relaciones molares de Fe²⁺: H₂O₂ (1:10, 1:20 y 1:30). Los resultados obtenidos mostrados en la Figura 19 con la relación molar (1:20), indican una remoción significativa de E3 de 98% aproximadamente en 5 min (20 kJ/m²), mientras que para la relación molar 1:10 existe una tendencia en la degradación a partir de los 5 min, sin

embargo, solo alcanza un porcentaje máximo de 75% de degradación. Por otro lado, la relación $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:30 logró la degradación completa de la hormona a los 5 min de reacción. En todos los casos de degradación se visualiza un comportamiento asintótico a partir de los 5 min. Este comportamiento se debe a que el peróxido de hidrógeno es un secuestrador de radicales $\bullet\text{OH}$ de acuerdo con las siguientes ecuaciones (17-19):



Cuando existe suficiente H_2O_2 en la solución, este comienza a competir con el contaminante para reaccionar con radicales hidroxilos ya que $\text{HO}\bullet_2$ es menos reactivo que el radical $\bullet\text{OH}$, los radicales hidroxilos formados van a ser dimerizados a H_2O_2 [135].

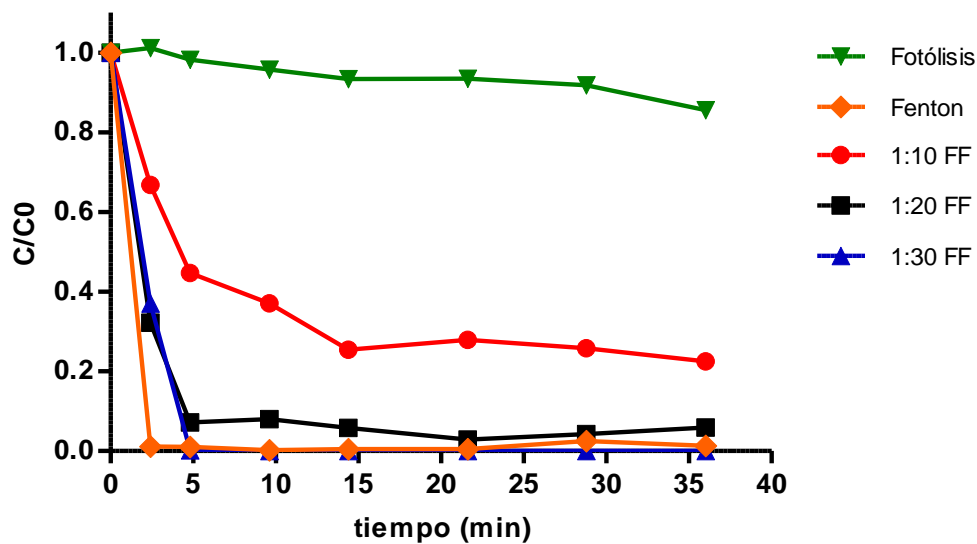
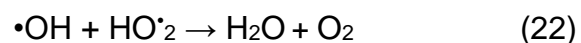
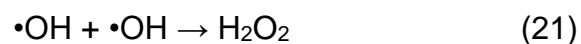
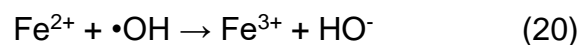


Figura 19. Degradación de estríol mediante fotólisis, Fenton y foto-Fenton solar.

De acuerdo con lo observado, la mejor relación molar $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ empleada fue la de 1:30 degradando el 100% como lo reportado por Li et al. [135], quienes obtuvieron degradación del 98% del estriol en 60 minutos con el proceso Fenton. En el presente trabajo se degradó el contaminante en aproximadamente 10 min, lo que destaca la contribución de la radiación solar en el proceso foto-Fenton para la degradación de esta hormona esteroidea.

Al igual que en la degradación fotocatalítica, también se evaluó el abatimiento del carbono orgánico total durante la degradación de estriol mediante foto-Fenton solar, además de comparar con el proceso Fenton (Figura 20).

Como ya se demostró anteriormente, la molécula de estriol no se mineraliza por fotólisis mientras que con el proceso Fenton se logra sólo un 50 % de disminución del COT. Este comportamiento se atribuye a un exceso de H_2O_2 y/o iones de Fe con relación al contaminante al inicio del proceso lo que puede limitar su eficiencia (ecuaciones 17 y 20). También puede provocar una recombinación de radicales HO^\bullet y/o la reacción de éstos con radicales HO_2^\bullet , lo que provoca una reducción de la eficiencia del proceso Fenton (ecuaciones 21 y 22) [136].



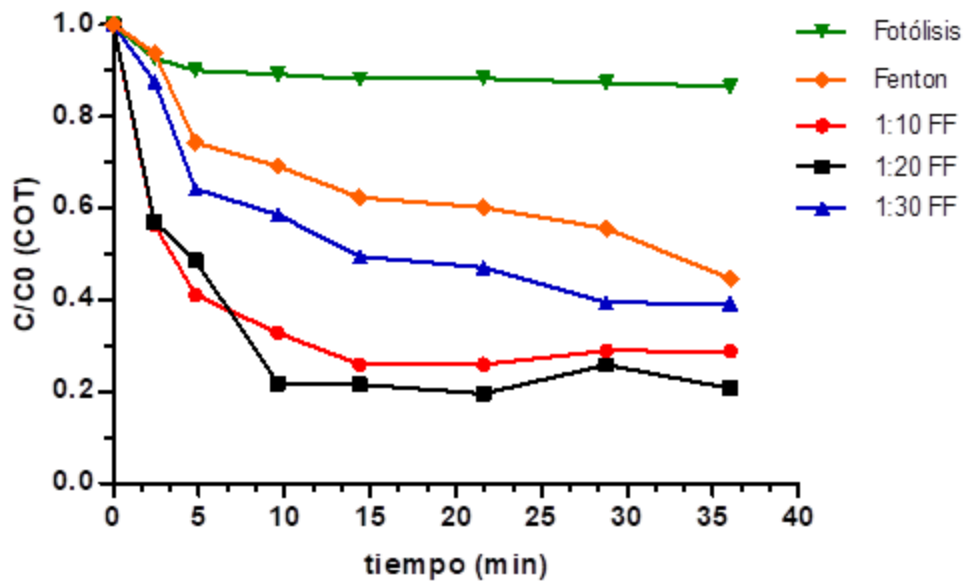
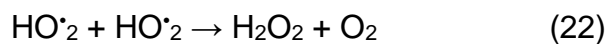
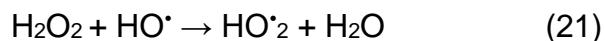
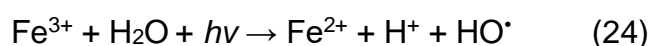


Figura 20. Abatimiento del COT durante la degradación de estriol utilizando fotólisis, Fenton y foto-Fenton solar.

De acuerdo con lo observado en la Figura 20 inicia la mineralización durante los primeros minutos de reacción. La relación molar de Fe^{2+} : H_2O_2 1:10 alcanza un 74% de remoción de COT, la relación 1:20 logra una mineralización del 80%, mientras que con la relación molar 1:30 se aprecia una disminución del COT de un 61%. Este comportamiento puede atribuirse a que en un ambiente con exceso de H_2O_2 comienzan a aparecer reacciones competitivas que disminuyen la eficiencia de la degradación debido al bajo poder oxidativo del radical que se forma (HO^{\cdot}_2) (ecuaciones 18, 21-22) [137].



La relación Fe (II):H₂O₂ más eficiente fue 1:20 con la cual se logró la remoción de COT más alta. Los resultados obtenidos con foto Fenton son superiores a los obtenidos con la aplicación de la reacción de Fenton mostrando su eficacia al combinarlo con radiación logrando abatir en mayor medida el COT. Esto se debe a que la radiación en el foto-Fenton contribuye a la fotólisis de los complejos que se pueden formar entre el Fe³⁺ y los intermediarios que se generan durante la degradación. Además, se facilita la degradación al favorecerse la regeneración del Fe²⁺ (ecuación 24) y al mismo tiempo la generación de radicales HO[•].



3.6 Análisis de ácidos carboxílicos

Durante el tratamiento de oxidación de la hormona se llevó a cabo la determinación de ácidos carboxílicos en la solución. Se analizaron muestras de la degradación fotocatalítica de estríol con el catalizador B-TiO₂ 3% p/p, así como las de foto-Fenton solar con la relación 1:20 de Fe²⁺:H₂O₂. El análisis para determinar los ácidos carboxílicos se llevó a cabo por cromatografía de exclusión iónica utilizando un cromatógrafo HPLC YL9100 Young li con una columna Aminex.

Aunque los ácidos carboxílicos de cadena corta, como el oxálico, el oxámico, el acético y el fórmico, se describen generalmente como la oxidación adicional de los productos intermediarios formados, solo el ácido oxálico se identificó mediante cromatografía de exclusión iónica en este estudio. En la figura 21 se muestra la evolución del ácido

oxálico formado durante los dos tratamientos. Este compuesto se considera altamente recalcitrante a la oxidación [138] y, por lo tanto, permaneció en la solución final.

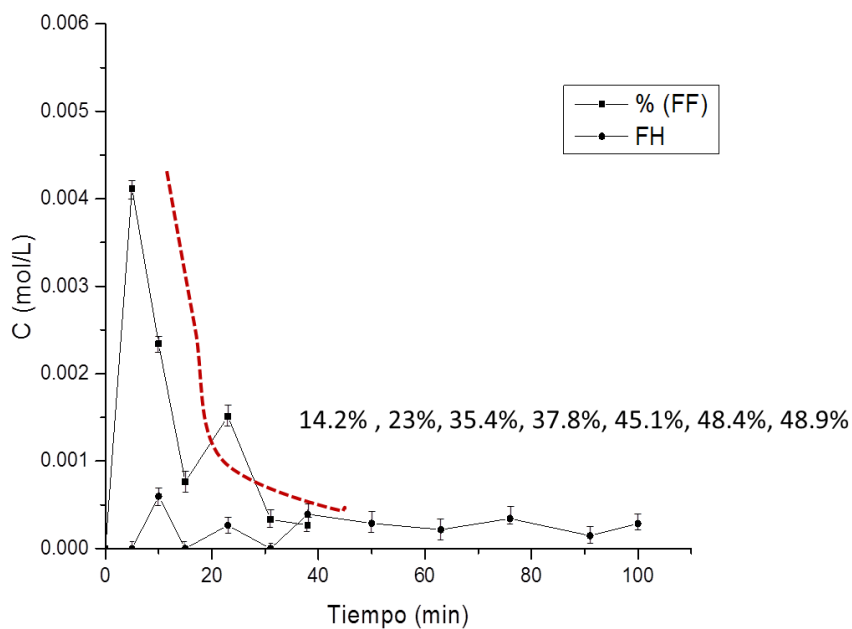


Figura 21. Seguimiento de ácido oxálico detectado durante la degradación de E3 por foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea con B-TiO₂ 3% p/p.

3.7. Espectrometría de masas

La formación de intermediarios orgánicos durante el tratamiento fotocatalítico de E3 utilizando el material B-TiO₂ 3% p/p se monitoreó mediante la técnica de HPLC/ESI-MS. En la Figura 22 se observa en el cromatograma el pico correspondiente al estriol a un tiempo de retención de 12.01 min con una relación masa carga de 287 m/z.

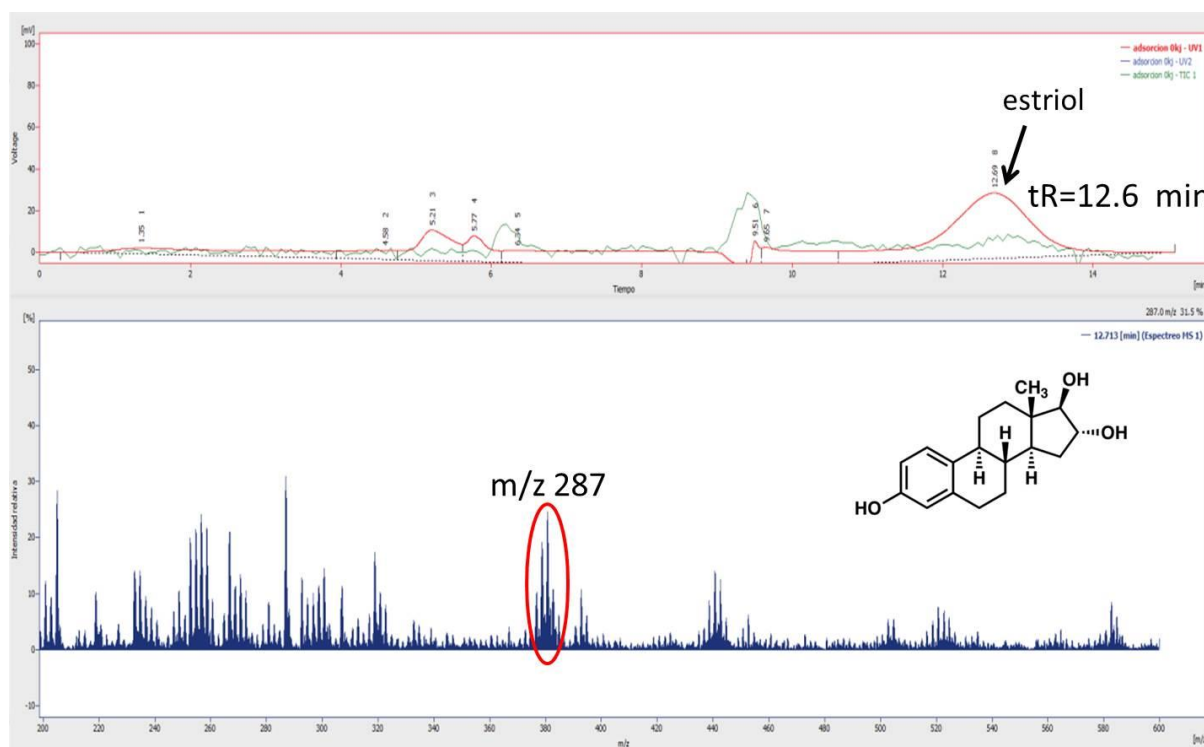


Figura 22. Cromatograma y Espectro de masas de estriol.

En la Figura 23a se muestra en el espectro de masas el pico del ion correspondiente a E3 (288.173 m/z) al inicio de la reacción fotocatalítica, el cual va disminuyendo conforme avanza la degradación hasta desaparecer completamente (Figura 23d). Lo anterior sugiere que la molécula de estriol se descompuso generando moléculas de

menor masa (los porcentajes de mineralización y degradación de la molécula fueron de 71% y 94% respectivamente a 400 kJ/m²).

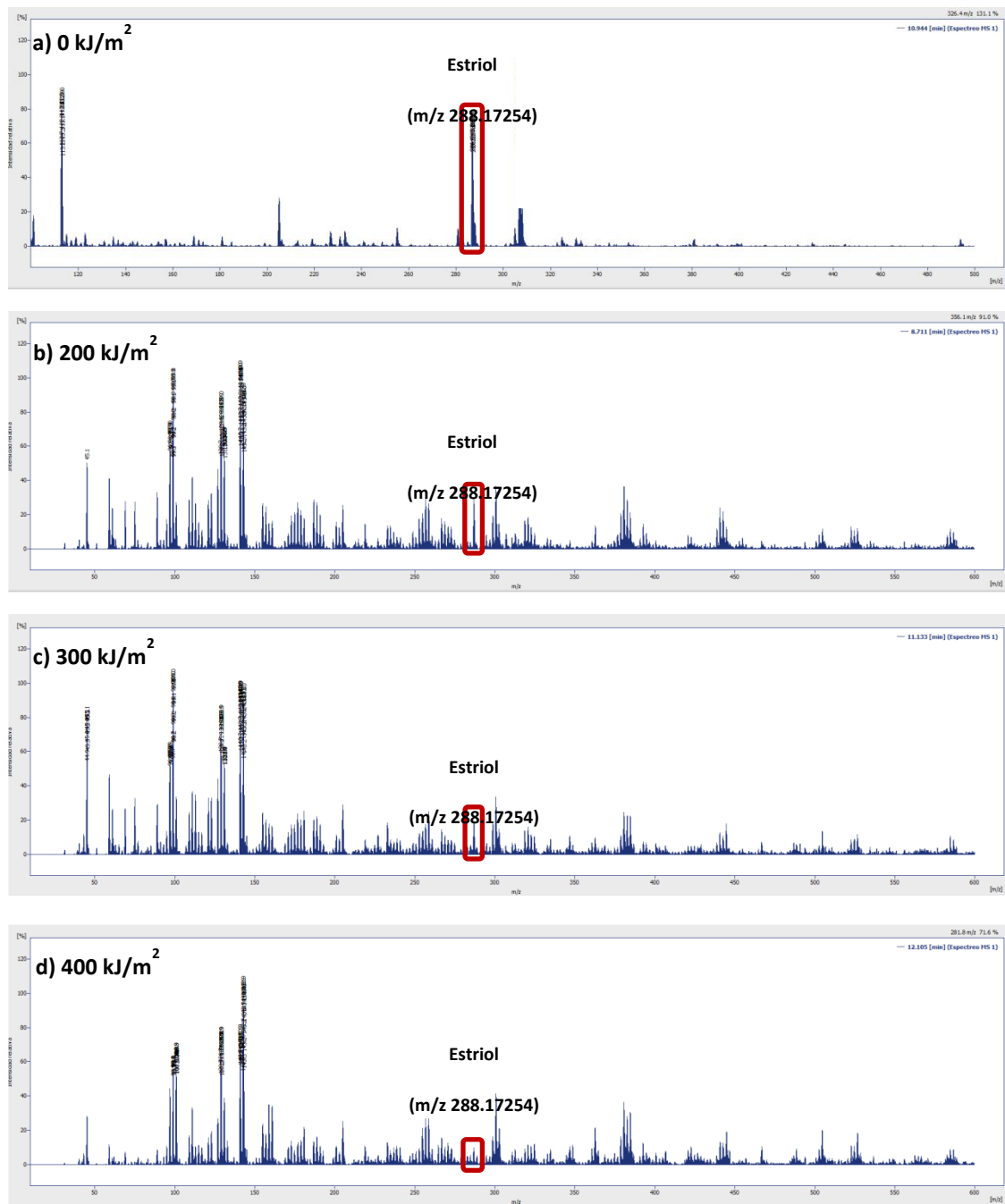


Figura 23. Espectro de masas de la degradación de E3 a diferentes cantidades de energía acumulada: a)0, b)200, c)300 y d)400 kJ/m².

Sobre la base de la información proporcionada por los espectros de masas (los valores m/z de las especies iónicas) y los perfiles de fragmentación de los iones seleccionados de la base de datos se muestra en la Figura 24 una posible ruta de degradación con las estructuras químicas de los productos intermediarios identificados durante la reacción. Los intermediarios E1 y E2 fueron identificados durante la degradación de E3, que posteriormente se degradaron para formar el intermediario de masa 256.146 m/z [45], 230.131 m/z y 166.063 m/z que corresponden al ácido 2-etil-4-hidroxibenzoico y el intermediario 126.032 m/z correspondiente al hidroxiquinol, resultando en la posterior ruptura del anillo aromático para formar productos de cadena abierta como el ácido oxálico [102], [131].

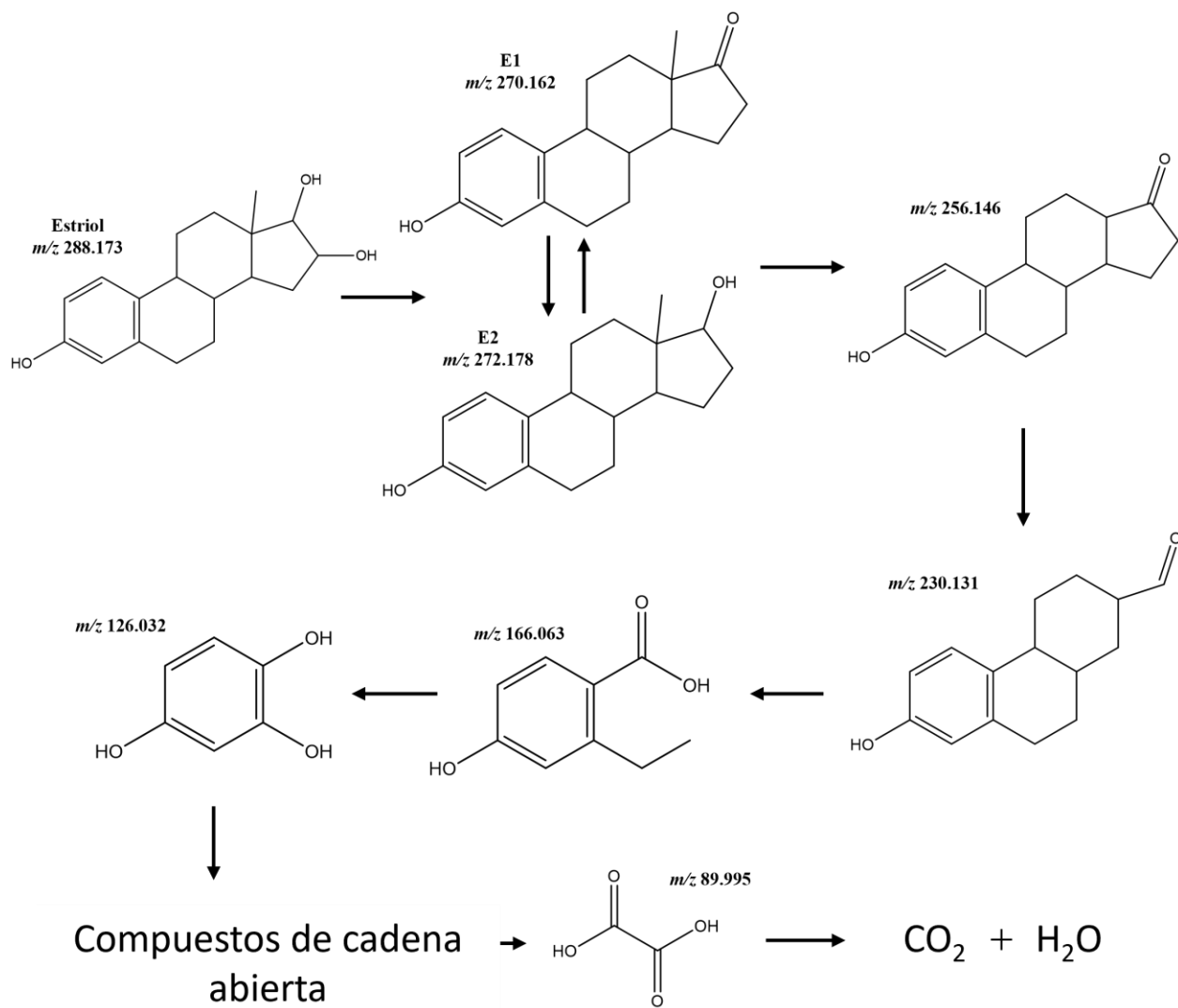


Figura 24. Propuesta de ruta de degradación de E3 por fotocatalisis heterogénea usando B-TiO₂ 3% p/p bajo luz solar simulada.

En el caso de la degradación por foto Fenton solar no fue posible el seguimiento de los intermediarios dada las limitaciones del instrumento. Sin embargo, cabe señalar que comparando los dos PAO empleados, la fotocatalisis heterogénea, aunque fue más lenta, logró un alto porcentaje de mineralización de la hormona consiguiendo identificar algunos de los productos generados para establecer un mecanismo de degradación.

3.8 Evaluación de toxicidad

La evaluación toxicológica del efluente después de la fotodegradación del E3 es esencial ya que se ha reportado que se pueden formar subproductos más tóxicos que las moléculas originales al final del tratamiento de los contaminantes [133], [139]. Las pruebas de toxicidad con la bacteria *V. fischeri* han sido ampliamente reportadas como un método eficaz para evaluar la toxicidad de un efluente [109], [110]. En este contexto, la Figura 25 muestra los resultados obtenidos durante la evaluación de la toxicidad del efluente durante la degradación del estriol por ambos procesos.

Los resultados indicaron una inhibición inicial del 32% de la bioluminiscencia de *V. fischeri* (0 kJ/m²), lo que indica que la solución inicial de estriol fue tóxica. De acuerdo con la normatividad mexicana (NMX-AA-112-SCFI-2017) [111], una inhibición de bioluminiscencia superior al 10% en contraste con la muestra control indica que la muestra es tóxica. Los valores de inhibición de la bioluminiscencia durante la degradación de E3 disminuyeron a 5, 8 y 3% a valores de energía acumulada de 160, 320 y 400 kJ/m², respectivamente, utilizando la fotocatalisis con el catalizador B-TiO₂

3% p/p, demostrando que se obtiene una solución no tóxica a partir de 160 kJ/m² de energía acumulada.

Por otro lado, aplicando el proceso foto-Fenton se apreció una disminución del porcentaje de inhibición de la luminiscencia hasta un valor de 0.5% a 135 kJ/m², lo que indica que a menor tiempo que en la fotocatalisis se obtiene una baja toxicidad de los subproductos presentes durante la degradación de E3.

Es importante señalar que, debido a la clasificación de este contaminante como hormona natural, no se descarta una disminución en su estrogenicidad.

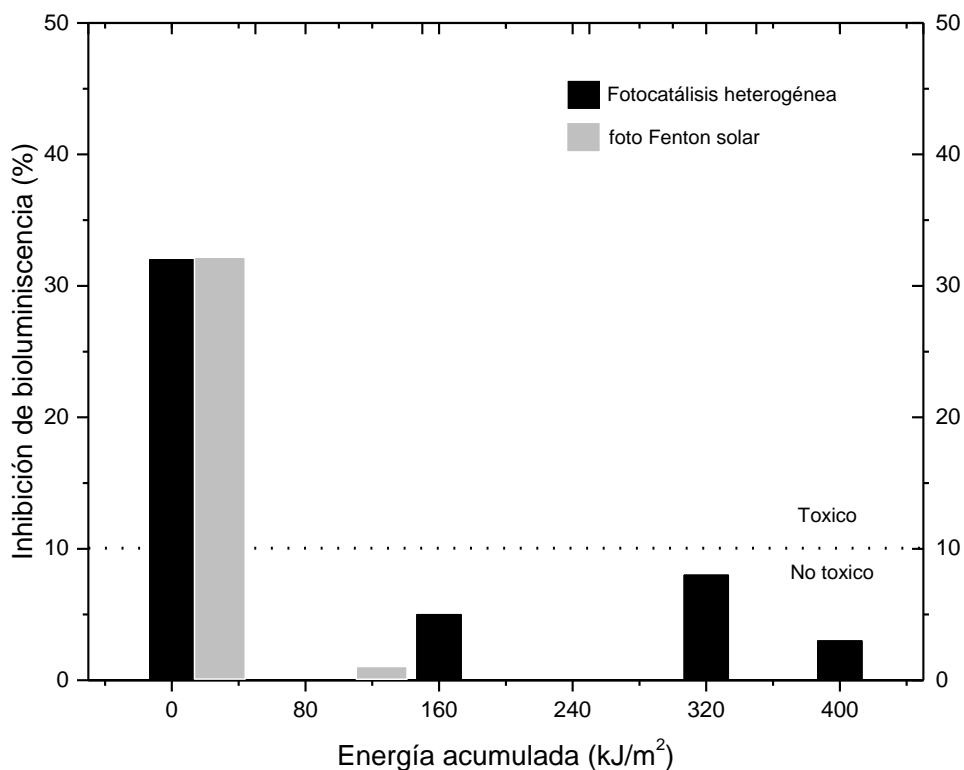


Figura 25. Evolución de la toxicidad durante el tratamiento de E3 empleando B-TiO₂ 3% p/p y foto Fenton (1:20) expresado en porcentaje de inhibición de luminiscencia de *V. fischeri*.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

A través del método sol-gel se logró incorporar el B en el TiO_2 obteniendo los materiales dopados B- TiO_2 1% , B- TiO_2 3% y B- TiO_2 5%.

La incorporación del no metal (de forma intersticial como B^{3+}) induce la formación de pequeñas cantidades de la fase rutilo de TiO_2 , aumenta el área superficial específica y reduce el tamaño del cristalito.

Los valores de E_g de los catalizadores dopados con B fueron similares a los de TiO_2 puro; sin embargo, la mejora en la actividad fotocatalítica de la titania dopada con B se atribuyó a una menor tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ .

La eficiencia catalítica de los catalizadores modificados indicó que el material de TiO_2 con 3% p/p de incorporación de boro exhibió el mejor desempeño en la degradación y mineralización de estriol, logrando su degradación completa y el 71% de mineralización a 400 kJ/m^2 de energía acumulada.

La identificación de intermediarios bajo fotocátalisis con B- TiO_2 3% p/p indica que bajo las condiciones estudiadas se generan subproductos inocuos.

El catalizador B-TiO₂ 3% p/p confirma su potencial para degradar contaminantes orgánicos, como la hormona esteroidea estriol, obteniendo un efluente no tóxico utilizando la luz solar como fuente de irradiación.

La mayor eficiencia de degradación del estriol mediante foto Fenton solar fue empleando la relación molar Fe²⁺:H₂O₂ (1:20) con un valor alcanzado del 95%, obteniendo el mayor grado de mineralización removiendo 80% del COT.

Las muestras de estriol tratadas con foto Fenton solar resultaron no tóxicas a un tiempo relativamente corto de reacción (135 kJ/m²).

El ácido oxálico fue el principal subproducto proveniente de la degradación de estriol mediante ambos procesos llevados a cabo bajo luz solar.

De este estudio se puede concluir que ambos procesos son efectivos para la degradación de la hormona resultando más rápido el proceso foto-Fenton, sin embargo, este requiere la adición constante de peróxido de hidrógeno y el control de pH ácido de 3.1. En cuanto a la FH con el catalizador B-TiO₂ 3% p/p, aunque se lleva a cabo en más tiempo para degradar a la hormona sólo requiere el catalizador y luz solar.

Por lo que la elección del proceso será en función de las condiciones del efluente a tratar o recursos disponibles para operarlo, dado que ambas tecnologías son eficaces en la remoción y mineralización de la hormona estriol.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. L. Cunha *et al.*, "Occurrence of emerging contaminants and analysis of oestrogenic activity in the water and sediments from two coastal lagoons in south-eastern Brazil," *Mar Freshw Res*, vol. 72, no. 2, pp. 213–227, Jun. 2020, doi: 10.1071/MF19391.
- [2] EPA, "Environmental Assessment for Revisions to the Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Meat and Poultry Products Point Source Category," 2023.
- [3] B. K. González-Pérez, S. S. S. Sarma, M. E. Castellanos-Páez, and S. Nandini, "Effects of the endocrine disruptor 4-nonylphenol on the demography of rotifers *Platyonus patulus* and *Brachionus havanaensis* : a multigenerational study," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 56, no. 13, pp. 1357–1366, Nov. 2021, doi: 10.1080/10934529.2021.1997281.
- [4] A. Gogoi, P. Mazumder, V. K. Tyagi, G. G. Tushara Chaminda, A. K. An, and M. Kumar, "Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review," *Groundw Sustain Dev*, vol. 6, pp. 169–180, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.gsd.2017.12.009.
- [5] I. C. Vasilachi, D. M. Asiminicesei, D. I. Fertu, and M. Gavrilescu, "Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal," Jan. 02, 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/w13020181.
- [6] T. Perondi *et al.*, "Degradation of estriol (E3) and transformation pathways after applying photochemical removal processes in natural surface water," *Water Science and Technology*, vol. 82, no. 7, pp. 1445–1453, Oct. 2020, doi: 10.2166/wst.2020.411.
- [7] E. R. Kabir, M. S. Rahman, and I. Rahman, "A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health," *Environ Toxicol Pharmacol*, vol. 40, no. 1, pp. 241–258, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.etap.2015.06.009.
- [8] M. P. Arias, L. Castro-Feijóo, J. B. Conde, and P. Cabanas Rodríguez, "Una revisión sobre los disruptores endocrinos y su posible impacto sobre la salud de los humanos," no. 2, doi: 10.3266/RevEspEndocrinolPediater.pre2020. Nov.619.
- [9] A. Gonsioroski, V. E. Mourikes, and J. A. Flaws, "Endocrine disruptors in water and their effects on the reproductive system," Mar. 02, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ijms21061929.
- [10] A. Baynes *et al.*, "Additional Treatment of Wastewater Reduces Endocrine Disruption in Wild Fish—A Comparative Study of Tertiary and Advanced Treatments," *Environ Sci Technol*, vol. 46, no. 10, pp. 5565–5573, May 2012, doi: 10.1021/es204590d.
- [11] M. Bistan, T. Tišler, and A. Pintar, "Ru/TiO₂ catalyst for efficient removal of estrogens from aqueous samples by means of wet-air oxidation," *Catal Commun*, vol. 22, pp. 74–78, May 2012, doi: 10.1016/j.catcom.2012.02.020.

- [12] Y. Zhang *et al.*, "Pollution Characteristics and Risk Prediction of Endocrine Disruptors in Lakes of Wuhan," *Toxics*, vol. 10, no. 2, Feb. 2022, doi: 10.3390/toxics10020093.
- [13] Z. Tang, Z. Liu, H. Wang, Z. Dang, and Y. Liu, "A review of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in surface water across 32 countries: Sources, concentrations, and potential estrogenic effects," *J Environ Manage*, vol. 292, p. 112804, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112804.
- [14] N. Rastkari, R. Ahmadkhaniha, M. Beikmohammadi, and S. S. Yousefi, "Assessment of emerging endocrine-disrupting compounds, namely estrone, 17-beta-estradiol, estriol, and 17-alpha-ethinyl estradiol, in the drinking water piping network of Tehran," *Water Supply*, vol. 23, no. 10, pp. 4015–4030, Oct. 2023, doi: 10.2166/ws.2023.239.
- [15] Z. Li, X. Xiang, M. Li, Y. Ma, J. Wang, and X. Liu, "Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in reclaimed water and receiving groundwater in China," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 119, pp. 74–80, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.04.031.
- [16] D. Rechsteiner *et al.*, "Natural estrogens in surface waters of a catchment with intensive livestock farming in Switzerland," *Environ Sci Process Impacts*, vol. 22, no. 11, pp. 2244–2255, Nov. 2020, doi: 10.1039/d0em00317d.
- [17] J. M. M. Corrêa, A. L. Sanson, C. F. Machado, S. F. Aquino, and R. J. C. F. Afonso, "Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 23, pp. 30242–30254, Jun. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12787-z.
- [18] R. N. Padovan *et al.*, "Degradation of hormones in tap water by heterogeneous solar TiO₂-photocatalysis: Optimization, degradation products identification, and estrogenic activity removal," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 6, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106442.
- [19] B. Czech and K. Rubinowska, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water," in *Adsorption*, Kluwer Academic Publishers, Apr. 2013, pp. 619–630. doi: 10.1007/s10450-013-9485-8.
- [20] K. ; Zatloukalová, L. ; Obalová, K. Kočí, L. Čapek, and Z. Matěj, "Photocatalytic Degradation of Endocrine Disruptor Compounds in Water over Immobilized TiO₂ Photocatalysts Archive of SID www.SID.ir," 2017. [Online]. Available: www.SID.ir
- [21] A. Zhang and Y. Li, "Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix," *Science of The Total Environment*, vol. 493, pp. 307–323, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.149.

- [22] X. Cheng, H. Guo, H. Liu, Y. Liu, Y. Yang, and Y. Zhang, "Performance and Mechanism on Degradation of Estriol Using O₃/PS Process," *Ozone Sci Eng*, vol. 38, no. 5, pp. 358–366, Sep. 2016, doi: 10.1080/01919512.2016.1170589.
- [23] S. Irmak, O. Erbatur, and A. Akgerman, "Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques," *J Hazard Mater*, vol. 126, no. 1–3, pp. 54–62, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.045.
- [24] R. de O. Pereira, M. L. de Alda, J. Joglar, L. A. Daniel, and D. Barceló, "Identification of new ozonation disinfection byproducts of 17 β -estradiol and estrone in water," *Chemosphere*, vol. 84, no. 11, pp. 1535–1541, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.05.058.
- [25] B. Shen, X. Hua Wen, and X. Huang, "Enhanced removal performance of estriol by a three-dimensional electrode reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, pp. 597–607, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.06.121.
- [26] M. Brienza *et al.*, "Relevance of a photo-Fenton like technology based on peroxymonosulphate for 17 β -estradiol removal from wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 257, pp. 191–199, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.07.061.
- [27] Y. Zhao, H. Jiangyong, and H. Chen, "Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst β -FeOOH/resin," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 212, no. 2–3, pp. 94–100, May 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.04.001.
- [28] L. G. R. Silva *et al.*, "LED irradiated photo-Fenton for the removal of estrogenic activity and endocrine disruptors from wastewater treatment plant effluent," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 19, pp. 24067–24078, May 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12359-1.
- [29] M. Japa, D. Tantraviwat, W. Phasayavan, A. Nattestad, J. Chen, and B. Inceesungvorn, "Simple preparation of nitrogen-doped TiO₂ and its performance in selective oxidation of benzyl alcohol and benzylamine under visible light," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 610, p. 125743, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125743.
- [30] F. A. Ibrahim, M. A. Al-Ghobashy, and I. F. Abo-Elmagd, "Energy-efficient carbon-doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization, and catalytic properties under visible LED irradiation for degradation of gemifloxacin," *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 6, Jun. 2019, doi: 10.1007/s42452-019-0644-8.
- [31] E. T. Helmy, E. M. Abouellef, U. A. Soliman, and J. H. Pan, "Novel green synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles using *Malva parviflora* plant extract and their photocatalytic, antimicrobial and antioxidant activities under sunlight illumination," *Chemosphere*, vol. 271, p. 129524, May 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129524.

- [32] R. M. MOHAMED and E. AAZAM, "Synthesis and characterization of P-doped TiO₂ thin-films for photocatalytic degradation of butyl benzyl phthalate under visible-light irradiation," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 34, no. 6, pp. 1267–1273, Jun. 2013, doi: 10.1016/S1872-2067(12)60572-5.
- [33] N. Feng *et al.*, "Understanding the high photocatalytic activity of (B, Ag)-codoped TiO₂ under solar-light irradiation with XPS, solid-state NMR, and DFT calculations," *J Am Chem Soc*, vol. 135, no. 4, pp. 1607–1616, Jan. 2013, doi: 10.1021/ja312205c.
- [34] R. P. Barkul, R. S. Sutar, M. K. Patil, and S. D. Delekar, "Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by Using Nanocrystalline Boron-doped TiO₂ Catalysts," *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 14, pp. 3360–3369, Apr. 2021, doi: 10.1002/slct.202003910.
- [35] P. Niu, G. Wu, P. Chen, H. Zheng, Q. Cao, and H. Jiang, "Optimization of Boron Doped TiO₂ as an Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst for Organic Dye Degradation With High Reusability," *Front Chem*, vol. 8, Mar. 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00172.
- [36] C. Pironti, M. Ricciardi, A. Proto, P. M. Bianco, L. Montano, and O. Motta, "Endocrine-disrupting compounds: An overview on their occurrence in the aquatic environment and human exposure," May 02, 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/w13101347.
- [37] E.-A. E. Baltazar, M.-C. Gabriela, M.-M. Gabriela, and R.-S. Norma, "Ingeniería Investigación y Tecnología, volumen XIV (número 2), abril-junio 2013: 275-284 Occurrence and Treatment of Endocrine Disrupter Chemicals in Mexico City Waste Water Semploying Submerged Membrane Bioreactor Mijaylova-Nacheva Petia Sánchez-Zarza Manuel".
- [38] S. K. Khanal, B. Xie, M. L. Thompson, S. Sung, S.-K. Ong, and J. (Hans) van Leeuwen, "Fate, Transport, and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems," *Environ Sci Technol*, vol. 40, no. 21, pp. 6537–6546, Nov. 2006, doi: 10.1021/es0607739.
- [39] M.-L. Janex-Habibi, A. Huyard, M. Esperanza, and A. Bruchet, "Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment," *Water Res*, vol. 43, no. 6, pp. 1565–1576, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.watres.2008.12.051.
- [40] Z. Tang *et al.*, "Trace determination of eleven natural estrogens and insights from their occurrence in a municipal wastewater treatment plant and river water," *Water Res*, vol. 182, p. 115976, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115976.
- [41] B. Yao, R. Li, S. Yan, S.-A. Chan, and W. Song, "Occurrence and estrogenic activity of steroid hormones in Chinese streams: A nationwide study based on a combination of chemical and biological tools," *Environ Int*, vol. 118, pp. 1–8, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.envint.2018.05.026.
- [42] M. Kostich, R. Flick, and J. Martinson, "Comparing predicted estrogen concentrations with measurements in US waters," *Environmental Pollution*, vol. 178, pp. 271–277, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.envpol.2013.03.024.

- [43] M. Adeel, X. Song, Y. Wang, D. Francis, and Y. Yang, "Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review," 2017, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.envint.2016.12.010.
- [44] Pubchem, "Pubchem," <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/estriol#section=Top> . Accessed: Feb. 12, 2024. [Online]. Available: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/estriol#section=Top>
- [45] EBI, "ebi," <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiid=27974> .
- [46] W. H. Glaze, J.-W. Kang, and D. H. Chapin, "The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation," *Ozone Sci Eng*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, Sep. 1987, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [47] S. O. Ganiyu, S. Sable, and M. Gamal El-Din, "Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway," *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, p. 132492, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132492.
- [48] A. Tufail, W. E. Price, M. Mohseni, B. K. Pramanik, and F. I. Hai, "A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 40, p. 101778, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101778.
- [49] J. Sun *et al.*, "Oxidative degradation of phenols and substituted phenols in the water and atmosphere: a review," *Adv Compos Hybrid Mater*, vol. 5, no. 2, pp. 627–640, Jun. 2022, doi: 10.1007/s42114-022-00435-0.
- [50] W. T. Vieira, M. B. de Farias, M. P. Spaolonzi, M. G. C. da Silva, and M. G. A. Vieira, "Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media – A critical report," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, p. 105748, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105748.
- [51] A. Giwa *et al.*, "Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 146, pp. 220–256, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.psep.2020.08.015.
- [52] B. Rajasekhar, I. M. Nambi, and S. K. Govindarajan, "Investigating the degradation of nC12 to nC23 alkanes and PAHs in petroleum- contaminated water by electrochemical advanced oxidation process using an inexpensive Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ anode," *Chemical Engineering Journal*, vol. 404, p. 125268, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.125268.
- [53] A. Machulek, F. H. Quina, F. Gozzi, V. O. Silva, L. C. Friedrich, and J. E. F. Moraes, "Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants." [Online]. Available: www.intechopen.com

- [54] V. Prashanth, P. Jayasree, P. Rajput, and N. Remya, "Solar photocatalysis and its application for emerging contaminant removal from wastewater," in *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, Elsevier, 2021, pp. 69–85. doi: 10.1016/B978-0-12-821011-6.00004-9.
- [55] Y. Zhang and M. Zhou, "A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values," *J Hazard Mater*, vol. 362, pp. 436–450, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.035.
- [56] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions," *Advances in Environmental Research*, vol. 8, no. 3–4, pp. 501–551, Mar. 2004, doi: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.
- [57] E. Neyens and J. Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique," *J Hazard Mater*, vol. 98, no. 1–3, pp. 33–50, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0.
- [58] S. Garcia-Segura and E. Brillas, "Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode," *Water Res*, vol. 45, no. 9, pp. 2975–2984, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.03.017.
- [59] J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 36, no. 1, pp. 1–84, Jan. 2006, doi: 10.1080/10643380500326564.
- [60] M. Khandarkhaeva, A. Batoeva, M. Sizykh, D. Aseev, and N. Garkusheva, "Photo-Fenton-like degradation of bisphenol A by persulfate and solar irradiation," *J Environ Manage*, vol. 249, p. 109348, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109348.
- [61] M. M. Hinojosa Guerra, I. Oller Alberola, S. Malato Rodriguez, A. Agüera López, A. Acevedo Merino, and J. M. Quiroga Alonso, "Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process," *Water Res*, vol. 156, pp. 232–240, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.02.055.
- [62] H. Wang *et al.*, "A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 43, no. 2, pp. 178–214, Feb. 2022, doi: 10.1016/S1872-2067(21)63910-4.
- [63] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," Aug. 21, 2012. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [64] Y. Qu and X. Duan, "Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 7, pp. 2568–2580, 2013, doi: 10.1039/C2CS35355E.
- [65] A. Zaleska, E. Grabowska, J. W. Sobczak, M. Gazda, and J. Hupka, "Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix," *Appl Catal B*, vol. 89, no. 3–4, pp. 469–475, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.01.005.

- [66] M. A. Hossen *et al.*, "Recent progress in TiO₂-Based photocatalysts for conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels: A systematic review," Dec. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.rineng.2022.100795.
- [67] J. A. Byrne, P. A. Fernandez-Ibañez, P. S. M. Dunlop, D. M. A. Alrousan, and J. W. J. Hamilton, "Photocatalytic enhancement for solar disinfection of water: A review," 2011, *Hindawi Limited*. doi: 10.1155/2011/798051.
- [68] X. Gao, P. Chen, and J. Liu, "Enhanced visible-light absorption of nitrogen-doped titania induced by shock wave," *Mater Lett*, vol. 65, no. 4, pp. 685–687, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2010.11.020.
- [69] N. Feng *et al.*, "Boron Environments in B-Doped and (B, N)-Codoped TiO₂ Photocatalysts: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 6, pp. 2709–2719, Feb. 2011, doi: 10.1021/jp108008a.
- [70] C. Di Valentin and G. Pacchioni, "Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F," *Catal Today*, vol. 206, pp. 12–18, May 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2011.11.030.
- [71] A. Khlyustova, N. Sirotkin, T. Kusova, A. Kraev, V. Titov, and A. Agafonov, "Doped TiO₂: The effect of doping elements on photocatalytic activity," *Mater Adv*, vol. 1, no. 5, pp. 1193–1201, 2020, doi: 10.1039/d0ma00171f.
- [72] E. Grabowska, A. Zaleska, J. W. Sobczak, M. Gazda, and J. Hupka, "Boron-doped TiO₂: Characteristics and photoactivity under visible light," in *Procedia Chemistry*, Nov. 2009, pp. 1553–1559. doi: 10.1016/j.proche.2009.11.003.
- [73] L. Li *et al.*, "A direct synthesis of B-doped TiO₂ and its photocatalytic performance on degradation of RhB," *Appl Surf Sci*, vol. 265, pp. 36–40, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.075.
- [74] O. Koysuren and H. N. Koysuren, "Photocatalytic Activities of Boron Doped Titanium Dioxide Nanoparticles and its Composite with Polyaniline," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 59, no. 3, pp. 182–195, Mar. 2020, doi: 10.1080/00222348.2019.1702275.
- [75] J. Xu, Y. Ao, M. Chen, and D. Fu, "Low-temperature preparation of Boron-doped titania by hydrothermal method and its photocatalytic activity," *J Alloys Compd*, vol. 484, no. 1–2, pp. 73–79, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.04.156.
- [76] D. Chen, D. Yang, Q. Wang, and Z. Jiang, "Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles," *Ind Eng Chem Res*, vol. 45, no. 12, pp. 4110–4116, Jun. 2006, doi: 10.1021/ie0600902.
- [77] R. P. Cavalcante *et al.*, "Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol," *Catal Today*, vol. 252, pp. 27–34, May 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.09.030.

- [78] H. N. Schubert U, *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications*, 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [79] Rojas Cervantes LM, *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel*. Madrid, España: Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2015.
- [80] M.-R. I. Hernández-Ramírez A, *Photocatalytic Semiconductors*, 1st ed. Suiza: Springer, 2015.
- [81] T.-S. Chen and K.-L. Huang, "Effect of Operating Parameters on Electrochemical Degradation of Estriol (E3)," 2013. [Online]. Available: www.electrochemsci.org
- [82] Y. Chen, K. Zhang, and Y. Zuo, "Direct and indirect photodegradation of estriol in the presence of humic acid, nitrate and iron complexes in water solutions," *Science of the Total Environment*, vol. 463–464, pp. 802–809, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.026.
- [83] Z. Hao, Y. Huang, Y. Wang, X. Meng, X. Wang, and X. Liu, "Enhanced degradation and mineralization of estriol over ZrO₂/OMS-2 nanocomposite: Kinetics, pathway and mechanism," *Chemosphere*, vol. 308, p. 136521, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136521.
- [84] Y. Li and A. Zhang, "Removal of steroid estrogens from waste activated sludge using Fenton oxidation: Influencing factors and degradation intermediates," *Chemosphere*, vol. 105, pp. 24–30, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.043.
- [85] L. Deng *et al.*, "Synthesis, characterization of B-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity," *J Solgel Sci Technol*, vol. 53, no. 3, pp. 535–541, Mar. 2010, doi: 10.1007/s10971-009-2128-6.
- [86] M. Xing, Y. Wu, J. Zhang, and F. Chen, "Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO₂ for the degradation of MO," *Nanoscale*, vol. 2, no. 7, p. 1233, 2010, doi: 10.1039/c0nr00078g.
- [87] G. G. Bessegato, J. C. Cardoso, and M. V. B. Zanoni, "Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes," *Catal Today*, vol. 240, no. PA, pp. 100–106, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.03.073.
- [88] W. K. Wang, J. J. Chen, M. Gao, Y. X. Huang, X. Zhang, and H. Q. Yu, "Photocatalytic degradation of atrazine by boron-doped TiO₂ with a tunable rutile/anatase ratio," *Appl Catal B*, vol. 195, pp. 69–76, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.009.
- [89] Y. Wang, Y. Wu, H. Yang, X. Xue, and Z. Liu, "Doping TiO₂ with boron or/and cerium elements: Effects on photocatalytic antimicrobial activity," *Vacuum*, vol. 131, pp. 58–64, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.vacuum.2016.06.003.
- [90] E. Bilgin Simsek, "Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation," *Appl Catal B*, vol. 200, pp. 309–322, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.07.016.

- [91] M. N. Arifin, M. Tarek, and M. M. Rahman Khan, "Efficient treatment of organic pollutants by boron doped TiO₂ photocatalysts under visible light radiation," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 180, pp. 212–219, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CHERD.2022.02.016.
- [92] L. Cano-Casanova *et al.*, "Surface-Enriched Boron-Doped TiO₂ Nanoparticles as Photocatalysts for Propene Oxidation," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 5, no. 9, pp. 12527–12539, Sep. 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c02217.
- [93] V. Maroga Mboula *et al.*, "Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light," *Water Res*, vol. 47, no. 12, pp. 3997–4005, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.01.055.
- [94] H. S. Kushwaha, G. Parmesh, R. Vaish, and K. B. R. Varma, "TiO₂ microcrystallized glass plate mediated photocatalytic degradation of estrogenic pollutant in water," *J Non Cryst Solids*, vol. 408, pp. 13–17, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.007.
- [95] T. Perondi *et al.*, "Degradation of estriol (E3) and transformation pathways after applying photochemical removal processes in natural surface water," *Water Science and Technology*, vol. 82, no. 7, pp. 1445–1453, Oct. 2020, doi: 10.2166/wst.2020.411.
- [96] R. N. Padovan *et al.*, "Degradation of hormones in tap water by heterogeneous solar TiO₂-photocatalysis: Optimization, degradation products identification, and estrogenic activity removal," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 6, p. 106442, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106442.
- [97] N. Salgueiro-González, I. Turnes-Carou, V. Besada, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, and D. Prada-Rodríguez, "Occurrence, distribution and bioaccumulation of endocrine disrupting compounds in water, sediment and biota samples from a European river basin," *Science of The Total Environment*, vol. 529, pp. 121–130, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2015.05.048.
- [98] C. Zhang, Y. Li, C. Wang, L. Niu, and W. Cai, "Occurrence of endocrine disrupting compounds in aqueous environment and their bacterial degradation: A review," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 46, no. 1, pp. 1–59, Jan. 2016, doi: 10.1080/10643389.2015.1061881.
- [99] K. López-Velázquez, J. L. Guzmán-Mar, H. A. Saldarriaga-Noreña, M. A. Murillo-Tovar, and M. Villanueva-Rodríguez, "Ecological risk assessment associated with five endocrine-disrupting compounds in wastewater treatment plants of Northeast Mexico," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 11, pp. 30714–30726, Nov. 2022, doi: 10.1007/s11356-022-24322-9.
- [100] M. Bilal, D. Barceló, and H. M. N. Iqbal, "Occurrence, environmental fate, ecological issues, and redefining of endocrine disruptive estrogens in water resources," *Science of The Total Environment*, vol. 800, p. 149635, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.149635.

- [101] M. Ueda *et al.*, "A protein from *Pleurotus eryngii* var. *tuoliensis* C.J. Mou with strong removal activity against the natural steroid hormone, estriol: Purification, characterization, and identification as a laccase," *Enzyme Microb Technol*, vol. 51, no. 6–7, pp. 402–407, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.enzmictec.2012.08.010.
- [102] B. Shen, X. Hua Wen, and X. Huang, "Enhanced removal performance of estriol by a three-dimensional electrode reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, pp. 597–607, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.06.121.
- [103] X. Cheng, H. Guo, H. Liu, Y. Liu, Y. Yang, and Y. Zhang, "Performance and Mechanism on Degradation of Estriol Using O₃/PS Process," *Ozone Sci Eng*, vol. 38, no. 5, pp. 358–366, Sep. 2016, doi: 10.1080/01919512.2016.1170589.
- [104] J. Renau-Piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido 1.- Introducción," 1994.
- [105] M.-R. I. Hernández-Ramírez A, *Photocatalytic Semiconductors*, 1st ed. Suiza: Springer, 2015.
- [106] S. A. Workman J, "Applied Spectroscopy," in *Applied Spectroscopy*, Academic Press, Ed., San Diego, 1998, ch. Cap.6.
- [107] D. A. Skoog, Fj. Holler, and S. R. Crouch, "Principios de análisis instrumental." [Online]. Available: www.FreeLibros.me
- [108] C. F. A. Floquet, V. J. Sieben, B. A. Mackay, and F. Mostowfi, "Determination of boron in produced water using the carminic acid assay," *Talanta*, vol. 150, pp. 240–252, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2015.12.010.
- [109] N. Jallouli *et al.*, "Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 976–984, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2017.10.045.
- [110] N. Vela *et al.*, "Solar reclamation of wastewater effluent polluted with bisphenols, phthalates and parabens by photocatalytic treatment with TiO₂/Na₂S₂O₈ at pilot plant scale," *Chemosphere*, vol. 212, pp. 95–104, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.069.
- [111] COTEMARNAT (Government of México), "Mexican Norm NMX-AA-112-SCFI-2017 Water and Sediment Analysis—Acute Toxicity Evaluation with *Vibrio Fischeri*—Test Method," 2017, *Mexico City, Mexico*.
- [112] D. H. Quiñones, A. Rey, P. M. Álvarez, F. J. Beltrán, and G. Li Puma, "Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine," *Appl Catal B*, vol. 178, pp. 74–81, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.036.

- [113] P. Niu, G. Wu, P. Chen, H. Zheng, Q. Cao, and H. Jiang, "Optimization of Boron Doped TiO₂ as an Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst for Organic Dye Degradation With High Reusability," *Front Chem*, vol. 8, Mar. 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00172.
- [114] L. Li *et al.*, "A direct synthesis of B-doped TiO₂ and its photocatalytic performance on degradation of RhB," *Appl Surf Sci*, vol. 265, pp. 36–40, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.075.
- [115] E. Grabowska, A. Zaleska, J. W. Sobczak, M. Gazda, and J. Hupka, "Boron-doped TiO₂: Characteristics and photoactivity under visible light," *Procedia Chem*, vol. 1, no. 2, pp. 1553–1559, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.PROCHE.2009.11.003.
- [116] W. K. Wang, J. J. Chen, M. Gao, Y. X. Huang, X. Zhang, and H. Q. Yu, "Photocatalytic degradation of atrazine by boron-doped TiO₂ with a tunable rutile/anatase ratio," *Appl Catal B*, vol. 195, pp. 69–76, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.009.
- [117] P. Niu, G. Wu, P. Chen, H. Zheng, Q. Cao, and H. Jiang, "Optimization of Boron Doped TiO₂ as an Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst for Organic Dye Degradation With High Reusability," *Front Chem*, vol. 8, Mar. 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00172.
- [118] R. P. Cavalcante *et al.*, "Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol," *Catal Today*, vol. 252, pp. 27–34, May 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.09.030.
- [119] R. Khan, S. W. Kim, T. J. Kim, and C. M. Nam, "Comparative study of the photocatalytic performance of boron–iron Co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles," *Mater Chem Phys*, vol. 112, no. 1, pp. 167–172, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2008.05.030.
- [120] B. Wang *et al.*, "Boron-Doped Anatase TiO₂ as a High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 25, pp. 16009–16015, Jun. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b03270.
- [121] O. Frank, M. Zúkalová, B. Lasková, J. Kürti, J. Koltai, and L. Kavan, "SUPPORTING INFORMATION Raman spectra of Titanium Dioxide (Anatase, Rutile) with Identified Oxygen Isotopes (16, 17, 18)," 2012.
- [122] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, and X. Cao, "Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: Anatase versus rutile," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 26, pp. 10978–10988, Jul. 2013, doi: 10.1039/c3cp50927c.
- [123] T. Xu, C. Song, Y. Liu, and G. Han, "Band structures of TiO₂ doped with N, C and B," *J Zhejiang Univ Sci B*, vol. 7, no. 4, pp. 299–303, Apr. 2006, doi: 10.1631/jzus.2006.b0299.
- [124] S. Bagwasi, B. Tian, J. Zhang, and M. Nasir, "Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO₂: A visible light active photocatalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 217, pp. 108–118, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.080.

- [125] D. Chen, D. Yang, Q. Wang, and Z. Jiang, "Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles," *Ind Eng Chem Res*, vol. 45, no. 12, pp. 4110–4116, Jun. 2006, doi: 10.1021/ie0600902.
- [126] L. Deng *et al.*, "Synthesis, characterization of B-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity," *J Solgel Sci Technol*, vol. 53, no. 3, pp. 535–541, Mar. 2010, doi: 10.1007/s10971-009-2128-6.
- [127] M. V. Dozzi and E. Selli, "Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity," Mar. 2013. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002.
- [128] M. Quesada-González, N. D. Boscher, C. J. Carmalt, and I. P. Parkin, "Interstitial Boron-doped TiO₂ thin films: the significant effect of boron on TiO₂ coatings grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition EXPERIMENTAL DETAILS Deposition and Materials."
- [129] M. T. J. S. M. A. T. S. Lowell, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. 2004.
- [130] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Appl Catal B*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.APCATB.2012.05.036.
- [131] Y. Chen, K. Zhang, and Y. Zuo, "Direct and indirect photodegradation of estriol in the presence of humic acid, nitrate and iron complexes in water solutions," *Science of the Total Environment*, vol. 463–464, pp. 802–809, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.026.
- [132] I. M. Ramírez-Sánchez and E. R. Bandala, "Photocatalytic degradation of estriol using iron-doped TiO₂ under high and low UV irradiation," *Catalysts*, vol. 8, no. 12, Dec. 2018, doi: 10.3390/catal8120625.
- [133] D. A. Pino-Sandoval, L. Hinojosa-Reyes, J. L. Guzmán-Mar, J. C. Murillo-Sierra, and A. Hernández-Ramírez, "Solar Photocatalysis for Degradation of Pharmaceuticals in Hospital Wastewater: Influence of the Type of Catalyst, Aqueous Matrix, and Toxicity Evaluation," *Water Air Soil Pollut*, vol. 233, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.1007/s11270-021-05484-7.
- [134] K. Kowalska *et al.*, "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*, vol. 238, p. 124665, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124665.
- [135] Y. Li and A. Zhang, "Removal of steroid estrogens from waste activated sludge using Fenton oxidation: Influencing factors and degradation intermediates," *Chemosphere*, vol. 105, pp. 24–30, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.043.

- [136] P. Ghosh, A. N. Samanta, and S. Ray, "COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation," *Can J Chem Eng*, vol. 88, no. 6, pp. 1021–1026, Dec. 2010, doi: 10.1002/cjce.20353.
- [137] R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, and W. C. Paterlini, "Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate," *Talanta*, vol. 66, no. 1, pp. 86–91, Mar. 2005, doi: 10.1016/J.TALANTA.2004.10.001.
- [138] Y. AlSalka, A. Hakki, M. Fleisch, and D. W. Bahnemann, "Understanding the degradation pathways of oxalic acid in different photocatalytic systems: Towards simultaneous photocatalytic hydrogen evolution," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 366, pp. 81–90, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.04.008.
- [139] M. Spina *et al.*, "Degradation of antidepressant pharmaceuticals by photoperoxidation in diverse water matrices: a highlight in the evaluation of acute and chronic toxicity," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 19, pp. 24034–24045, May 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11657-4.