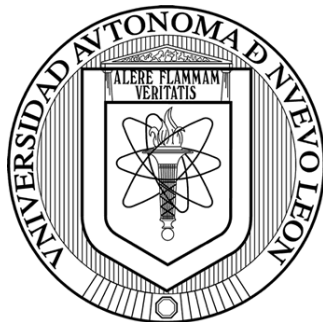


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**MINERALIZACIÓN DE NORFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO POR FOTO-  
FENTON HETEROGÉNEO UTILIZANDO BiOBr-FexOy SOPORTADO EN  
PERLITA EXPANDIDA**

**Por**

**L.Q.I Guillermo Cuéllar Malacara**

---

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Directora de Tesis

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con  
orientación en QUÍMICA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

**JULIO 2025**

**MINERALIZACIÓN DE NORFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO POR FOTO-  
FENTON HETEROGÉNEO UTILIZANDO BiOBr-FexOy SOPORTADO EN  
PERLITA EXPANDIDA**

Aprobación de Tesis

---

**Dra. Minerva Villanueva Rodríguez**

Presidente

---

**XXXX**

Secretario

---

**XXXX**

Vocal 1

---

**XXXX**

Vocal 2

---

**XXXX**

Suplente

---

**Dra. María Elena Cantú Cárdenas**

Subdirectora de Estudios de Posgrado

**MINERALIZACIÓN DE NORFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO POR FOTO-  
FENTON HETEROGÉNEO UTILIZANDO BiOBr-FexOy SOPORTADO EN  
PERLITA EXPANDIDA**

Revisores

---

**Dra. Minerva Villanueva Rodríguez**

Directora de Tesis

---

**Dra. María de Lourdes Maya Treviño**

Codirectora de Tesis

---

**Dr. Khirbet López Velázquez**

Codirector de tesis

---

**Dra. Aracely Hernández Ramírez**

Comité tutorial

---

**Dr. Edgar Jocsan Ruíz Ruíz**

Comité tutorial

---

**Dra. Teresa De Jesús Montalvo Herrera**

Comité tutorial

## RESUMEN

L.Q.I Guillermo Cuéllar Malacara

Fecha de graduación: Julio 2025

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: MINERALIZACIÓN DE NORFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO POR FOTO-FENTON HETEROGÉNEO UTILIZANDO BiOBr-FexOy SOPORTADO EN PERLITA EXPANDIDA

Número de páginas: 112

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

Área de estudio: Química y Tecnología Ambiental

### **Propósito y método de estudio:**

El propósito de este estudio fue evaluar la degradación y mineralización de norfloxacin (NOR) en medio acuoso por foto-Fenton heterogéneo, utilizando el catalizador BiOBr-FexOy ( $\text{FexOy} = \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) soportado en perlita expandida (PE), bajo radiación solar simulada. Los catalizadores se sintetizaron mediante el método de coprecipitación y se caracterizaron por diferentes técnicas instrumentales: difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido con espectroscopia dispersiva de rayos X (SEM-EDS), microscopia electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS), fisisorción de  $\text{N}_2$ , espectroscopia de absorción atómica (EAA), espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). Con base en los resultados de caracterización, se seleccionó el catalizador BiOBr- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  debido a que presentó mayor área superficial, menor tamaño de cristalito y menor intensidad de fotoluminiscencia en comparación con BiOBr y BiOBr- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para soportarlo en la PE. Adicionalmente, se preparó dicho catalizador con EDTA para favorecer la disponibilidad de Fe en la superficie. Este último material fue soportado en PE que se trató previamente en medio ácido y el compuesto (BiOBr- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -PE) se empleó en la degradación de NOR (20

mg/L) por foto-Fenton heterogéneo, utilizando un diseño de superficie de respuesta (Box-Behnken), variando pH (3, 5 y 7), la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20, 40 y 60 mM) y la carga del composito (1, 1.5 y 2 g/L). Finalmente, bajo las mejores condiciones de reacción obtenidas a partir del diseño experimental, se realizaron pruebas control y se evaluaron la estabilidad del catalizador y la toxicidad del efluente usando la bacteria *Vibrio fischeri* como biomarcador.

### **Contribuciones y conclusiones:**

Todos los materiales sintetizados presentaron patrones de difracción característicos de la fase tetragonal de BiOBr. Mediante los análisis de DRX, FTIR y UV-VIS-DRS se observaron pocas diferencias entre BiOBr y los materiales BiOBr-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, esto se atribuyó a la baja cantidad de hierro incorporado; sin embargo, todos los materiales son activos en la región visible ( $E_g = 2.8$  eV). Los catalizadores obtenidos por coprecipitación mostraron morfología tipo flor abierta, con tamaño de partícula aproximado de 5  $\mu\text{m}$ . La cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  incorporada en BiOBr fue cercana al valor teórico (0.5 % m/m), mientras que el  $\text{Fe}^{3+}$  fue descartado por su escasa incorporación en BiOBr. El material BiOBr- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presentó menor intensidad de fotoluminiscencia, relacionado con una menor tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , menor tamaño de cristalito (34.8 nm) y mayor área superficial (9  $\text{m}^2/\text{g}$ ) en comparación con BiOBr y BiOBr- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . El catalizador BiOBr- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizado con EDTA (denominado como BiFe-E) presentó mayor área superficial (37  $\text{m}^2/\text{g}$ ), menor tamaño del cristalito (15.3 nm), cambio en la morfología (microesferas ensambladas con nanohojas) y menor tamaño de partícula, en comparación con el material preparado sin EDTA. Este fotocatalizador fue depositado en PE (BiFe-PE) y fue utilizado en el diseño experimental. Las condiciones óptimas de reacción fueron pH 7, 50 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 1.5 g/L del composito, alcanzando una degradación completa de NOR en 60 min con una  $K_{ap}$  de  $8.12 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , siendo el radical  $\text{O}_2^-$  la principal especie reactiva que participa en la degradación. Bajo estas condiciones, no se observó mineralización de NOR; sin embargo, la toxicidad se redujo desde niveles moderados a baja toxicidad. De acuerdo con las pruebas control, existe una mínima contribución de la reacción Fenton, atribuido a una baja proporción de Fe en la superficie del material, por lo que la fotocatálisis heterogénea fue el principal mecanismo de degradación de NOR.

---

L.Q.I. Guillermo Cuéllar Malacara

Alumno

---

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Directora de tesis

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Armando y Vanessa que siempre me han apoyado en todas mis metas y decisiones, gracias por siempre permitirme tomar mi propio camino guiándome, aconsejándome y dándome las fuerzas para llegar hasta este punto.

A mi familia tanto materna como paterna, por todo el apoyo que me han dado, por más mínimo que pueda parecer una pregunta, desde un “¿Cómo vas en la escuela?” eso me ha demostrado el interés y apoyo para seguir adelante y seguir creciendo como persona.

A mis asesores, Dra. Minerva principalmente por siempre estar conmigo apoyándome en este proyecto, guiándome y siempre estar al pendiente de mí en todo, sin usted este proyecto no seguiría en pie. Además a mis asesores Dra. Lulú y Dr. Khirbet por todos los consejos y correcciones que me han dado para siempre mejorar y perfeccionar cada detalle de este proyecto.

A mis amigos y compañeros del laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM), por siempre hacerme sentir parte del grupo, como con compañero pero más importante como parte de una familia. Gracias a la Dra. Laura, Dra. Aracely, Dr. Jorge, y Dr. Edgar por todo el apoyo brindado tanto profesional y éticamente.

A los miembros del comité tutorial Dra. Aracely, Dr. Edgar y Dra. Teresa por todos los consejos, retroalimentaciones, por todo el conocimiento que han compartido en todas las reuniones, todo para mejoría del proyecto.

A mis amigos Ronaldo, Valeria, Patricia, Abigail, Andrea, Edna, Israel, Marisol, Emiliano, Tabbatah, Edna, Derian, Yarelis y Jacinto que he compartido muchas experiencias, recuerdos, me han dado su ayuda y sobre todo muchos momentos de risa que siempre llevo conmigo en mi corazón, gracias a ustedes estos dos años se han vuelto más agradables. En especial a Uma, Ana, Angie, Jorge, Raúl y Abigail por apoyarme en el proyecto, créanme que sin ustedes esto no hubiera sido posible.

A mis amigos que he conocido de más tiempo, que me han visto crecer profesionalmente y como persona hasta el día de hoy, ustedes saben todo el esfuerzo y ganas que he puesto para llegar hasta donde estoy.

A mis primos por todos los momentos que hemos pasado, todas las risas, lloraderas, y recuerdos que hemos creado, sin esos momentos algunos días se hubieran convertido pesados o tristes pero siempre están para mí, así como yo estoy para ustedes, gracias por todo.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, División de Posgrado y Fundación UANL por el todo el apoyo brindado, tanto por permitirme realizar mis estudios de maestría así como las becas otorgadas.

A la Universidad de Granada, al grupo de investigación en Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles (NanoTech), en especial a mi asesor Dr. Francisco por todo el apoyo, guía y un gran ejemplo a seguir por toda la ayuda que me ha brindado. Además del apoyo del Dr. Sergio y la Dra. Luisa por todo el apoyo, por siempre estar al pendiente de mí y del proyecto. A Álvaro por siempre estar conmigo apoyándome y ayudándome en todo lo que ocupé en la estancia, además a todos mis compañeros y amigos del laboratorio por hacerme sentir bienvenido y pertenecido aunque sea por poco tiempo, muchas gracias por todo. A mis amigos Fran, Lore, Sachin, Nico, Lidia, Kevin, y en especial a Mathias que gracias a él mis días en Granada fueron de los mejores y siempre estuvo ahí apoyándome.

A CONAHCYT por la beca brindada a lo largo de mi estudio de maestría (1315093).



## DEDICATORIA

Esta tesis va dedicada principalmente a mí, mi familia, mis amigos y a todos los que me han apoyado hasta ahora. Mis padres los que desde un inicio han estado conmigo, apoyándome y siempre alentándome a seguir adelante para seguir creciendo de manera profesional y personal para poder ser alguien importante en la sociedad.

A mí, que principalmente siempre he tratado de salir adelante siempre ante cualquier situación, ¿si uno no ve por uno mismo, ¿quién más lo haría? Algunas veces que trate de darme por vencido o no estaba seguro de si esta carrera era la que quería, todo era muy confuso en algunos días porque a veces me atraía más una carrera o dudaba si lo que había elegido era lo correcto, pero una cosa tenía claro, era que la química era lo que me gustaba. Creo que yo mismo soy el que más se impulsó a seguir adelante porque mis padres son ejemplo, pero siempre veía por mí mismo y siempre veía hasta donde podría llegar.

A mis hermanos, mi abuela, mis tías y mi hija. Han sido igual mi apoyo desde siempre, y me han motivado a perseguir mis sueños que desde siempre he estado compartiendo con ellos. Para mí la familia es de lo más importante, y nunca me han defraudado en lo académico, apoyándome y dándome las ganas y energías que ocupaba para poder llegar hasta aquí. Armando, Vanessa, Teresa, Shendel, Karen, Isabella, Paulina, Toti, Emma y Pato.

También se la dedico a mi sobrino Patito que, si llega a leer esto, ya será un niño grande, todo lo que echado de ganas es por él y mi motivo para seguir adelante es para poder verlo y se orgullezca de mis logros, éxitos y todo lo que he logrado por él. Te amo y espero que todo lo que haga te sientas orgulloso.

En especial a Daisy, gracias por haber sido mi compañera desde pequeño, siempre fuiste mi soporte emocional, gracias por siempre haber sido amorosa y recibirme todos los días que llegaba a la casa. Todo este trabajo está dedicado para ti, aunque solo hayas sido un ser de cuatro patas, eras un miembro de la familia, mi hija.

“나의 어두움마저 밝게 빛나고 말 테니까” Shadow

-SEVENTEEN-

# Índice

|                                                                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO I.....</b>                                                                                        | <b>1</b>  |
| <b>INTRODUCCIÓN.....</b>                                                                                      | <b>1</b>  |
| <b>1.1. Marco teórico.....</b>                                                                                | <b>3</b>  |
| 1.1.1. Contaminación del agua .....                                                                           | 3         |
| 1.1.1.1. Contaminantes emergentes.....                                                                        | 4         |
| 1.1.1.2. Fluoroquinolonas.....                                                                                | 5         |
| 1.1.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).....                                                             | 6         |
| 1.1.2.1. Proceso Fenton.....                                                                                  | 7         |
| 1.1.2.2. Fotocatálisis heterogénea .....                                                                      | 8         |
| 1.1.3. Semiconductores .....                                                                                  | 9         |
| 1.1.4. Soportes de semiconductores .....                                                                      | 10        |
| 1.1.5. Caracterización de los materiales.....                                                                 | 11        |
| 1.1.5.1. Difracción de rayos X (DRX).....                                                                     | 11        |
| 1.1.5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)/Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) ..... | 12        |
| 1.1.5.4. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS) .....                                     | 13        |
| 1.1.5.5. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....                                | 14        |
| 1.1.5.6. Análisis textural. Fisisorción de N <sub>2</sub> (método BET y método BJH).....                      | 15        |
| 1.1.5.7. Fotoluminiscencia (PL) .....                                                                         | 16        |
| 1.1.5.8. Análisis termogravimétrico (TGA) .....                                                               | 16        |
| 1.1.5.9. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....                                                 | 16        |
| 1.2. Antecedentes .....                                                                                       | 17        |
| 1.3. Análisis de la literatura.....                                                                           | 19        |
| 1.4. Hipótesis .....                                                                                          | 21        |
| 1.5. Objetivo general .....                                                                                   | 21        |
| 1.5.1. Objetivos específicos.....                                                                             | 21        |
| <b>CAPÍTULO II.....</b>                                                                                       | <b>23</b> |
| <b>METODOLOGÍA .....</b>                                                                                      | <b>23</b> |
| 2.1. Reactivos .....                                                                                          | 23        |
| 2.2. Materiales y equipos.....                                                                                | 23        |
| 2.3. Síntesis de los fotocatalizadores .....                                                                  | 25        |
| 2.3.1. Síntesis de BiOBr-FexOy .....                                                                          | 25        |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.2. Tratamiento de la PE en medio ácido y básico .....                                                  | 26 |
| 2.3.3. Deposito del catalizador en la perlita expandida .....                                              | 26 |
| 2.4. Caracterización de los materiales .....                                                               | 26 |
| 2.5. Pruebas de degradación.....                                                                           | 28 |
| 2.7. Pruebas control.....                                                                                  | 31 |
| 2.8. Pruebas complementarias.....                                                                          | 31 |
| CAPÍTULO III.....                                                                                          | 33 |
| Resultados de caracterización.....                                                                         | 33 |
| 3.1.1. Difracción de Rayos X (DRX) .....                                                                   | 34 |
| 3.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido SEM / Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX)..... | 37 |
| 3.1.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....                                                   | 42 |
| 3.1.4. Fisisorción de N <sub>2</sub> (método BET y método BJH).....                                        | 45 |
| 3.1.5. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....                               | 48 |
| 3.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....                                               | 51 |
| 3.1.7. Espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-Vis DRS) .....                      | 55 |
| 3.1.8. Espectroscopia de fotoluminiscencia .....                                                           | 56 |
| 3.1.9. Análisis termogravimétrico (TGA).....                                                               | 57 |
| 3.2. Caracterización del sustrato soporte (perlita expandida) .....                                        | 59 |
| 3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....                                                      | 59 |
| 3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....                               | 60 |
| 3.3. Pruebas de degradación.....                                                                           | 61 |
| 3.4. Diseño experimental.....                                                                              | 62 |
| 3.5. Pruebas control.....                                                                                  | 67 |
| 3.6. Pruebas complementarias.....                                                                          | 69 |
| 4. CONCLUSIONES.....                                                                                       | 73 |
| 5. REFERENCIAS .....                                                                                       | 74 |
| ANEXO I.....                                                                                               | 86 |
| ANEXO II .....                                                                                             | 87 |
| ANEXO II .....                                                                                             | 91 |
| APÉNDICES.....                                                                                             | 93 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Estructura química del norfloxacin.                                                                                                                                                   | 2  |
| <b>Figura 2.</b> Esquema de la fotocatalisis heterogénea.                                                                                                                                              | 9  |
| <b>Figura 3.</b> Curva de calibración de norfloxacin de 2-25 mg/L.                                                                                                                                     | 29 |
| <b>Figura 4.</b> Materiales obtenidos por el método de coprecipitación, a) Bi-E, b) BiFe-E, c) BiOBr, d) BiOBr-Fe, e) BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , f) BiOBr-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . | 33 |
| <b>Figura 5.</b> Difractogramas de BiOBr y BiOBr-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , b) inspección en el rango de 30.5-34.0 grados 2θ.                                                                    | 34 |
| <b>Figura 6.</b> a) Difractogramas de PE y de los materiales sintetizados con EDTA en polvo y soportados, b) inspección en el rango de 30.5-34.0 grados 2θ de los difractogramas.                      | 35 |
| <b>Figura 7.</b> Imágenes SEM (20,000X) de los fotocatalizadores sintetizados por el método de co-precipitación.                                                                                       | 37 |
| <b>Figura 8.</b> Espectros EDS de BiOBr y los materiales BiOBr-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .                                                                                                        | 38 |
| <b>Figura 9.</b> Mapeo elemental del BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                                                            | 38 |
| <b>Figura 10.</b> Imágenes SEM de los catalizadores modificados (5,000X y 17,000X) (a) Bi-E, (b) BiFe-E y los soportados (12,000X y 10,000X) (c) Bi-PE y (d) BiFe-PE.                                  | 40 |
| <b>Figura 11.</b> Análisis EDS de los materiales modificados con EDTA.                                                                                                                                 | 41 |
| <b>Figura 12.</b> Mapeo elemental del catalizador BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> EDTA.                                                                                                           | 41 |
| <b>Figura 13.</b> Imagen TEM (a), imagen HRTEM b), y patrones SAED de BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (d-f) corresponde al mapeo elemental de los elementos de Bi, Br y O, respectivamente.     | 43 |
| <b>Figura 14.</b> (a) Imagen HAADF-STEM y (b) análisis EDX del fotocatalizador BiFe-E.                                                                                                                 | 44 |
| <b>Figura 15.</b> (a) Imagen HAADF-STEM y (b) mapeo elemental del fotocatalizador BiFe-PE.                                                                                                             | 45 |
| <b>Figura 16.</b> Isotermas de BiOBr y BiOBr modificado con óxidos de hierro preparados por coprecipitación.                                                                                           | 46 |
| <b>Figura 17.</b> Isotermas de los materiales BiOBr y BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados con EDTA y soportados en PE.                                                                     | 47 |
| <b>Figura 18.</b> Espectros FTIR de los fotocatalizadores sintetizados.                                                                                                                                | 49 |
| <b>Figura 19.</b> Espectros FTIR de los materiales preparados con EDTA y soportados en PE.                                                                                                             | 50 |
| <b>Figura 20.</b> Espectros XPS y deconvolución de las regiones a) Bi4f, b) O1s, c) Br3d, d) C1s y e) N1s de los materiales BiOBr-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> con y sin EDTA.                       | 54 |
| <b>Figura 21.</b> Gráfico de Tauc para el cálculo de la Eg de los fotocatalizadores preparados por coprecipitación.                                                                                    | 55 |
| <b>Figura 22.</b> Gráfico de Tauc para el cálculo de la Eg de los fotocatalizadores preparados con EDTA y soportados en PE.                                                                            | 56 |
| <b>Figura 23.</b> Espectros de fotoluminiscencia de los materiales sintetizados.                                                                                                                       | 57 |
| <b>Figura 24.</b> Termograma de BiOBr y Bi-E.                                                                                                                                                          | 58 |
| <b>Figura 25.</b> Imágenes SEM (5,000X) de la PE después de los diferentes tratamientos a) sin tratar, b) NaOH, c) HNO <sub>3</sub> y d) HCl.                                                          | 59 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 26.</b> Espectros de FTIR de los diferentes tratamientos, a) sin tratar, b) NaOH, c) HNO <sub>3</sub> y d) HCl. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 60 |
| <b>Figura 27.</b> Degradación de norfloxacino (20 mg/L) por fotocátalisis heterogénea (FH) y foto-Fenton heterogéneo (FFH) y usando los materiales BiOBr-FexOy. Condiciones: 0.5 g/L fotocatalizador, pH 3, 40 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , fuente de luz: simulador solar 30 W/m <sup>2</sup> .....                                                                                                                                  | 61 |
| <b>Figura 28.</b> Gráfico de contorno de la respuesta de K <sub>ap</sub> evaluando los efectos de a) cantidad de catalizador (g/L) y cantidad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L), b) pH y cantidad de catalizador (g/L), c) cantidad H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L) y pH. Valores fijos: pH 7, cantidad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 60 mmol/L y cantidad de catalizador 1.5 g/L para a), b) y c), respectivamente. .... | 66 |
| <b>Figura 29.</b> Pruebas control para la evaluación de los procesos individuales. Condiciones de reacción: cantidad de catalizador: 1.5 g/L, pH 7, NOR 20 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 mmol/L y fuente de luz: simulador solar 30 W/m <sup>2</sup> . ....                                                                                                                                                                        | 68 |
| <b>Figura 30.</b> a) Aspecto de la suspensión antes y después del tratamiento con el composito, b) espectro FTIR antes del uso y del sólido sedimentado.....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 69 |
| <b>Figura 31.</b> Pruebas de reúso de BiFe-PE bajo las mejores condiciones de reacción (1.5 g/L composito, pH 7 y 50 mmol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) en la degradación de NOR (20 mg/L). ....                                                                                                                                                                                                                                        | 70 |
| <b>Figura 32.</b> Evaluación de la contribución de las especies reactivas utilizando una serie de scavengers bajo las mejores condiciones de reacción (1.5 g/L composito, pH 7 y 50 mmol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). ....                                                                                                                                                                                                            | 71 |
| <b>Figura 33.</b> Evaluación de la toxicidad a partir de la inhibición de la bioluminiscencia de V. fischeri. NOR 20 mg/L, pH 7, 50 mmol/L-1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 150 min de tratamiento bajo radiación solar simulada. ....                                                                                                                                                                                                     | 72 |
| <b>Figura 34.</b> Cromatograma y espectro de absorción de norfloxacino.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 86 |
| <b>Figura 35.</b> (a) Imagen HAAD-STEEM del BiOBr-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y (b) el espectro EDX.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 87 |
| <b>Figura 36.</b> Análisis EDS de BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 88 |
| <b>Figura 37.</b> Análisis EDS del BiFe-PE. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 88 |
| <b>Figura 38.</b> Mapeo elemental del fotocatalizador BiFe-PE. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 89 |
| <b>Figura 39.</b> Survey de BiOBr en polvo modificado con Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sin y con EDTA.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 90 |
| <b>Figura 40.</b> Degradación fotocatalítica de norfloxacino a distintos pH, usando los fotocatalizadores propuestos. Condiciones: fotocatalizador, 0.5 g/L, 20 mg/L NOR, fuente de luz: simulador solar 30 W/m <sup>2</sup> . ....                                                                                                                                                                                                         | 91 |
| <b>Figura 41.</b> Degradación de NOR utilizando el composito BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -E/PE con las condiciones establecidas en el diseño experimental. ....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 91 |
| <b>Figura 42.</b> Fotólisis del NOR a pH 3, 5 y 7.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 92 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> Presencia de norfloxacin en agua residual y cuerpos de agua. ....                                                                              | 6  |
| <b>Tabla 2.</b> Clasificación de los procesos avanzados de oxidación. ....                                                                                     | 6  |
| <b>Tabla 3.</b> BiOBr sintetizado por diversos métodos y sus principales características. ....                                                                 | 10 |
| <b>Tabla 4.</b> Lista de reactivos utilizados. ....                                                                                                            | 23 |
| <b>Tabla 5.</b> Lista de materiales y equipos. ....                                                                                                            | 24 |
| <b>Tabla 6.</b> Diseño de experimentos Box-Behnken. ....                                                                                                       | 30 |
| <b>Tabla 7.</b> Pruebas de degradación con los diferentes tratamientos bajo las mejores condiciones de reacción. ....                                          | 31 |
| <b>Tabla 8.</b> Tamaño del cristalito promedio de los materiales sintetizados. ....                                                                            | 36 |
| <b>Tabla 9.</b> Tamaño promedio de partícula y cuantificación de % de Fe incorporado. ....                                                                     | 42 |
| <b>Tabla 10.</b> Propiedades texturales de los fotocatalizadores. ....                                                                                         | 48 |
| <b>Tabla 11.</b> Concentración atómica superficial (% at.) de BiOBr y BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados sin y con EDTA. ....                     | 51 |
| <b>Tabla 12.</b> Porcentajes de las especies y posiciones de la BE de los materiales de las deconvoluciones del Bi4f. ....                                     | 52 |
| <b>Tabla 13.</b> Porcentajes de las especies y posiciones de la BE de los materiales de las deconvoluciones del O1s. ....                                      | 52 |
| <b>Tabla 14.</b> Porcentajes de las especies y posiciones de la BE de los materiales de las deconvoluciones del Br3d. ....                                     | 53 |
| <b>Tabla 15.</b> Porcentajes de las especies y posiciones de la BE de los materiales de las deconvoluciones del C1s. ....                                      | 53 |
| <b>Tabla 16.</b> Valores de la E <sub>g</sub> estimados a partir de la función de Kubelka-Munk y longitud de onda de activación de los fotocatalizadores. .... | 56 |
| <b>Tabla 17.</b> Matriz de diseño de experimentos. ....                                                                                                        | 63 |
| <b>Tabla 18.</b> Estadísticas de ajuste del modelo. ....                                                                                                       | 64 |
| <b>Tabla 19.</b> Análisis de varianza de la respuesta K <sub>ap</sub> . ....                                                                                   | 65 |
| <b>Tabla 20.</b> Valores de K <sub>ap</sub> (30 min) de los procesos individuales en la degradación de NOR usando las condiciones óptimas de reacción. ....    | 69 |
| <b>Tabla 21.</b> Parámetros analíticos para la determinación de NOR por HPLC. ....                                                                             | 86 |
| <b>Tabla 22.</b> Punto de carga cero de los materiales. ....                                                                                                   | 92 |

## ABREVIATURAS

|                                           |                                                          |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| <b>ACP</b>                                | Acetaminofén                                             |
| <b>ADN</b>                                | Ácido desoxirribonucleico                                |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>        | Óxido de aluminio                                        |
| <b>BET</b>                                | Método Brunauer, Emmet y Teller                          |
| <b>BiOBr</b>                              | Oxibromuro de bismuto                                    |
| <b>BiOX</b>                               | Oxihaluros de bismuto                                    |
| <b>BJH</b>                                | Método Barrett, Joyner y Halenda                         |
| <b>CE</b>                                 | Contaminantes emergentes                                 |
| <b>CFX</b>                                | Cefuroxima                                               |
| <b>Cu</b>                                 | Cobre                                                    |
| <b>DRX</b>                                | Difracción de rayos X                                    |
| <b><i>e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup></i></b> | Par electrón-hueco                                       |
| <b>EAA</b>                                | Espectroscopia por absorción atómica                     |
| <b>EDTA</b>                               | Ácido etilendiaminotetraacético                          |
| <b>EDX</b>                                | Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva          |
| <b>Eg</b>                                 | Ancho de banda prohibida                                 |
| <b>eV</b>                                 | Electron Volts                                           |
| <b>Fe</b>                                 | Hierro                                                   |
| <b>Fe(OH)<sub>3</sub></b>                 | Hidróxido de hierro (III)                                |
| <b>Fe<sup>2+</sup></b>                    | Ion ferroso                                              |
| <b>Fe<sup>3+</sup></b>                    | Ion férrico                                              |
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>        | Magnetita                                                |
| <b>FTIR</b>                               | Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier |
| <b>FWHM</b>                               | Anchura total de la media del pico                       |
| <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>         | Peróxido de hidrogeno                                    |

|                                                        |                                                             |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| <b>HPLC</b>                                            | Cromatografía de líquidos de alta resolución                |
| <b>MET</b>                                             | Metronidazol                                                |
| <b>NOR</b>                                             | Norfloxacino                                                |
| <b>O<sub>2</sub></b>                                   | Oxígeno                                                     |
| <b>O<sub>2</sub><sup>•-</sup></b>                      | Radical superóxido                                          |
| <b>•OH</b>                                             | Radical hidroxilo                                           |
| <b>PAO</b>                                             | Procesos avanzados de oxidación                             |
| <b>PE</b>                                              | Perlita expandida                                           |
| <b>pH</b>                                              | Potencial de hidrógeno                                      |
| <b>PL</b>                                              | Fotoluminiscencia                                           |
| <b>PTAR</b>                                            | Planta tratadora de agua residual                           |
| <b>RhB</b>                                             | Rodamina B                                                  |
| <b>SEM</b>                                             | Microscopia electrónica de barrido                          |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>                                 | Dióxido de silicio                                          |
| <b>TGA</b>                                             | Análisis termogravimétrico                                  |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>                                 | Dióxido de titanio                                          |
| <b>UV</b>                                              | Ultravioleta                                                |
| <b>UV/PAA</b>                                          | Ácido peracético acoplado con luz UV                        |
| <b>UV-Vis</b>                                          | Ultravioleta visible                                        |
| <b>UV-Vis DRS</b>                                      | Espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa |
| <b>XPS</b>                                             | Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X                   |
| <b><math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | Hematita                                                    |
| <b><math>\lambda</math></b>                            | Longitud de onda                                            |



# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

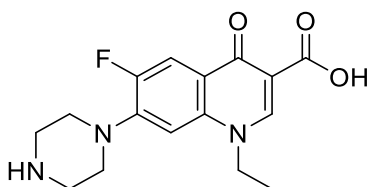
El agua es un recurso esencial para la vida y para el equilibrio de innumerables procesos ecológicos a escala global. De hecho, cada día se requieren mayores volúmenes de agua para satisfacer la demanda mundial; mientras que su calidad y disponibilidad se han reducido considerablemente poniendo en grave riesgo la sostenibilidad y seguridad hídrica de las generaciones futuras. A nivel mundial, se calcula que alrededor del 80% del agua residual, tanto doméstica como industrial son vertidas a los distintos cuerpos de agua (océanos, mares, lagos, ríos, etc.) sin recibir ningún tipo de tratamiento, lo que ha generado un creciente problema ambiental que conlleva graves efectos adversos sobre la salud humana y sobre los sistemas acuáticos a corto y largo plazo (1).

Las actividades industriales, mineras, agrícolas, ganaderas y domésticas, entre otras, han contribuido a la contaminación del agua, introduciendo diversas sustancias contaminantes, las cuales se clasifican principalmente en contaminantes físicos (materiales en suspensión, botellas y artículos varios), químicos (inorgánicos u orgánicos) y biológicos (microorganismos como virus y bacterias). Entre ellos, la contaminación química abarca compuestos orgánicos persistentes, plaguicidas, disolventes, subproductos de degradación de los detergentes, nutrientes y metales pesados, etc.

Por otra parte, las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) eliminan gran parte de los contaminantes orgánicos del agua; sin embargo, en los efluentes tratados se han detectado algunas sustancias recalcitrantes en concentraciones en el orden de ng/L, los cuales son descargados a los cuerpos de agua naturales (2). Este tipo de sustancias son denominados contaminantes emergentes (CE), son compuestos naturales o sintéticos que comúnmente no son monitoreados o carecen de regulación ambiental, por lo que representan un potencial riesgo tanto para la salud humana como para los ecosistemas acuáticos (3). Los CE se pueden clasificar en fármacos, productos de uso personal, pesticidas, microplásticos, hormonas, colorantes sintéticos, hormonas, retardantes de llama, plastificante, drogas ilícitas y surfactantes (4–7). Los fármacos representan un grupo de alta importancia, debido a su

elevada tasa de consumo tanto en el ámbito humano como veterinario, así como a su continua descarga en el agua residual. Entre ellos destacan los antibióticos por sus efectos en el ambiente y en la vida acuática, ya que contribuyen al desarrollo de la resistencia antimicrobiana (8).

Existe una amplia gama de antibióticos entre los que destacan las fluoroquinolonas, por su amplio uso en el tratamiento de infecciones respiratorias y del tracto urinario (9). En este grupo se encuentra el norfloxacin (NOR) cuya estructura química se muestra en la Figura 1. Esta molécula está formada por un anillo de quinolona, grupos carboxilo, cetona, piperazina, un átomo de flúor y uno de nitrógeno. NOR es una fluoroquinolona de segunda generación que se utiliza contra infecciones del tracto urinario y vías respiratorias (10). Este fármaco se metaboliza parcialmente en el cuerpo y luego una fracción se excreta por la orina en su forma activa (alrededor del 30%) a diferencia de otros antibióticos que son completamente metabolizados en el hígado (11). De esta manera, NOR puede llegar a los efluentes de agua residual por medio de la excreción, ya que no se metaboliza completamente en el cuerpo, además del desecho continuo de este tipo de medicamentos a los distintos cuerpos de agua favorece la resistencia bacteriana y diversos efectos tóxicos en los organismos expuestos.



**Figura 1.** Estructura química del norfloxacin.

Una solución viable para la eliminación de los CE en el agua son los procesos avanzados de oxidación (PAO), los cuales se basan en la degradación de la materia orgánica mediante la generación de especies fuertemente oxidantes como el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) (12). Dos procesos importantes pertenecientes a los PAO son la fotocatalisis heterogénea y la reacción de Fenton, cuando se combinan ambos procesos se obtienen mejores resultados de degradación de contaminantes debido a un efecto sinérgico entre los tratamientos. Esto se puede conseguir utilizando fotocatalizadores que contengan hierro en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$

mediante el tratamiento denominado foto-Fenton heterogéneo. Debido a lo anterior, en este proyecto se evaluó el proceso foto-Fenton heterogéneo en la degradación y mineralización de norfloxacin en medio acuoso, bajo radiación solar simulada, utilizando el semiconductor BiOBr-FexOy (FexOy = Fe<sup>3+</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) soportado en perlita expandida para facilitar su recuperación y con la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## **1.1. Marco teórico**

### **1.1.1. Contaminación del agua**

El agua es uno de los recursos esenciales para los seres vivos, esta ha sido afectada por diversos factores que ocasionan su escasez y su contaminación. De acuerdo con el informe de la UNESCO (13), durante el año 2022, aproximadamente la mitad de la población mundial sufrió escasez severa de este recurso, aumentando el estrés hídrico y gastando más del 80% del suministro de agua potable renovable que disponemos. Este problema se suma al aumento de la contaminación del agua por diversas fuentes naturales y antropogénicas. En este sentido, la contaminación natural puede ocurrir durante erupciones volcánicas, huracanes, inundaciones, incendios, tormentas, etc. Mientras que la contaminación antropogénica es ocasionadas por actividades como la industria, la minería, la agricultura, efluentes hospitalarios, desechos químicos, efluentes urbanos, etc. (14)

En México, tanto la contaminación, como la sobreexplotación de los mantos acuíferos ha ido en aumento en las últimas décadas, provocando que exista una mayor afectación en la salud de la población. Entre los principales efectos de la contaminación del agua se encuentran las enfermedades intestinales, afectando a los sectores más vulnerables. Debido a esto, se han implementado diversas campañas para concientizar a la población acerca del cuidado del agua, así como promover en las empresas un mejor control de sus desechos antes de disponerlos a los diferentes sistemas acuáticos o a las plantas tratadoras de agua residual.

Las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) son instalaciones donde se colectan y tratan los desechos provenientes de hogares, industrias y comercios antes de ser desechados a los distintos cuerpos de agua cumpliendo con las normativas correspondientes dependiendo del destino final o su reutilización. El tratamiento consta de diversas etapas que incluye un

tratamiento primario, secundario y en ocasiones un terciario. En el tratamiento primario se separan los sólidos grandes mediante rejillas y material flotante. Luego, en el tratamiento secundario se utilizan procesos microbiológicos para eliminar la materia orgánica presente. Finalmente, en los tratamientos terciarios se utilizan procesos adicionales para eliminar algunos contaminantes que no sean degradados por los microorganismos, principalmente mediante cloración. Sin embargo, existen algunos compuestos que resisten los diferentes tratamientos y no se pueden eliminar por completo, como ocurre con diversos contaminantes emergentes, los cuales al ser descargados al ambiente se detectan en diferentes sistemas acuáticos (15).

#### **1.1.1.1. Contaminantes emergentes**

Diversos contaminantes recalcitrantes se han encontrado en los cuerpos de agua, incluso después de ser tratados en las PTAR. Una vez liberados al ambiente son encontrados en los distintos sistemas acuáticos en bajas concentraciones desde ng/L hasta µg/L. Además, la mayoría de estos contaminantes no se encuentran regulados bajo ninguna normativa ambiental vigente, a estas sustancias se les denomina como contaminantes emergentes (CE) (17). Diversos estudios demuestran que la presencia de los CE puede provocar alteraciones en el ambiente y repercuten en la salud de los seres vivos, ya que pueden afectar en el metabolismo, crecimiento y reproducción de los seres acuáticos, además que en los seres humanos puede incrementar el riesgo de contraer enfermedades que sean difícil de combatir debido a la generación de resistencia antimicrobiana (16). Los CE pueden ser clasificados en: fármacos, productos de uso personal, pesticidas, micro y nanoplásticos, hormonas, nanopartículas, retardantes de llama, colorantes sintéticos, medios de contraste, plastificante, drogas ilícitas y surfactantes (18–20).

La problemática ambiental asociada a la presencia de los CE se ha intensificado en los últimos años debido a varios factores (21). Por un lado, el aumento de la población y el consecuente incremento del consumo de productos farmacéuticos y de cuidado personal, plaguicidas, productos de limpieza y otros compuestos químicos de la vida diaria. Estos productos, a menudo, no son completamente eliminados en las PTAR y son continuamente vertidos en ríos, lagos, y océanos (5,22). Por otro lado, la industrialización y el desarrollo urbano han contribuido a la generación de mayor cantidad y variedad de residuos industriales

y domésticos (23). La presencia de CE en el medio ambiente representa riesgos potenciales para la salud humana y los ecosistemas, dificultando su tratamiento y eliminación. (23–25).

#### **1.1.1.2. Fluoroquinolonas**

En el caso de los antibióticos en el ambiente, una problemática importante es el desarrollo de la resistencia bacteriana que ocurre cuando los microorganismos desarrollan la habilidad de adaptarse a los antibióticos, haciendo que este tipo de medicamentos pierdan la capacidad de combatir enfermedades infecciosas. Esto ocasiona una proliferación de patógenos resistentes que transfieren sus genes resistentes a las nuevas generaciones dificultando el tratamiento por infecciones (26).

Existe una diversidad de compuestos antimicrobianos, entre ellos, las fluoroquinolonas, las cuales son antibióticos sintéticos con un espectro amplio de acción, que actúan al impedir la replicación y transcripción del ADN bacteriano. Debido a su alta eficacia, se usan ampliamente tanto en medicina humana como veterinaria. Sin embargo, una gran parte de estos fármacos no se metaboliza completamente en el organismo y más del 50% puede ser liberado en su forma activa al ambiente (27). Además, son difíciles de degradar por tratamientos biológicos, lo que eleva su presencia en los efluentes de las PTAR (28). Actualmente, existen cuatro generaciones de quinolonas: la primera generación es efectiva contra las bacterias Gram negativas, la segunda generación es efectiva contra Gram positivas, *Pseudomonas* sp., y cepas bacterianas atípicas; la tercera generación combate ampliamente frente a bacterias Gram-positivas (incluyendo *S. pneumoniae* tanto sensible como resistente a la penicilina) y una mayor eficacia contra patógenos atípicos; y la cuarta generación cubre todas las actividades los medicamentos de la tercera generación y la actividad extra anaeróbica (29,30). El norfloxacin, es una fluoroquinolona de segunda generación, utilizado principalmente para tratar infecciones del tracto urinario y respiratorio (31); es activo contra un amplio espectro de organismos Gram-positivos y negativos, por lo que inhibe la girasa de ADN y la topoisomerasa IV que son esenciales para la transcripción y la replicación del ADN bacteriano (32,33). Este fármaco se ha encontrado en diferentes efluentes y cuerpos de agua alrededor del mundo, variando su concentración desde ng/L a µ/L como se presenta en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Presencia de norfloxacin en agua residual y cuerpos de agua.

| País            | Efluente      | Concentración    | Referencia |
|-----------------|---------------|------------------|------------|
| Francia         | Río           | 163 ng/L         | (34)       |
| China           | Río           | 55.5 ng/L        | (35)       |
|                 | Agua residual | 775 ng/L         | (36)       |
| España          | Agua de mar   | 1380.74 ng/L     | (37)       |
| India           | Agua residual | 0.52 mg/L        | (38)       |
| República Checa | Agua residual | 1.33 µg/L        | (39)       |
| México          | Agua residual | 8.3 ng/L         | (40)       |
| Canadá          | Agua residual | 0.05-1.18 µg/L   | (41)       |
| Suiza           | Agua residual | 0.036–0.073 µg/L | (42)       |

### 1.1.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

Debido a la falta de tratamientos convencionales capaces de eliminar los CE, se han desarrollado tecnologías o procesos que ayuden en la remoción de este tipo de contaminantes en el ambiente. Entre ellos, los procesos avanzados de oxidación (PAO), que son considerados tecnologías efectivas para el tratamiento del agua contaminada, ya que permiten la degradación de la materia orgánica y diversos compuestos persistentes (43). Estos procesos se basan principalmente en la generación de especies altamente oxidantes como los radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ), los cuales son no selectivos, altamente reactivos ( $E^\circ$  2.8 V vs electrodo normal de hidrógeno, ENH), con altas tasas de reacción de  $10^8$  a  $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (44).

Existen diferentes procesos que generan estos radicales y se pueden clasificar en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos, como se muestran en la Tabla 2.

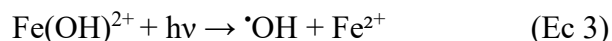
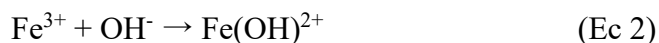
**Tabla 2.** Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.

| No fotoquímicos                   | Fotoquímicos                     |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| Ozono                             | $\text{O}_3/\text{UV}$           |
| $\text{H}_2\text{O}_2$            | $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ |
| $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | Foto-Fenton                      |

|                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| Fenton                   | Fotocatálisis heterogénea |
| Oxidación electroquímica | Foto-electro Fenton       |
| Electro-Fenton           | Fotólisis (UV)            |
| Plasma no térmico        |                           |
| Radiólisis               |                           |
| Oxidación en aire húmedo |                           |
| Ultrasonido              |                           |

#### 1.1.2.1. Proceso Fenton

En comparación con algunos PAO como el ultrasonido, oxidación con aire húmedo, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fotocátalisis heterogénea, entre otras; los procesos basados en la reacción de Fenton son una buena opción por las ventajas que presentan, tales como: tiempos de tratamiento relativamente cortos, bajo costo de los reactivos y relativa sencillez para generar el radical hidroxilo (4). El proceso Fenton es un proceso de oxidación donde se generan  $\cdot\text{OH}$  mediante la reacción de hierro (II) con peróxido de hidrógeno en condiciones ácidas (Ec. 1) (45). Sin embargo, la principal desventaja del proceso es que la condición óptima de reacción es a pH 3, ya que en medio neutro o básico, se forma el compuesto insoluble Fe(OH)<sub>3</sub> (46). Para incrementar la eficiencia del tratamiento, se utiliza una fuente de radiación UV, ocasionando un aumento en la producción de las especies oxidantes, debido a la fotoreducción de los iones Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> (Ec 2 y 3) y consecuentemente el aumento de la velocidad de oxidación, este proceso se conoce como foto-Fenton (47). Adicionalmente, la luz UV puede fotolizar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, generando así mayor cantidad de  $\cdot\text{OH}$  (Ec 4). Otra desventaja es que el uso de sales de hierro genera grandes volúmenes de lodos de hierro al final del tratamiento.

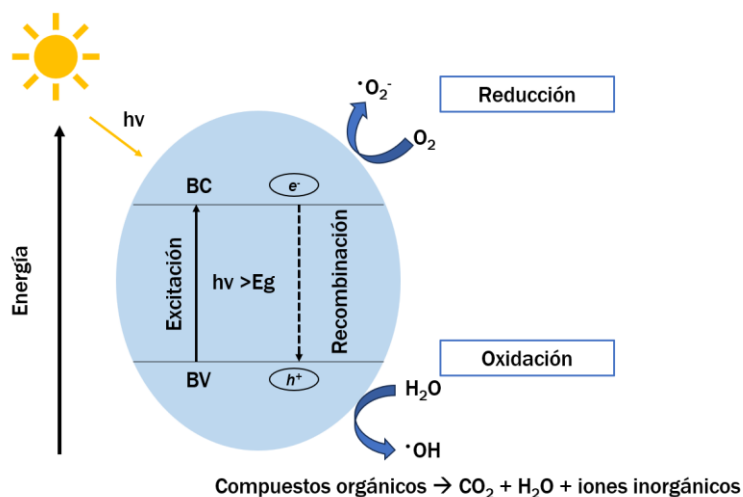


Para contrarrestar estas desventajas del proceso foto-Fenton convencional, se ha propuesto el proceso foto-Fenton heterogéneo. En este sistema se utilizan óxidos de hierro u otra fuente de hierro, los cuales pueden también ser soportados en sustratos como arcillas, semiconductores y otros materiales como grafeno, etc. (48,49) En algunos casos, el catalizador empleado presenta una elevada área superficial, por lo que el proceso de adsorción también puede contribuir en la interacción con los contaminantes, incrementando la eficiencia de eliminación (52).

#### **1.1.2.2. Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que consiste en la generación de radicales  $\cdot\text{OH}$  y otras especies reactivas que se forman en la superficie de un semiconductor, el cual es activado mediante una fuente de luz con energía superior o igual al ancho de banda prohibida del catalizador ( $E_g$ ). Al ser irradiado, los electrones ubicados en la banda de valencia, tras la excitación inducida por la absorción de la energía, migran hacia la banda de conducción dando lugar a la formación de los pares  $e^-/h^+$ . Estos portadores pueden participar en las reacciones óxido-reducción, los electrones pueden reducir el oxígeno disuelto para formar el radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), por otro lado, los huecos oxidan el agua del medio para formar los radicales hidroxilos  $\cdot\text{OH}$ . Las especies generadas pueden entonces reaccionar con el contaminante degradándolo hasta la formación de agua y dióxido de carbono, o transformándolo en compuestos de menor impacto ambiental como ácidos carboxílicos de cadena corta e iones inorgánicos (Figura 2). Sin embargo, también el par  $e^-/h^+$  puede recombinarse, es decir, el electrón puede volver a unirse con el hueco liberando energía principalmente en forma de calor, lo cual reduce la eficiencia del proceso fotocatalítico. Por otra parte, un semiconductor que contenga hierro puede aprovecharse además como fuente de Fe en la reacción de Fenton, lo cual puede favorecer una sinergia entre el proceso Fenton y la fotocatálisis heterogénea.





**Figura 2.** Esquema de la fotocatalisis heterogénea.

### 1.1.3. Semiconductores

Uno de los catalizadores más usados en fotocatalisis heterogénea es el  $TiO_2$  por sus propiedades ópticas y eléctricas, alta actividad fotocatalítica, alta estabilidad química, bajo costo, baja toxicidad y por ser amigable con el ambiente. Sin embargo, su principal desventaja es el requerimiento de luz UV para su activación (3.2 eV,  $\lambda$  activación = 388 nm) (50). Debido a esto, se han estudiado otros materiales que pueden ser activados con radiación de menor energía como la luz visible. Entre estos materiales se encuentran aquellos basados en bismuto como el oxibromuro de bismuto ( $BiOBr$ ) que posee destacadas propiedades como fotocatalizador, por ejemplo: un ancho de banda prohibida de aproximadamente 2.3~2.9 eV (menor que la del  $TiO_2$ , activándose en la región visible), alta estabilidad estructural y elevada actividad fotocatalítica (51). El  $BiOBr$  puede ser sintetizados por diversos métodos, tales como se presentan en la Tabla 3, obteniendo materiales con diferente morfología y características.

**Tabla 3.** *BiOBr sintetizado por diversos métodos y sus principales características.*

| Método de síntesis | Morfología               | Diámetro de partícula (nm) | Área superficial (m <sup>2</sup> /g) | Referencia |
|--------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------|------------|
| Coprecipitación    | Nanoplacas               | 25                         | 18                                   | (52)       |
| Sol-gel            | Nanoplatos               | 135-380                    | 15                                   | (53)       |
| Microondas         | Esferas tipo flor        | 1 a 5                      | 7-09                                 | (54)       |
| Hidrólisis         | Microesfera de nanohojas | 60                         | 1.38                                 | (55)       |
| Solvotermal        | Esferas tipo flor        | 1.5 µm                     | 17                                   | (55)       |
| Combustión         | Nanohojas                | 20                         | 22.38                                | (56)       |

Por otra parte, se ha reportado que la modificación de BiOBr con metales de transición, como el Fe, aumenta la actividad fotocatalítica mediante la separación de cargas, minimizando la recombinación y reduciendo el valor de  $E_g$ , lo que mejora su actividad bajo luz visible (57). Se ha demostrado que la incorporación de hierro en forma de óxidos, entre ellos, la hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), además de reducir la  $E_g$  de BiOBr, incrementa la actividad fotocatalítica bajo luz UV-Vis (58), mientras que la incorporación de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) tiene la ventaja adicional de poder recuperarse al aplicar un campo magnético (59). Debido a las ventajas que ofrecen estos materiales, es importante generar conocimiento de su aplicación en la degradación de CE mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo (54), ya que la mayoría de las investigaciones se han enfocado principalmente a la degradación de colorantes, como el azul de metileno (60), naranja de metilo (61) y rodamina B (62).

#### **1.1.4. Soportes de semiconductores**

Una estrategia adicional tanto en fotocatálisis heterogénea como en el tratamiento foto-Fenton heterogéneo, es el uso de materiales inorgánicos como soportes, tal es el caso de las arcillas naturales (perlita, vermiculita, diatomita, etc.) que pueden favorecer los procesos de adsorción e incluso la degradación de los contaminantes (63). Entre estos materiales, resalta la perlita expandida (PE), la cual es una arcilla de origen volcánico, compuesta principalmente por SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (> 80% en peso), entre otros óxidos. Esta arcilla es un

material utilizado para la inmovilización de fotocatalizadores, es de alta porosidad, bajo costo y es amigable con el ambiente que lo hace ideal como material soporte. Además, debido a su baja densidad, puede flotar en el medio de reacción y entonces facilita la reacción con el O<sub>2</sub> del ambiente, promoviendo la formación del radical <sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> y favoreciendo la degradación de los contaminantes (64–66). En la literatura se ha encontrado que, gracias a su flotabilidad, su recuperación puede ser más sencilla que el uso de catalizadores en suspensión (67).

### **1.1.5. Caracterización de los materiales**

Los fotocatalizadores sintetizados fueron caracterizados por las siguientes técnicas instrumentales para obtener información del material que se pueda relacionar a su actividad fotocatalítica:

#### **1.1.5.1. Difracción de rayos X (DRX)**

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es ampliamente utilizada en la investigación de materiales debido a su carácter analítico, versatilidad y naturaleza no destructiva. Permite identificar la estructura cristalina del material, proporcionando información clave sobre la orientación estructural, los planos cristalográficos y el tamaño de los cristalitas.

El DRX puede analizar una variedad de muestras, como polvos, sólidos, películas y líquidos. Los picos de difracción de rayos X se generan cuando un haz monocromático de rayos X (fuente más usada es la de Cu K $\alpha$ , Å = 1.5406) incide y se difracta en los planos cristalográficos del material a ángulos específicos. La posición de estos picos depende de la estructura cristalina y de la longitud de onda utilizada, mientras que su intensidad está determinada por la distribución de los átomos en la red cristalina, lo cual está directamente relacionado con el grado de cristalinidad de la muestra.

Durante la medición, la difracción en la fase cristalina del material es analizada por medio de un detector, mientras que el tubo que contiene la muestra se rota para variar el ángulo de difracción 2 $\theta$  (el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado). Esta técnica se fundamenta en la Ley de Bragg, que explica la interacción entre los planos atómicos o cristalinos y el haz de rayos X y se describe mediante la ecuación (Ec 5):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec 5})$$

Donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos cristalográficos y  $\theta$  se representa como el ángulo del haz de difracción.

Para determinar el tamaño del cristalito, se utiliza el principio de que una disminución en el tamaño del cristalito provoca un incremento en el ensanchamiento del pico de difracción. Este ensanchamiento indica que un cristalito pequeño no posee suficientes planos cristalinos viables para generar una difracción significativa de rayos X.

El tamaño del cristalito puede estimarse utilizando la ecuación de Scherrer (Ec 6), que relaciona el ancho del pico de difracción con el tamaño del cristalito:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Ec 6})$$

Donde  $D$  es el tamaño del cristalito,  $K$  es la constante de Scherrer de 0.9,  $\lambda$  representa la longitud de onda de rayos X,  $B$  es la anchura total de la media máxima del pico (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción (68–71).

#### **1.1.5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)/Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)**

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es un instrumento versátil para la caracterización de materiales. Esta técnica proporciona información sobre la topografía, morfología, composición, orientación de las partículas y composición general del material. Por lo tanto, permite identificar características como la forma, el tamaño, la textura, la rugosidad y la apariencia de la muestra.

El SEM utiliza un haz de electrones que impacta la superficie de la muestra para generar imágenes. Debido a que emplea una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, es posible obtener imágenes con una resolución significativamente mayor en comparación con un microscopio óptico convencional; esta resolución puede variar entre 0.5 y 5 nm. Las ampliaciones del equipo pueden alcanzar hasta 300,000X. Aunque el SEM proporciona principalmente información superficial de la muestra, es una técnica extremadamente útil para la caracterización de materiales (72–74).

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) es una técnica analítica que permite la cuantificación y caracterización elemental de los materiales, basada en la

información obtenida de los rayos X generados por la interacción entre un haz de electrones y los átomos de la muestra. Esta técnica funciona midiendo la energía y la intensidad de los rayos X emitidos cuando un electrón interno del átomo es expulsado al ser impactado por el haz de electrones. Este proceso crea una vacante en la capa electrónica, que es llenada por un electrón de una capa superior. Al hacerlo, se emite energía en forma de rayos X, cuya característica depende del elemento presente en la muestra. Debido a esto, una de las aplicaciones principales del EDX es el mapeo elemental, una técnica que permite visualizar y cuantificar la distribución de los elementos en una muestra. Dependiendo de la intensidad de las señales asociadas con cada elemento, se puede determinar su concentración relativa y su distribución espacial en la muestra (75–77).

#### **1.1.5.3. Espectroscopia de absorción atómica (EAA)**

La espectroscopia de absorción atómica (EAA) es un método sensible para la determinación cuantitativa de elementos metálicos en una muestra. La muestra se introduce en una llama, donde se nebuliza y se transforma en pequeñas gotas. Durante este proceso, los electrones en el estado basal son excitados a un estado de mayor energía al absorber radiación electromagnética característica para cada elemento. La cantidad de energía absorbida se compara con estándares certificados, permitiendo la cuantificación precisa de la concentración del elemento en la muestra.

La concentración del elemento está relacionada con la Ley de Beer, que describe la relación entre la absorción de luz y la concentración de una sustancia. Según esta ley, la cantidad de luz absorbida es directamente proporcional a la cantidad de átomos excitados generados desde su estado basal tras la nebulización en la llama (78,79). La Ley de Beer (Ec 7) se expresa matemáticamente como:

$$A = \varepsilon * c * l \quad (\text{Ec 7})$$

Donde  $A$  es la absorbancia,  $\varepsilon$  es el coeficiente de absortividad molar,  $c$  es la concentración determinada del elemento y  $l$  es el paso de luz.

#### **1.1.5.4. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS)**

La espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS) es una técnica óptica analítica que se basa en la medición de la luz dispersada por una muestra en un rango de

longitudes de onda. Es ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, especialmente para la determinación de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ). Este parámetro es crucial, ya que determina la región del espectro electromagnético que el material puede absorber y la energía necesaria para activarlo.

Cuando la luz incide sobre la superficie de la muestra, se dispersa en diferentes direcciones debido a factores como la rugosidad, porosidad, forma y tamaño de las partículas, lo que provoca la reflectancia difusa en el material. Para corregir este fenómeno y obtener mediciones precisas, se añade una esfera integradora al equipo.

Durante el análisis, se emplea radiación que abarca el espectro ultravioleta y visible (200-800 nm). Para interpretar los fenómenos de absorción y dispersión, se utiliza el modelo de Kubelka-Munk. Cuando se considera que una muestra tiene un espesor semi-infinito ( $L \rightarrow \infty$ ), la función se define en la Ec 8:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (\text{Ec } 8)$$

Donde  $R$  indica la reflectancia de luz incidente,  $K$  y  $S$  son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente.

El procedimiento común para calcular la  $E_g$  de un material consiste en utilizar el gráfico de Tauc. Esto se realiza mediante la extrapolación a cero en un gráfico de  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$ ,  $n$  puede ser  $\frac{1}{2}$  o  $2$  si la transición del semiconductor es directa o indirecta,  $E$  representa la energía en unidades de eV (80–82).

#### **1.1.5.5. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica empleada para la identificación de grupos funcionales mediante el análisis de las bandas vibracionales que presentan las moléculas en muestras orgánicas e inorgánicas. Esta técnica utiliza una fuente de radiación que emite en la región infrarroja, lo que provoca que las moléculas absorban energía y generen vibraciones moleculares características. Estas vibraciones permiten identificar los grupos funcionales presentes en la muestra.

Los equipos de FTIR emplean una fuente de luz que emite en la región media del infrarrojo, abarcando un rango entre  $4000$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Dentro de este espectro, existe una región

conocida como huella dactilar, que contiene vibraciones únicas de cada molécula, facilitando su identificación específica.

En comparación con un espectrómetro infrarrojo convencional, los equipos FTIR incorporan un procesador que utiliza la transformada de Fourier, una herramienta matemática que convierte la señal detectada en el dominio del tiempo a un espectro en función de la frecuencia, expresada en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (83–85). Esto permite una adquisición y procesamiento de datos más rápida y precisa, mejorando la resolución y sensibilidad de los análisis.

#### **1.1.5.6. Análisis textural. Fisisorción de $\text{N}_2$ (método BET y método BJH)**

El análisis del área superficial y la porosidad son parámetros fundamentales en la caracterización de materiales. La determinación de estos parámetros se realiza mediante el análisis de fisisorción de  $\text{N}_2$ , en el cual se mide la cantidad de gas adsorbido (volumen) en función de la presión relativa del gas. Este análisis genera resultados en forma de isothermas de adsorción-desorción, que reflejan los mecanismos de llenado de poros, la distribución del área superficial y el volumen de los poros.

A partir de las isothermas de adsorción, se determina el área superficial empleando el método BET (Brunauer, Emmet y Teller). Este cálculo se basa en la capacidad de la monocapa, es decir, el volumen de la primera capa completa de moléculas de gas adsorbidas en la superficie del material. El análisis se realiza a una temperatura de 77.35 K y una presión de 760 mm Hg, utilizando  $\text{N}_2$  como adsorbato.

Por otro lado, a partir de las isothermas de desorción, se determina el tamaño y volumen de poro utilizando el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda). Este método calcula el volumen a partir de la cantidad de  $\text{N}_2$  desorbido que queda en las capas superficiales del material tras el proceso de adsorción-desorción (86,87).

Estos parámetros proporcionan información clave sobre la estructura y las propiedades del material, lo que resulta esencial en diversas aplicaciones, como la catálisis, la adsorción de contaminantes y el diseño de materiales avanzados.

#### **1.1.5.7. Fotoluminiscencia (PL)**

La espectroscopia de fotoluminiscencia es una técnica de caracterización óptica no destructiva que se basa en la emisión de fotones por un material tras ser excitado por una fuente de radiación. Cuando la luz incide sobre el material, este absorbe la radiación, dando lugar al proceso de fotoexcitación. Durante este proceso, los electrones del material se excitan a un nivel de energía superior y al regresar a su estado basal, liberan la energía absorbida en forma de fotones. Esta emisión de energía, conocida como fotoluminiscencia, permite obtener información sobre las propiedades electrónicas y estructurales del material que se pueden relacionar con una menor tasa de recombinación del par  $e^-/h^+$  en semiconductores cuando la intensidad de la señal es menor (88).

#### **1.1.5.8. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico (TGA) es ampliamente usado para determinar la estabilidad térmica de los materiales. Consiste en monitorear el cambio de masa (pérdida o ganancia) de una muestra en función de la temperatura o tiempo, mientras se somete a un ambiente controlado. La pérdida o ganancia de peso de un material se debe a procesos físicos o químicos, en función de: la descomposición térmica, pérdida de solventes y desorción de gases.

El TGA produce una curva que muestra el porcentaje de masa de la muestra vs el efecto de la temperatura o tiempo. A partir de esta curva, se puede determinar: la estabilidad térmica del material, la presencia de compuestos volátiles, la temperatura de descomposición y el porcentaje de materiales orgánicos e inorgánicos (89,90).

#### **1.1.5.9. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización no destructiva ampliamente usada para el análisis de la composición elemental y los estados químicos de los materiales. Esta técnica mide la energía cinética emitida de una muestra al ser irradiada con rayos X. La energía de los electrones emitidos son características para cada elemento presente en la muestra dependiendo de sus energías de enlace, su ambiente químico y los estados de agregación. Puede llegar a analizar los elementos que se encuentren en la superficie del material a 1-10 nm de profundidad.



Para determinar la energía de enlace de un electrón, se utiliza la siguiente ecuación (Ec 9):

$$EE = h\nu - EC - \phi_{espec} \quad (\text{Ec } 9)$$

Donde  $EE$  es la energía cinética emitida,  $h\nu$  es la energía de los rayos X,  $EC$  es la energía cinética y  $\phi_{espec}$  es la función trabajo del espectrofotómetro (una constante).

En un gráfico de intensidad de los fotoelectrones vs la energía de enlace se puede identificar la composición elemental del material, además de los estados de oxidación de cada elemento presente en la muestra (91,92) .

## 1.2. Antecedentes

### Degradación de NOR en agua por procesos avanzados de oxidación

En 2020, Xincong y colaboradores (93) sintetizaron un fotocatalizador de BiOBr dopado con Cu mediante un método solvotermal para la degradación de NOR (10 mg/L) bajo luz visible. Las mejores condiciones se obtuvieron con 1.0 g/L de catalizador, pH de 5 y una carga del 3% del dopaje del Cu en el material; alcanzando la completa degradación de NOR bajo radiación de luz visible en 90 min.

En 2021, Ao y colaboradores (94) degradaron NOR (2 mg/L) utilizando ácido peracético acoplado con luz UV (UV/PAA) a diferentes valores de pH (5, 7 y 9). Se obtuvieron los siguientes resultados de degradación: a pH 5 (85.8 %), pH 7 (96.6 %) y pH 9 (97.2 %). Encontraron que a medida que se incrementa el pH, aumenta la eficiencia de degradación, lo que atribuyeron a una mayor concentración de los radicales  $\cdot\text{OH}$  y radicales orgánicos (radicales peroxilo  $\text{ROO}\cdot$ ) en comparación de pH 5.

En ese mismo año, Teeradech y colaboradores (95) sintetizaron un fotocatalizador con heterounión CdS/BiOBr mediante un método solvotermal en la degradación de NOR (10 mg/L) y CPX (10 mg/L) bajo irradiación de luz visible y luz solar. Las mejores condiciones se obtuvieron con 0.25 g/L de catalizador, pH 7 y una relación 1:3 CdS/BiOBr; alcanzando la completa degradación de NOR y CPX bajo radiación de luz visible y luz solar en 240 min.

### **Catalizadores preparados con diferentes fuentes de hierro**

En diversas investigaciones se han evaluado la actividad de BiOBr modificado con hierro para la degradación y mineralización de diversos contaminantes. En 2017, Guo y colaboradores (96) sintetizaron BiOBr/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3%) mediante un método de coprecipitación *in situ* para su evaluación en la degradación de norfloxacino (NOR) bajo irradiación de luz visible. Los mejores resultados se obtuvieron a pH 9, logrando 99.8% de degradación en 30 min, mayor que usando BiOBr (>80%), indicando que la incorporación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> favorece la degradación.

En 2021, López y colaboradores (54) sintetizaron el fotocatalizador BiOBr co-dopado con Fe (1% de Fe) y N (Fe-BiOBr-N) mediante método solvothermal asistido por microondas para su evaluación en la degradación de bisfenol A (BPA) bajo radiación visible. Las condiciones de reacción fueron a 5 mg/L de BPA, pH 6.5 y 0.5 g/L de catalizador, logrando una degradación completa y un 65% de mineralización en 240 min.

### **Degradación de CE por foto-Fenton heterogéneo**

En 2021, Hernández y colaboradores (97) evaluaron la degradación fotocatalítica del antibiótico cefuroxima (CFX) por foto-Fenton heterogéneo usando (1.0 %)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> como catalizador bajo radiación solar simulada. Los mejores resultados se obtuvieron a pH 3 y con una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5.3 mmol/L, con ello se logró la completa degradación de CFX y 73% de mineralización en 300 kJ/m<sup>2</sup> de energía acumulada. Sin embargo, los autores resaltan la elevada eficiencia del proceso también a pH 5 con 97% de degradación y 61% de mineralización.

En 2023, Delgado y colaboradores (98) demostraron que usando el catalizador Fe-BiOBr en presencia de luz solar es posible eliminar el acetaminofén (ACP) por foto-Fenton heterogéneo. Los mejores resultados se obtuvieron a pH 5 y con una concentración 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, usando 1% m/m de Fe-BiOBr, logrando 58% de mineralización y 100% de degradación en 30 min.

### **Catalizadores soportados en perlita expandida (PE)**

En 2017, Jiang y colaboradores (99) depositaron  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en PE mediante método hidrotermal para la degradación de rodamina B (RhB) y metronidazol (MET) en un sistema foto-Fenton heterogéneo. Las mejores condiciones de degradación con el material soportado se obtuvieron a pH de 2, 0.5 g/L de catalizador y 10 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bajo luz visible, alcanzando 97% de degradación de RhB y 84% de degradación de MET, ambos en 90 min. Mientras que el material en suspensión degradó 80 y 60 % de RhB y MET respectivamente.

En 2019, Ngaha y colaboradores (100) prepararon  $\text{TiO}_2/\text{EP}$  mediante calcinación para su evaluación en la degradación del insecticida tiametoxam asistida con luz UV. El mejor resultado se obtuvo a pH 4, logrando 90% de degradación en 180 min. Bajo las mismas condiciones, el catalizador en suspensión degradó el 95%. El material soportado obtuvo mejoras en las propiedades del catalizador, como un incremento en el área superficial (de 18.32 a 56  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) y simplificó su recuperación a través de flotación.

En 2022, Liu y colaboradores (101) prepararon un catalizador flotante de esquema Z depositado en perlita expandida (PE)  $\text{FeMo}_3\text{Ox}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{EP}$  mediante calcinación para la degradación de un grupo de tetraciclinas por foto-Fenton. La PE proporcionó flotabilidad a los catalizadores. Los mejores resultados se obtuvieron a pH 5, con una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  20 mM y luz visible, logrando degradar 98% de tetraciclina, 93.1% de oxitetraciclina y 97.1% de clorotetraciclina en 60 min.

### **1.3. Análisis de la literatura**

En la literatura se ha demostrado que las tecnologías emergentes como fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton se utilizan para la degradación eficiente de compuestos recalcitrantes en medio acuoso; sin embargo, el proceso foto-Fenton requiere pH ácido y genera lodos al final del tratamiento. Una alternativa es aplicar el tratamiento foto-Fenton heterogéneo, ya que permite superar estas desventajas usando óxidos de hierro como catalizador o una fuente de hierro soportada en otro material que pueden reutilizarse en tratamientos posteriores. Cuando se usa como fuente de hierro un semiconductor que contiene este metal, puede mejorar significativamente la adsorción y degradación de

contaminantes y promover un efecto sinérgico entre la reacción de Fenton y la fotocatalisis heterogénea. Otra alternativa es el uso de arcillas como soporte del catalizador; sin embargo, hay pocos estudios del uso de PE como soporte de fotocatalizadores. Según la literatura consultada, la inmovilización de un catalizador sobre un soporte de PE puede ofrecer varias ventajas. En algunos casos, se observa una mejora en la eficiencia de degradación de los contaminantes, lo que sugiere una optimización en la actividad catalítica. Además, este método facilita la recuperación del catalizador, reduciendo pérdidas y permitiendo su reutilización, lo que mejora la sostenibilidad del proceso. También puede modificar y mejorar las propiedades fisicoquímicas del catalizador, como su estabilidad y área superficial. Por último, la interacción entre la radiación y el material puede intensificarse, favoreciendo una mayor absorción de energía y potenciando la generación de especies reactivas responsables de la degradación de los contaminantes.

Además, se ha encontrado poca información sobre estudios que sintetizen BiOBr incorporado con óxidos de hierro, como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mediante el método de coprecipitación. En particular, existen pocas investigaciones que empleen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en comparación con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , lo que podría atribuirse a las diferencias en sus propiedades, especialmente su comportamiento magnético. Mientras que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presenta una mayor respuesta magnética, facilitando su recuperación y separación en aplicaciones fotocatalíticas,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  muestra una menor atracción magnética, lo que puede influir en su menor uso en estos estudios. Estas diferencias pueden ser clave para optimizar el desempeño del BiOBr modificado según su aplicación específica.

Si bien, se ha investigado la incorporación de óxidos de hierro y catalizadores como  $\text{TiO}_2$  soportados en perlita expandida, hay un limitado número de estudios sobre fotocatalizadores basados en bismuto soportados en esta arcilla. Además, la mayoría de las síntesis de catalizadores soportados en perlita se realizan mediante métodos hidrotermal y de calcinación, que pueden ser costosos, requerir mayor tiempo y manejo de sustancias. Debido a esto, se propone utilizar el método de coprecipitación para preparar el catalizador, lo que podría ahorrar tiempo y costos en la síntesis de estos catalizadores.

Además, es importante destacar que la mayoría de los estudios anteriores se han centrado en la degradación de colorantes, mientras que se ha prestado menor atención a los contaminantes

emergentes. Tampoco, se han encontrado reportes específicos que analicen la degradación de NOR a través del proceso foto-Fenton heterogéneo utilizando materiales de BiOBr incorporados con una fuente de hierro. Por lo tanto, la presente propuesta se enfoca en utilizar EP como soporte de BiOBr modificado con hierro para la degradación de CE, específicamente NOR, lo que podría mejorar la eficiencia del proceso foto-Fenton al aprovechar la alta actividad fotocatalítica del BiOBr y la capacidad del hierro para generar mayores especies reactivas de oxígeno.

#### **1.4. Hipótesis**

Se mineraliza  $\geq 50$  % de NOR en medio acuoso mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo utilizando el catalizador BiOBr-FexOy soportado en perlita expandida.

#### **1.5. Objetivo general**

Mineralizar y reducir la toxicidad de NOR en medio acuoso por foto-Fenton heterogéneo usando BiOBr-FexOy soportado en perlita expandida.

##### **1.5.1. Objetivos específicos**

1. Sintetizar y caracterizar los catalizadores BiOBr-FexOy 0.5% m/m ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mediante el método de coprecipitación.
2. Implementar el método cromatográfico (HPLC) para la determinación de norfloxacin.
3. Comparar la actividad de BiOBr-Fe, BiOBr- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y BiOBr- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en suspensión por fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton heterogéneo en la degradación de NOR bajo radiación solar simulada.
4. Depositar el BiOBr-FexOy con mejores propiedades sobre la perlita expandida y caracterizar el compuesto obtenido.
5. Degradar y mineralizar NOR con el compuesto bajo radiación solar simulada, evaluando diferentes condiciones de reacción (pH, cantidad de catalizador y concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

6. Realizar las pruebas control como fotólisis, adsorción con el composito y la arcilla sin modificar, Fenton en oscuridad y fotocátalisis heterogénea bajo las mejores condiciones de reacción.
7. Determinar la estabilidad del catalizador soportado a partir de la lixiviación de Fe en el efluente final y su reutilización bajo las mejores condiciones de reacción.
8. Evaluar la contribución de las especies reactivas generadas con el catalizador de mayor actividad utilizando una serie de secuestrantes en el medio de reacción.
9. Evaluar la toxicidad del efluente con relación a *Vibrio fischeri* durante el tratamiento foto-Fenton heterogéneo bajo las mejores condiciones de reacción.

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA

#### 2.1. Reactivos

En la Tabla 4 se describen los reactivos utilizados durante el desarrollo del proyecto de estudio. Todos los reactivos fueron de grado reactivo o estándares de referencia.

**Tabla 4.** *Lista de reactivos utilizados.*

| Reactivos (pureza)                            | Fórmula química                                               | Marca                      |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Agua bidestilada                              | H <sub>2</sub> O                                              | Laboratorios Monterrey S.A |
| Nitrato de bismuto (III) pentahidratado (98%) | Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •5H <sub>2</sub> O          | Sigma-Aldrich              |
| Nitrato de hierro (III) nonahidratado (99%)   | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O          | Sigma-Aldrich              |
| Alfa hematita (99%)                           | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | Sigma-Aldrich              |
| Magnetita (97%)                               | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                | Sigma-Aldrich              |
| Bromuro de potasio (99%)                      | KBr                                                           | Sigma-Aldrich              |
| Acetato de sodio (99%)                        | CH <sub>3</sub> COONa                                         | Sigma-Aldrich              |
| Etanol (99%)                                  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O                               | CTR                        |
| Fosfato diácido de potasio (98%)              | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                               | Sigma-Aldrich              |
| Acetonitrilo                                  | CH <sub>3</sub> CN                                            | Tedia                      |
| Norfloxacino (98%)                            | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> | Sigma-Aldrich              |
| Perlita expandida                             | SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | BVIOZ                      |

#### 2.2. Materiales y equipos

En la Tabla 5 se enlistan los materiales y equipos utilizados en la realización del proyecto de investigación.

**Tabla 5.** *Lista de materiales y equipos.*

| <b>Materiales y/o equipos</b>                         | <b>Marca</b>         | <b>Modelo</b>                           |
|-------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------|
| Baño de ultrasonido                                   | Fisher Scientific    | FS30                                    |
| Balanza analítica                                     | Ohaus®               | PA224C                                  |
| Plancha de calentamiento y agitación                  | Fisher Scientific    | Isotemp                                 |
| Mufla                                                 | Barnstead Thermolyne | 47900                                   |
| Centrífuga                                            | Thermo Scientific    | Sorvall ST 16                           |
| Estufa aireada                                        | Quality Lab Inc.     | 30 GC Lab<br>Oven                       |
| Simulador solar                                       | Atlas                | Sunset XLS+                             |
| Cromatógrafo de líquidos de alta<br>resolución (HPLC) | Young Lin            | YL 9100                                 |
| Columna de fase reversa                               | Phenomenex           | Hyperclone 5<br>µm ODS, 250<br>x 4.6 µm |
| Espectrofotómetro UV-Vis                              | Varian               | Cary 50                                 |
| Potenciómetro                                         | Thermo Scientific    | Orion Star<br>A111                      |
| Electrodo para pH                                     | Thermo Scientific    | 9157BNMD                                |
| Filtros                                               | Whatman              | 110 nm                                  |
| Material de vidrio                                    | Pyrex/KIMAX          | NA                                      |
| Analizador de carbono orgánico total<br>(COT)         | Shimadzu             | TOC-VCSH                                |
| Bomba de vacío                                        | Fisher Technical     | High vacuum<br>pump lav 3               |



|                                                |               |                        |
|------------------------------------------------|---------------|------------------------|
| Espectrofotómetro de absorción atómica         | Varian        | SpectrAA 220FS         |
| Luminómetro                                    | Modern Water  | Delta-TOX II           |
| Difractómetro de rayos X                       | Bruker        | D2 Phaser              |
| Microscopio electrónico de barrido             | JEOL/JSM      | 6701F                  |
| Microscopio electrónico de transmisión         | Thermo Fisher | Talos F200X            |
| Espectrofotómetro de fotoelectrones de rayos X | Kratos        | Axis Ultra DLD         |
| Espectrofluorómetro                            | Perkin Elmer  | LS-50B                 |
| Análisis textural                              | Micromeritics | TriStar II (3020/Plus) |

## 2.3. Síntesis de los fotocatalizadores

### 2.3.1. Síntesis de BiOBr-FexOy

Se sintetizaron los materiales mediante el método de coprecipitación usando los precursores  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{KBr}$  como fuente de Bi, O y Br, además, se utilizó  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como fuente de hierro (28).

Para obtener 1 g de material, en un vaso (A) se disolvieron 1.590 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y se agregó la cantidad adecuada de hierro para obtener 0.5% m/m de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en 140 mL de agua bidestilada. En otro vaso (B) se disolvieron 0.3903 g de  $\text{KBr}$  y 0.4034 g de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  en 30 mL de agua bidestilada. La solución A se colocó en ultrasonido 5 min, se agregaron 8.3 mL de ácido acético y se mantuvo en ultrasonido por 25 min. Posteriormente, se añadió la solución B a la solución A poco a poco y se mantuvo en agitación magnética durante 2 h a 600 rpm. Transcurrido el tiempo, se dejó reposar una hora. El sólido obtenido se colectó y lavó con agua destilada y etanol puro (3 veces cada uno). Posteriormente se secó a 80 °C por 6 h en una estufa. De la misma forma, se sintetizó el BiOBr como material de referencia sin añadir la fuente de hierro. Dado que el Fe no se

encontró superficialmente en el catalizador durante la caracterización, se añadió EDTA como agente estructurante para favorecer la exposición del metal, por lo que otra serie de materiales fue preparada siguiendo el mismo procedimiento y agregando EDTA, ya que se han observado mejoras en las propiedades fisicoquímicas (102,103). En este caso las cantidades fueron 2.910 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.701 g de EDTA, 0.430 g de KBr, y 0.411 g de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

### **2.3.2. Tratamiento de la PE en medio ácido y básico**

Con la finalidad de eliminar impurezas y facilitar la deposición del catalizador sobre la superficie de la PE, se realizaron 3 tratamientos diferentes, dos ácidos y uno básico (101,104,105). Primero se tamizó la perlita para obtener tamaños de partícula mayores a 2 mm. En cada tratamiento se tomaron 10 g de la perlita y se agregaron 200 mL de  $\text{HCl}$  0.1 M,  $\text{HNO}_3$  0.1 M o  $\text{NaOH}$  0.1 M, dejando reposar por 30 min. Pasado este tiempo, se seleccionaron las partículas flotables y se descartaron las que quedaban al final del vaso. Después se filtró y se realizaron lavados de la PE con agua desionizada hasta lograr un pH neutro en el decantado. Finalmente, el sólido se secó en una estufa a 80 °C por 24 h.

### **2.3.3. Deposito del catalizador en la perlita expandida**

Una vez obtenidos los resultados de caracterización con los catalizadores en polvo, se seleccionó el  $\text{BiOBr-FexOy}$  con las mejores propiedades para ser depositado sobre la PE previamente tratada, en este caso  $\text{BiOBr-Fe}_2\text{O}_3\text{-EDTA}$  (BiFe-E). Para realizar el depósito del catalizador sobre la PE previamente tratada, se dispersaron 0.5 g del catalizador sintetizado en 18 mL de etanol, posteriormente se ajustó el pH a 3.5 con  $\text{HNO}_3$  0.1 M y la suspensión se sonicó durante 10 min. Después, se le añadió 1.0 g de PE tratada y se mantuvo en ultrasonido 30 min. Terminado el tiempo, a 200 rpm durante 30 min y después se filtró. El composito se secó en una estufa de calentamiento a 80 °C durante 12 h. Por último, se calcinó la muestra a 450 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/min (106).

## **2.4. Caracterización de los materiales**

La fase cristalina de los materiales sintetizados se identificó a partir de los difractogramas obtenidos. Se utilizó una fuente de radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406$ ) en un rango de  $2\theta$  de 4

a 86° con una velocidad de barrido de 0.02 °/s. El tamaño de cristalito se calculó utilizando la Ec. 6 descrita en la sección 1.1.5.1.

La morfología y composición elemental de los materiales se determinó a partir de las imágenes SEM-EDS utilizando un microscopio. Estas imágenes fueron tomadas a 5,000X y 20,000X con un voltaje de aceleración de 3.0 kV. Además, se tomaron las imágenes a partir del TEM utilizando un microscopio con un voltaje de aceleración de 200 kV.

Por otra parte, la cantidad total de hierro incorporado en los catalizadores sintetizados se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA). Previo al análisis, las muestras se digirieron en medio ácido de acuerdo con el método 3052 de la EPA (1). Para ello, se colocaron 0.02 g del catalizador en un tubo de Teflón Xpress de 75 mL, junto con una mezcla ácida de HNO<sub>3</sub>:HCl en un volumen de 5 mL y en una proporción de 4:1. Inicialmente, se realizó una predigestión durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras se sometieron a digestión utilizando un microondas. Las condiciones de digestión incluyeron una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 180 °C, la cual se mantuvo durante 20 min. Después, la disolución obtenida se transfirió a un tubo para centrifuga tipo Falcon y se diluyó con 15 mL de agua bidestilada. Finalmente, se procedió al análisis cuantitativo. El equipo empleado fue un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA), se utilizó una lámpara de cátodo hueco específica para Fe, con una llama de aire como gas oxidante y acetileno como gas combustible, con flujos de 14 L/min y 1.5 L/min, respectivamente. El rango de concentración de los estándares para la curva de calibración de Fe fue de 1 a 10 mg/L.

Para calcular el ancho de banda prohibida (Eg) de los materiales se analizaron en un espectrofotómetro con esfera de integración, los barridos se realizaron en un rango de 200 a 800 nm utilizando BaSO<sub>4</sub> como referencia y los valores de Eg se calcularon con la función de Kubelka Munk. Además, se obtuvieron los espectros de infrarrojos con la finalidad de identificar los principales grupos funcionales de los fotocatalizadores sintetizados, PE y compositos, para ello se utilizó un espectrómetro FT-IR equipado con una celda de reflectancia difusa, promediando 45 escaneos entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup> con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. Para el análisis, se preparó una mezcla de 0.5 mg de muestra y 95 mg de KBr.

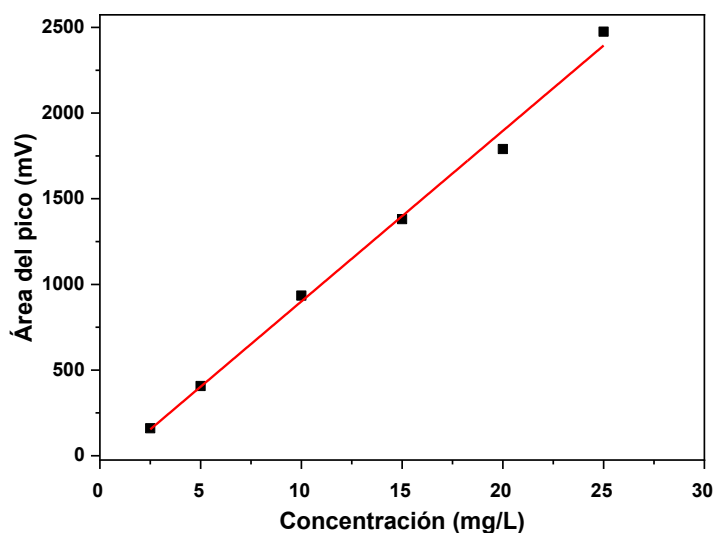
El área superficial de los materiales (BiOBr-FexOy) se determinó con una temperatura de desgasificación de 150 °C durante 90 min. Para los materiales modificados y soportados se utilizó una temperatura de desgasificación de 110 °C durante 12 h. A partir del análisis de sus isothermas de adsorción-desorción y se estimó el área superficial específica mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Además, la distribución del tamaño y volumen de poro en cada material se evaluó utilizando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Para comparar la tasa de recombinación de los portadores de carga fotoinducidos se realizó el análisis de fotoluminiscencia de los materiales en estado sólido, utilizando una longitud de excitación de 235 nm y registrando el espectro de emisión en el rango de 250 a 700 nm. Finalmente, la composición elemental y los estados de oxidación de los elementos en los catalizadores se determinaron utilizando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X con una fuente de radiación monocromática de Al-K $\alpha$  (1486.6 eV) y una profundidad de análisis menor de 10 nm.

Para estudiar la estabilidad térmica de BiOBr y determinar la temperatura de calcinación para preparar el composito, se utilizó un analizador térmico a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un intervalo de temperatura de 30 a 700 °C y en una atmósfera controlada de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

## **2.5. Pruebas de degradación**

Previo a la deposición del catalizador en perlita expandida, se realizaron pruebas preliminares por fotocatalisis heterogénea y por foto-Fenton heterogéneo con los materiales en suspensión BiOBr-FexOy (BiOBr-Fe, BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y BiOBr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). La metodología que se siguió fue la siguiente: se dispersó el catalizador (0.5 g/L) en 200 mL de NOR de 20 mg/L a pH inicial de 3 y se mantuvo en agitación durante 30 min en oscuridad para favorecer la etapa de adsorción-desorción del contaminante y catalizador. Posteriormente se colocó el reactor en el simulador solar irradiando con una intensidad de 30 W/m<sup>2</sup> utilizando una lámpara de Xe con un rango de emisión de 200 a 700 nm. Durante el experimento se tomaron alícuotas de 2 mL en intervalos de 10 min durante la primera hora y en la segunda cada 15 min. En las pruebas de degradación por foto-Fenton heterogéneo se siguió la misma metodología, pero se añadieron 40 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en una disolución de 20 mg/L NOR a pH 3.

La cuantificación de NOR se realizó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en fase reversa. Se utilizó el cromatógrafo de líquidos (HPLC System, Young Lin YL900) usando una columna C18 (Phenomenex Hyperclone ODS (250 mm x 4.6 mm, 5  $\mu$ m). La fase móvil fue una mezcla de acetonitrilo/buffer de fosfatos 30 mM pH 3 (60:40) con un caudal de 1 mL/min. El volumen de inyección fue de 20  $\mu$ L. La medición se realizó a una longitud de onda de 275 nm que se identificó como la longitud de máxima absorción mediante un espectrofotómetro UV-Vis (Varian Cary 50). El espectro de absorción, el cromatograma y los parámetros analíticos se muestran en el Anexo I. La curva de calibración se preparó en un rango de trabajo de 2-25 mg/L (Figura 3), cada estándar y muestra se filtró con filtros de celulosa reconstituida (RC) de 45  $\mu$ m previo a su inyección.



**Figura 3.** Curva de calibración de norfloxacin de 2-25 mg/L.

A partir de estas pruebas de degradación y los resultados de caracterización, se seleccionó y se soportó el material con mejores características sobre la PE y se llevó a cabo un diseño experimental.

## 2.6. Diseño experimental

Para determinar las mejores condiciones para la degradación de NOR (20 mg/L) usando el material soportado sobre la PE (BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-E-PE), se llevó a cabo un diseño de experimentos Box-Behnken (4 réplicas del punto central y un total de 17 experimentos). En la tabla 6 se muestra la serie de experimentos realizados. Se evaluaron las siguientes variables: cantidad de composito (1.0, 1.5 y 2.0 g/L BiFe -PE), pH inicial de la solución (3, 5 y 7) y cantidad de peróxido de hidrógeno (20, 40 y 60 mmol/L). La variable de respuesta fue la velocidad de degradación, expresada como constante aparente ( $K_{ap}$ ). Los análisis estadísticos de los resultados del diseño experimental se llevaron a cabo mediante el Software Design Expert 13 (ANOVA, gráficos de contorno, superficie, residuales y optimización).

**Tabla 6.** *Diseño de experimentos Box-Behnken.*

| N. experimento | Catalizador (g/L) | pH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/L) |
|----------------|-------------------|----|----------------------------------------|
| 1              | 1.0               | 3  | 40                                     |
| 2              | 2.0               | 3  | 40                                     |
| 3              | 1.0               | 7  | 40                                     |
| 4              | 2.0               | 7  | 40                                     |
| 5              | 1.0               | 5  | 20                                     |
| 6              | 2.0               | 5  | 20                                     |
| 7              | 1.0               | 5  | 60                                     |
| 8              | 2.0               | 5  | 60                                     |
| 9              | 1.5               | 3  | 20                                     |
| 10             | 1.5               | 7  | 20                                     |
| 11             | 1.5               | 3  | 60                                     |
| 12             | 1.5               | 7  | 60                                     |
| 13             | 1.5               | 5  | 40                                     |
| 14             | 1.5               | 5  | 40                                     |
| 15             | 1.5               | 5  | 40                                     |
| 16             | 1.5               | 5  | 40                                     |
| 17             | 1.5               | 5  | 40                                     |

## 2.7. Pruebas control

Para evaluar la contribución individual de los diferentes procesos (adsorción, fotólisis, fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton heterogéneo) para la eliminación del NOR, se llevaron a cabo una serie de experimentos bajo las mejores condiciones de reacción establecidas en el análisis del diseño experimental. Las pruebas control están descritas en la Tabla 7.

**Tabla 7.** *Pruebas de degradación con los diferentes tratamientos bajo las mejores condiciones de reacción.*

| Pruebas control                         | Material                                 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|
| En presencia de luz                     |                                          |                               |
| Fotólisis                               | ---                                      | ---                           |
| Fotólisis/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | ---                                      | Sí                            |
| Fotocátalisis heterogénea               | BiOBr/PE                                 | No                            |
|                                         | BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PE |                               |
| En ausencia de luz                      |                                          |                               |
| Adsorción                               | PE                                       | No                            |
|                                         | BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PE |                               |
| Fenton heterogéneo                      | BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PE | Sí                            |

## 2.8. Pruebas complementarias

### **Estabilidad y reutilización del catalizador.**

La estabilidad y reutilización del composito se evaluó bajo las mejores condiciones de reacción establecidas en el diseño experimental. Se llevaron a cabo 3 ciclos consecutivos de degradación, al final de cada ciclo el catalizador se recuperó por flotación, se lavó con agua y se secó a 80 °C por 12 h para su uso posterior. Asimismo, se evaluó el grado de lixiviación de Fe mediante espectrofotometría de absorción atómica, las mediciones se realizaron a los efluentes al final de cada ciclo. Posteriormente se realizaron los análisis de DRX y FTIR como comparativo del fotocatalizador antes y al final de las pruebas de reutilización.

### **Contribución de las especies reactivas.**

Con la finalidad de determinar la contribución de las especies reactivas involucradas en la degradación del NOR, se evaluaron diferentes agentes secuestrantes bajo las mismas condiciones descritas en la sección 2.5. En distintas pruebas, se añadió a la reacción ter-

butanol (TB), benzoquinona (BQ) y ácido fórmico (AF) como secuestrantes para las especies  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  y  $h^+$  (foto huecos) respectivamente en una relación molar 1:100 contaminantes/agente secuestrante.

#### **Evaluación de la toxicidad del efluente.**

La evaluación de la toxicidad del efluente se estimó al inicio y al final del tratamiento por foto-Fenton heterogéneo bajo las mejores condiciones de reacción establecidas en el diseño de experimentos. Se utilizó como biomodelo a la bacteria marina *Vibrio fischeri* (kit DeltaTox II, Modern Water). Los análisis se realizaron acorde al protocolo establecido por el fabricante, el cual se describe a continuación: la bacteria liofilizada se reconstituyó con 150  $\mu\text{L}$  de una solución de NaCl (2% m/v) y se registró su bioluminiscencia en el luminómetro. Por otro lado, se ajustó la presión osmótica de las muestras a analizar (1 mL) mediante la adición de 100  $\mu\text{L}$  de una solución de NaCl (20% m/v). Luego, 500  $\mu\text{L}$  de la bacteria reconstituida se adicionaron a 1000  $\mu\text{L}$  de las muestras, y finalmente, se midió el porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia después de 10 min de exposición.

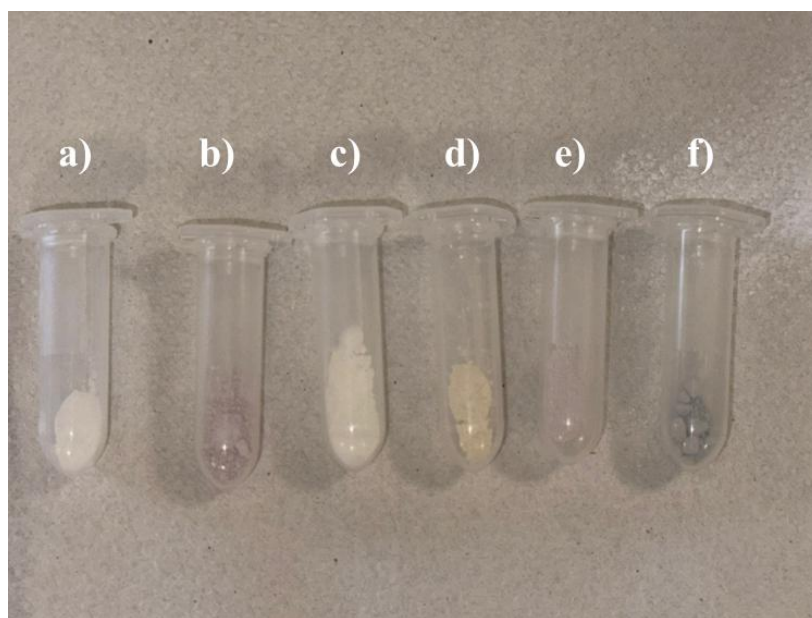


## CAPÍTULO III

### Resultados

#### Materiales obtenidos

Se obtuvieron materiales en polvo como se muestran en la Figura 4. El color de los compuestos varió según la fuente de hierro utilizada: el BiOBr presentó un tono blanco, el BiOBr-Fe, un color amarillo claro; el BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un rosa pálido; el BiOBr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> un tono gris; el Bi-E presentó un tono blanco y el BiFe-E presentó un color púrpura.



**Figura 4.** Materiales obtenidos por el método de coprecipitación, a) Bi-E, b) BiFe-E, c) BiOBr, d) BiOBr-Fe, e) BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, f) BiOBr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

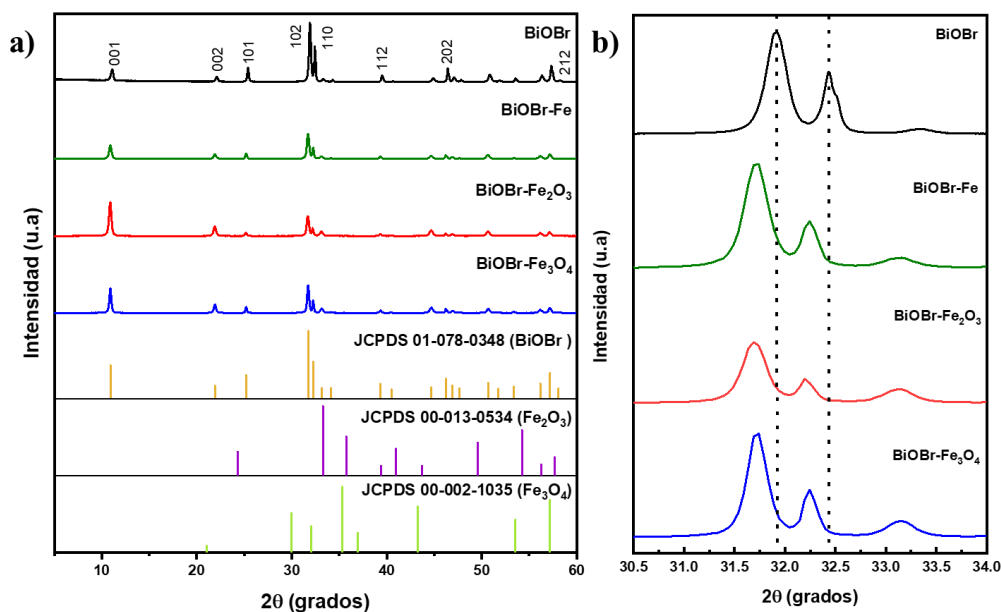
A continuación, se describen con mayor profundidad los resultados de caracterización de las diferentes técnicas de caracterización aplicadas a los distintos materiales preparados. Para distinguir los materiales sintetizados con EDTA, se representarán con la letra E y los soportados en perlita expandida, se agrega PE a la nomenclatura.

## Caracterización de los materiales sintetizados

### 3.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

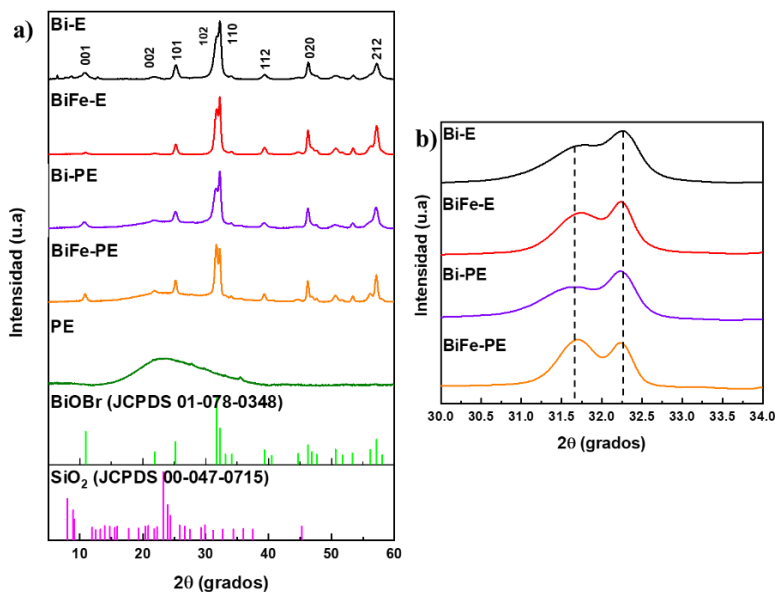
Como se aprecia en los difractogramas de los materiales mostrados en la Figura 5, todos los fotocatalizadores preparados presentaron el patrón característico de la fase cristalina tetragonal de BiOBr, lo cual pudo ser comprobado mediante la ficha cristalográfica JCPDS 01-078-0348. Por otro lado, en los difractogramas de los materiales modificados con hierro, no se observaron señales correspondientes a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , lo cual se atribuye a su bajo contenido de incorporación teórica (0.5 % m/m).

Para analizar a detalle algún cambio en los patrones de difracción ocasionado por la incorporación de hierro en BiOBr, se examinaron los difractogramas en el rango de 30.5-34.0°. Se observó un desplazamiento hacia menores valores de  $2\theta$  en los picos correspondientes a los fotocatalizadores que contienen hierro, en comparación con el BiOBr sin modificar. Este desplazamiento hacia la izquierda indica un aumento en la distancia interplanar, lo cual puede atribuirse a tensiones internas en la red cristalina, defectos estructurales o una expansión del parámetro de celda ocasionada por la incorporación de  $\text{Fe}^{3+}$  o de los óxidos de hierro como lo mencionan otros autores (98,107).



**Figura 5.** Difractogramas de BiOBr y BiOBr-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, b) inspección en el rango de 30.5-34.0 grados  $2\theta$ .

Como se mencionó en la metodología, también se sintetizaron BiOBr-E y BiFe-E con EDTA y los soportados en PE. En la Figura 6 se muestran los difractogramas de los fotocatalizadores, donde se observa también el patrón característico de la fase tetragonal del BiOBr (JCPDS 01-078-0348). Adicionalmente, se detecta una disminución en la intensidad del plano (001) y un aumento en los demás planos cristalinos (102) y (110) tras la incorporación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y la adición con EDTA. Para determinar si la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  modifica significativamente los planos (102) y (110) del BiOBr, se examinó el rango de  $30.5^\circ$  a  $34.0^\circ$  en  $2\theta$ , donde se observaron cambios en las intensidades de estos planos modificando el tamaño de cristalito (Tabla 8). Cabe resaltar que en estos materiales no se observan desplazamientos de los planos en comparación de los materiales sin EDTA, sugiriendo que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se incorpora superficialmente ya que no distorsiona la red cristalina de BiOBr. Por otra parte, en los materiales soportados en perlita expandida (Bi-PE y BiFe-PE), se aprecia la superposición de las señales del BiOBr en la región donde se aprecia la banda ancha de la fase amorfa del  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 00-047-0715) registrada entre  $15^\circ$  y  $35^\circ$  en  $2\theta$ . Esta observación está en concordancia con estudios previos donde también usan PE como soporte (105,108). La superposición de las señales y la disminución en la intensidad del pico de difracción de los planos de  $\text{SiO}_2$  indican una interacción entre el fotocatalizador y la PE.



**Figura 6.** a) Difractogramas de PE y de los materiales sintetizados con EDTA en polvo y soportados, b) inspección en el rango de  $30.5$ - $34.0$  grados  $2\theta$  de los difractogramas.

Se calculó el tamaño de cristalito promedio de cada material utilizando la ecuación de Scherrer, tomando como referencia los planos (001), (101), (102), (110), (202) y (212) de BiOBr y los resultados se muestran en la Tabla 8. Los materiales sin EDTA presentaron una disminución en el tamaño del cristalito al incorporar la fuente de hierro al material, con respecto al BiOBr, este comportamiento es similar a lo observado por López-Velázquez y colaboradores quienes reportan una disminución del tamaño de cristalito del BiOBr al modificarlo con Fe (de 12.93 nm a 7.78 nm) cuando se prepara por método solvotermal asistido por microondas (54). Esta disminución del tamaño puede atribuirse a una sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  por la diferencia de radios iónicos ( $\text{Bi}^{3+} = 1.20 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{3+} = 0.64 \text{ \AA}$ ) distorsionando la estructura cristalina del BiOBr (54) que dificulta el crecimiento de los cristales y causando el desplazamiento del plano cristalino (102) y (110).

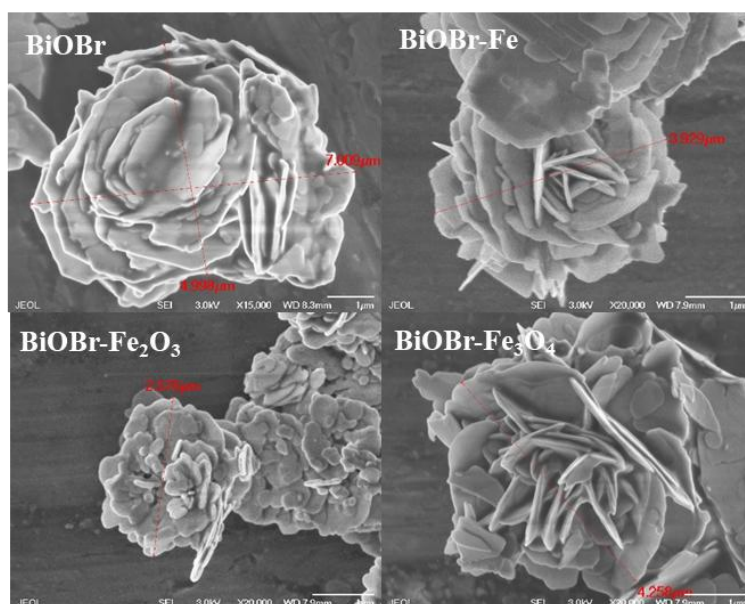
Como se puede apreciar en la Tabla 8, al sintetizar los materiales con EDTA, el tamaño del cristalito es menor (11.47 y 15.30 nm para Bi-E y BiFe-E, respectivamente) en comparación con los materiales en su ausencia (39.29 y 32.28 nm para BiOBr y BiOBr- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente). Esta reducción en el tamaño del cristalito puede deberse a una lenta formación del cristal ocasionado por el agente estructurante, este fenómeno también ha sido reportado en otros estudios (115–117), mientras que la adición del óxido de hierro favorece su crecimiento. Por otro lado, se observa un ligero aumento del tamaño del cristalito en los materiales soportados (13 nm y 20 nm para el Bi-PE y BiFe-PE, respectivamente), que puede ser ocasionado por el tratamiento térmico mediante calcinación.

**Tabla 8.** *Tamaño del cristalito promedio de los materiales sintetizados.*

| Muestra                        | Tamaño del cristalito promedio (nm) |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| BiOBr                          | 39.29                               |
| BiOBr-Fe                       | 32.28                               |
| BiOBr- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 34.86                               |
| BiOBr- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 38.57                               |
| Bi-E                           | 11.47                               |
| BiFe-E                         | 15.30                               |
| Bi-PE                          | 13.00                               |
| BiFe-PE                        | 20.00                               |

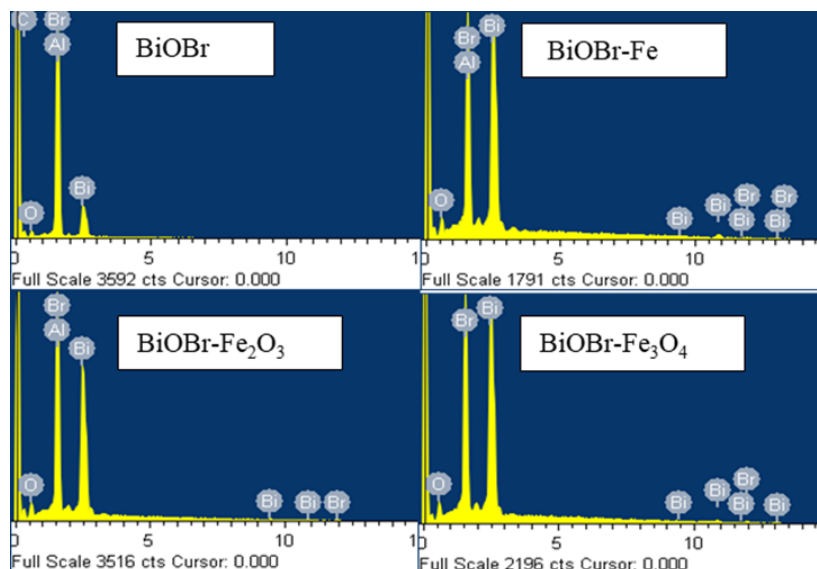
### 3.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido SEM / Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX)

En la Figura 7 se muestran las imágenes SEM de los materiales en polvo, los cuales presentan estructuras similares entre sí, constituidas por partículas ensambladas por nanoplacas con forma de pétalos, dando lugar a una estructura semiabierta tipo flor. Cabe mencionar que este tipo de estructura ya ha sido reportado del BiOBr sintetizado mediante el método de coprecipitación (109). Tampoco se observaron indicios de la presencia de los óxidos de hierro en la superficie de los materiales como se ha reportado en otros trabajos (59,110). El tamaño de las partículas osciló en el rango de 2.58 a 5.00  $\mu\text{m}$ , como se resume más adelante en la Tabla 9.



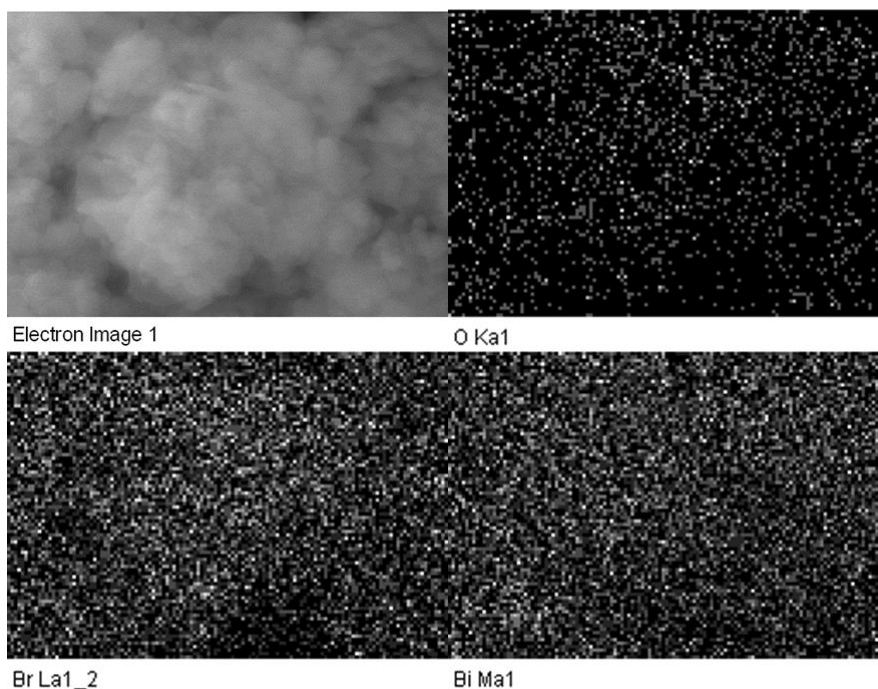
**Figura 7.** Imágenes SEM (20,000X) de los fotocatalizadores sintetizados por el método de coprecipitación.

Paralelamente, se realizó el análisis de EDS para determinar la composición elemental de los materiales. Como se muestra en la Figura 8, únicamente se observan las señales de Bi, O y Br en cada uno de los materiales y no se detectó ninguna señal que indique la presencia de Fe. Esto se atribuye a la baja proporción de este metal (0.5 % m/m) en los materiales modificados y a la posibilidad de que el Fe no esté disponible en la superficie del material, sino entre las hojas de BiOBr.



**Figura 8.** Espectros EDS de BiOBr y los materiales BiOBr-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Adicionalmente, se realizó el mapeo elemental de los materiales. En la Figura 9, se muestra únicamente el mapeo de BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observando una distribución homogénea del Bi, Br y O, elementos bases de la estructura; sin embargo, no se detectó el Fe, esto concuerda con lo discutido anteriormente en los espectros EDS de BiOBr-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, donde el hierro puede estar entre las hojas de BiOBr y no en la superficie.



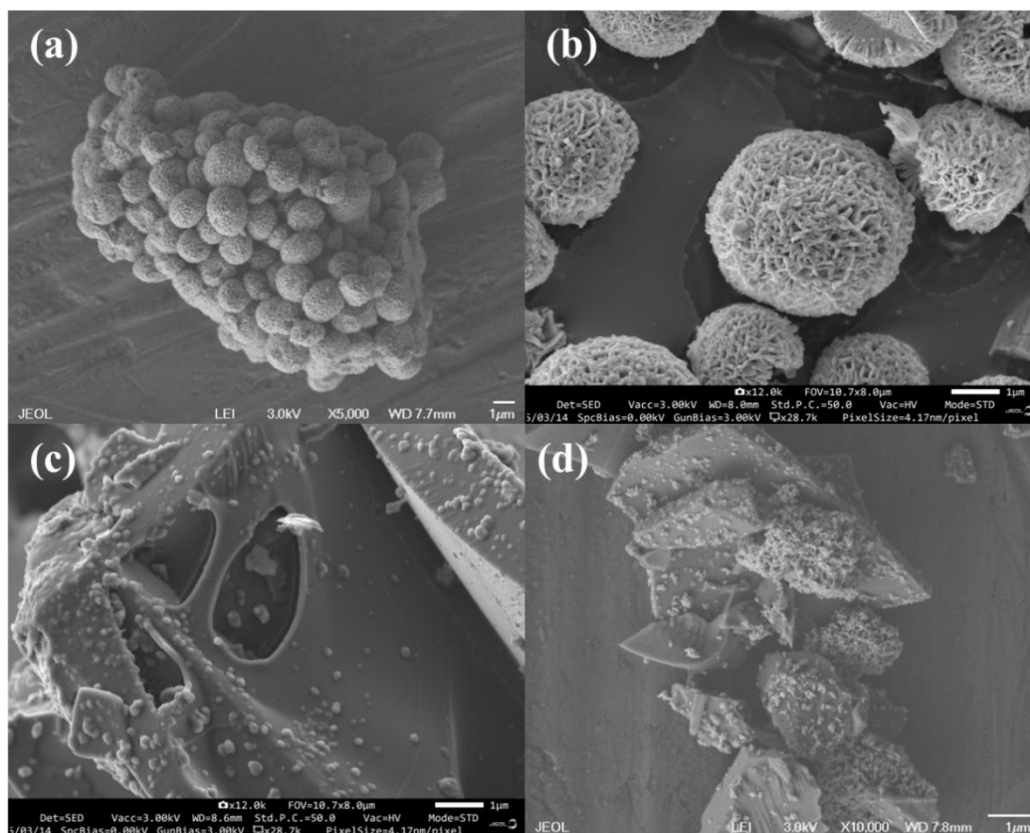
**Figura 9.** Mapeo elemental del BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Otros trabajos donde se preparó BiOBr modificado con hierro por método solvotermal asistido con microondas, como Fe-BiOBr-N (1% m/m de Fe) (54), y N-BiOBr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0.5% m/m) (111), se observaron esferas formadas por nanoplacas ensambladas y el análisis SEM-EDS permitió detectar la presencia de Fe en el material, tanto en el espectro EDS como en el mapeo elemental. Esto demuestra que el método de síntesis influye no solo en la morfología de la partícula, sino también en el proceso de nucleación y la incorporación de metales u óxidos metálicos.

Las micrografías de los materiales Bi-E y BiFe-E se presentan en la Figura 10a y 10b, donde ambos materiales exhiben estructuras microesféricas formadas por nanoplacas ensambladas, similar a lo que se observa cuando se sintetiza BiOBr por método solvotermal asistido por microondas (54,112) y por método hidrotermal (113). La incorporación de EDTA actuó como agente estructurante, modificando la morfología y reduciendo el tamaño de partícula a menos de 2  $\mu\text{m}$ , ya que el proceso de nucleación y formación se ralentiza (102). Este comportamiento es coherente con el estudio de Montoya (103), quien, al modificar BiOI con EDTA en dos proporciones (40 y 80 % m/m), reportó que la adición de este compuesto favorece la formación de microesferas, reduce el tamaño de partícula y mejora la estructura del material.

Asimismo, se analizó la morfología de los materiales soportados (Figura 10c-d). Tanto el material base (Bi-PE) como el de hierro (BiFe-PE) mostraron una adecuada distribución del fotocatalizador sobre la superficie de la PE. Como resultado, se obtuvieron partículas del fotocatalizador en la escala nanométrica, con diámetros en el rango de 30 a 200 nm.

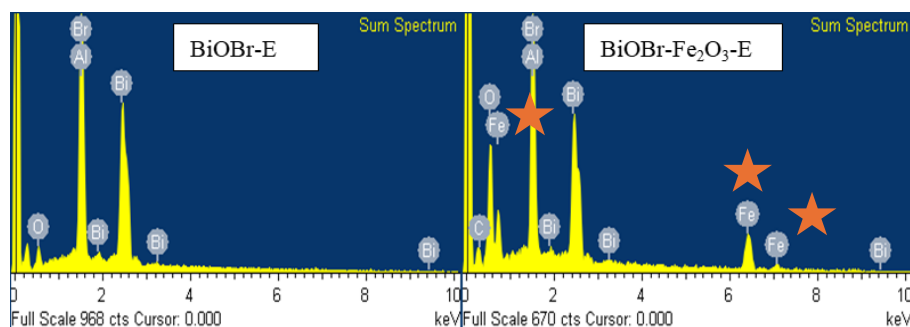




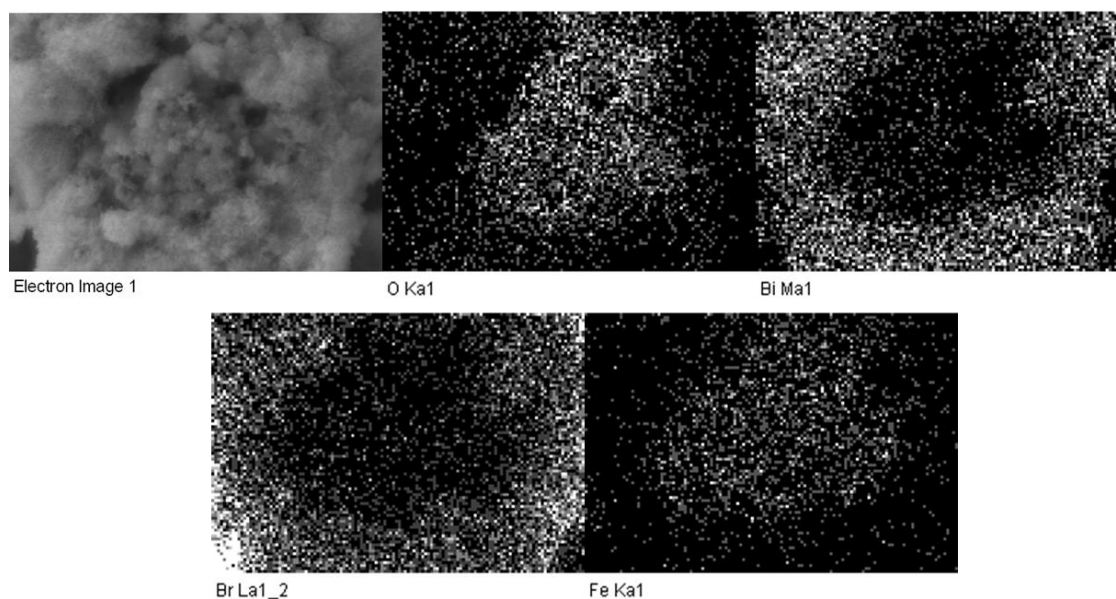
**Figura 10.** Imágenes SEM de los catalizadores modificados (5,000X y 17,000X) (a) Bi-E, (b) BiFe-E y los soportados (12,000X y 10,000X) (c) Bi-PE y (d) BiFe-PE.

Mediante el análisis EDS se confirmó la composición elemental de los materiales (Figura 11). En particular, en el material BiFe-E (0.5% m/m) fue posible detectar la presencia de Fe en la superficie a diferencia del material sin EDTA, lo que indica que esta ruta de síntesis no solo modifica la morfología, sino que también facilita la exposición del Fe, que se presume estaba ubicado entre las nanohojas de BiOBr. También, se realizó el mapeo elemental del BiFe-E mostrado en la Figura 12, donde se observó una distribución homogénea de los elementos Br, O y Bi, mientras que el Fe se encuentra en la parte central de la imagen, lo que confirma que el uso del EDTA ayudó a exponer el metal entre las microláminas, reestructurando el material y modificando sus propiedades morfológicas. El análisis EDX y el mapeo elemental de los composites (Bi-PE y BiFe-PE) también confirmaron los elementos que los conforman: Bi, O, Br, Fe, Si y Al (Anexo II).





**Figura 11.** Análisis EDS de los materiales modificados con EDTA.



**Figura 12.** Mapeo elemental del catalizador BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EDTA.

Para corroborar la presencia de Fe en el material, se realizó una digestión ácida seguida de la determinación cuantitativa mediante espectroscopia de absorción atómica. Como se puede observar en la Tabla 9, los resultados mostraron valores cercanos al teórico (0.5% m/m) para las muestras modificadas con óxidos de hierro. Sin embargo, cuando se utiliza Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como precursor, se obtuvo un valor inferior al teórico, lo que se atribuye al método de síntesis y las condiciones de reacción, donde una gran cantidad de hierro pudo mantenerse en disolución. Para favorecer su incorporación podría aumentarse el tiempo de reacción, pH, modificar la temperatura de síntesis (114) o incluso incrementar el contenido de hierro. Por lo tanto, el resto de la caracterización del material BiOBr-Fe se mostrará en el Anexo II,

centrándonos en los materiales que contienen los óxidos de hierro. El material sintetizado con EDTA (BiFe-E) también incorpora una cantidad de hierro cercana al teórico. En el caso de BiFe-PE, el bajo contenido de Fe se debe a que el catalizador no cubre la totalidad de la superficie de PE como se muestra en la Figura 10d.

**Tabla 9.** *Tamaño promedio de partícula y cuantificación de % de Fe incorporado.*

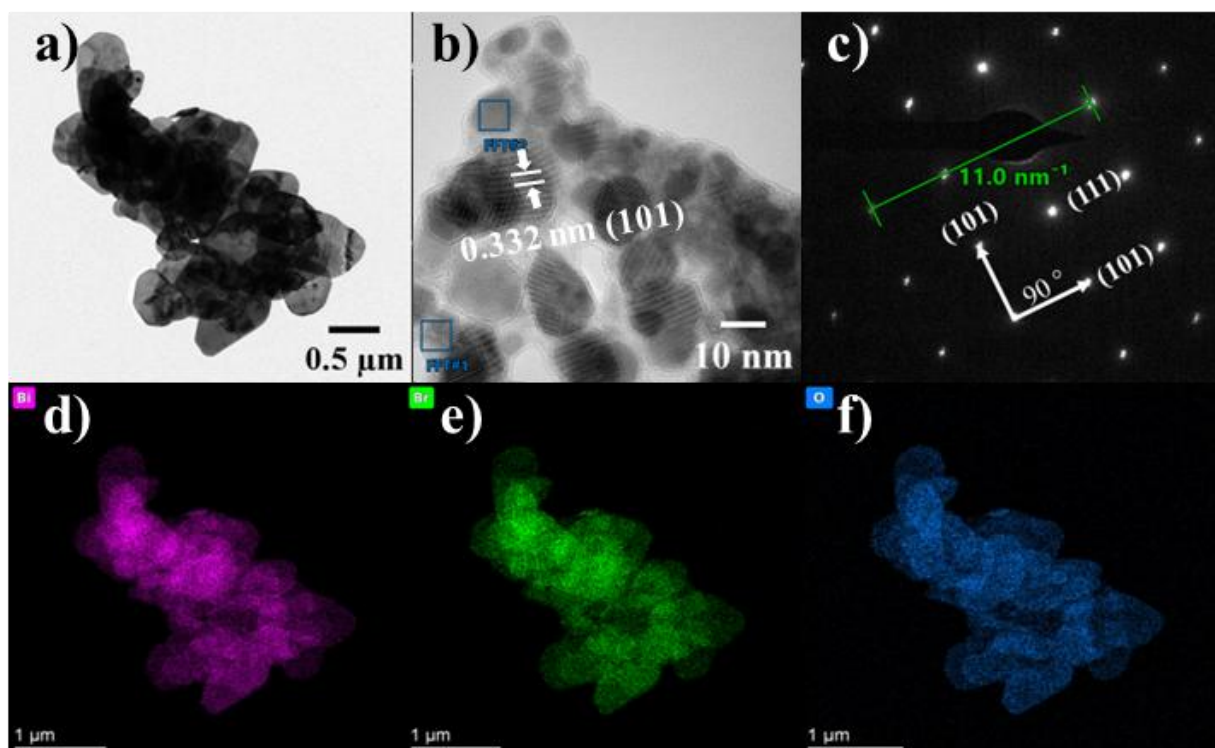
| Compuesto                                | Tamaño promedio de partícula <sup>a</sup> | %Fe incorporado <sup>b</sup> |
|------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|
| <b>BiOBr</b>                             | 5.00 $\mu\text{m}$                        | N.A.                         |
| <b>BiOBr-Fe</b>                          | 3.93 $\mu\text{m}$                        | $0.036 \pm 0.003$            |
| <b>BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2.58 $\mu\text{m}$                        | $0.481 \pm 0.063$            |
| <b>BiOBr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> | 4.26 $\mu\text{m}$                        | $0.432 \pm 0.022$            |
| <b>Bi-E</b>                              | 1.70 $\mu\text{m}$                        | --                           |
| <b>BiFe-E</b>                            | 2.32 $\mu\text{m}$                        | $0.404 \pm 0.002$            |
| <b>Bi-PE</b>                             | 72.90 nm                                  | --                           |
| <b>BiFe-PE</b>                           | 83.6 nm                                   | $0.120 \pm 0.053$            |

<sup>a</sup> Estimado por análisis SEM, <sup>b</sup> determinado por EAA, n= 3.

### 3.1.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para obtener información sobre la estructura interna de las muestras BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizó el análisis mediante TEM y los resultados se presentan en la Figura 13, también se realizó el análisis de la muestra BiOBr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Anexo II). En la Figura 13a se observan nanoplacas con un tamaño promedio de 250 nm. A partir de una de estas partículas, se llevó a cabo un análisis HRTEM en la parte superior de la muestra (Figura 13b), donde se evidenció una alta cristalinidad y la presencia de planos cristalinos con distancias interplanares de 0.351 nm y un ángulo de 90°, correspondiente al plano (101) del BiOBr. Adicionalmente, se obtuvo el patrón de difracción de electrones (SAED) en el área seleccionada (Figura 13c), lo que confirmó la naturaleza monocristalina de la muestra debido a la disposición ordenada de sus planos cristalinos. Se midieron distancias en cuatro puntos distintos, obteniendo valores de  $\approx 0.350$  nm para el plano (101) y  $\approx 0.256$  nm para el plano (111) del BiOBr, lo que concuerda con su estructura cristalina (95).

Para evaluar la composición y distribución elemental del material, tomando como referencia la Figura 13a. Se muestran en la Figura 13d-f que la distribución de Bi, Br y O fue uniforme, confirmando la homogeneidad de los elementos en toda la muestra. Además, se realizó el análisis EDS mostrado en el Anexo II.

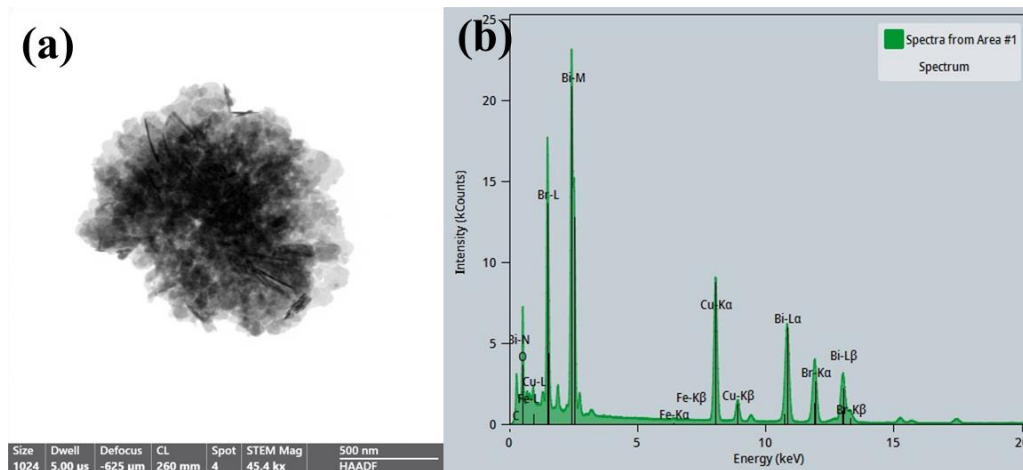


**Figura 13.** Imagen TEM (a), imagen HRTEM b), y patrones SAED de BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (d-f) corresponde al mapeo elemental de los elementos de Bi, Br y O, respectivamente.

La Figura 14a muestra la imagen HAAADF-STEM de la muestra BiFe-E. En esta imagen se observa un contraste significativo, característico de materiales compuestos por elementos con diferente número atómico (Z). Sin embargo, en esta partícula solo se pudo detectar BiOBr y las variaciones en la intensidad de color pueden atribuirse a diferencias en la morfología y compactación de las partículas, más que a la presencia de fases con distintos elementos. Algunas zonas incluso reflejan la presencia de regiones con diferentes densidades electrónicas, posiblemente debido a la disposición de las nanoplacas en la estructura. Es posible que la ausencia de hierro en este análisis se deba a una dispersión poco homogénea y a la baja cantidad de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Respecto a la morfología, se observa que la muestra está compuesta por estructuras con bordes irregulares, las cuales corresponden a nanoplacas ensambladas. Esto demuestra que adición de EDTA influye en la formación de estas estructuras, favoreciendo la reducción del tamaño de partícula y promoviendo una mayor dispersión del material. Este comportamiento concuerda con estudios previos en los que el EDTA ha demostrado actuar como agente estructurante en materiales como BiOX (102,103,115).

El análisis de tamaño de partícula reveló un diámetro medio de 15.1 nm, la reducción en el tamaño de partícula puede atribuirse al efecto del EDTA, que actúa como agente acomplexante que retarda el proceso de nucleación y crecimiento, favoreciendo la formación de estructuras más pequeñas y homogéneas.



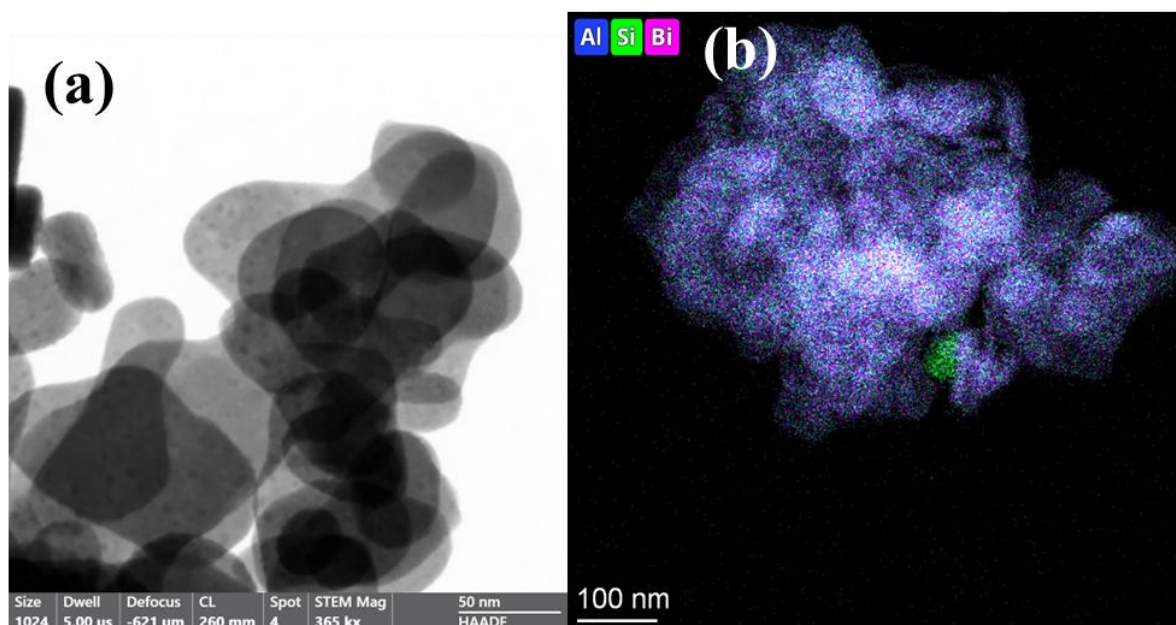
**Figura 14.** (a) Imagen HAADF-STEM y (b) análisis EDX del fotocatalizador BiFe-E.

En cuanto al material soportado en la perlita (BiFe-PE), se realizó un análisis HAADF-STEM, el cual se presenta en la Figura 15a. En la imagen se observan estructuras laminares extendidas, correspondientes a la perlita expandida, sobre las cuales se encuentran puntos más brillantes distribuidos en la superficie. Estos puntos brillantes se asocian con la presencia de BiOBr, ya que el bismuto ( $Z=83$ ) genera un mayor contraste en este tipo de imágenes en comparación con la perlita expandida, compuesta mayormente de sílice (Si,  $Z=14$ ) (116).

El análisis de contraste mostrado en la Figura 14a, confirma la dispersión del BiOBr sobre la perlita expandida, evidenciando una distribución heterogénea del material activo. La perlita

expandida actúa como un soporte poroso, proporcionando una base con textura rugosa que facilita la adhesión del BiOBr en forma de nanopartículas o pequeños agregados. El análisis de tamaño de partículas del BiOBr reveló un diámetro medio de 16.68 nm. Esto indica que el catalizador mantiene su tamaño en la escala nanométrica incluso después de ser depositado sobre el soporte.

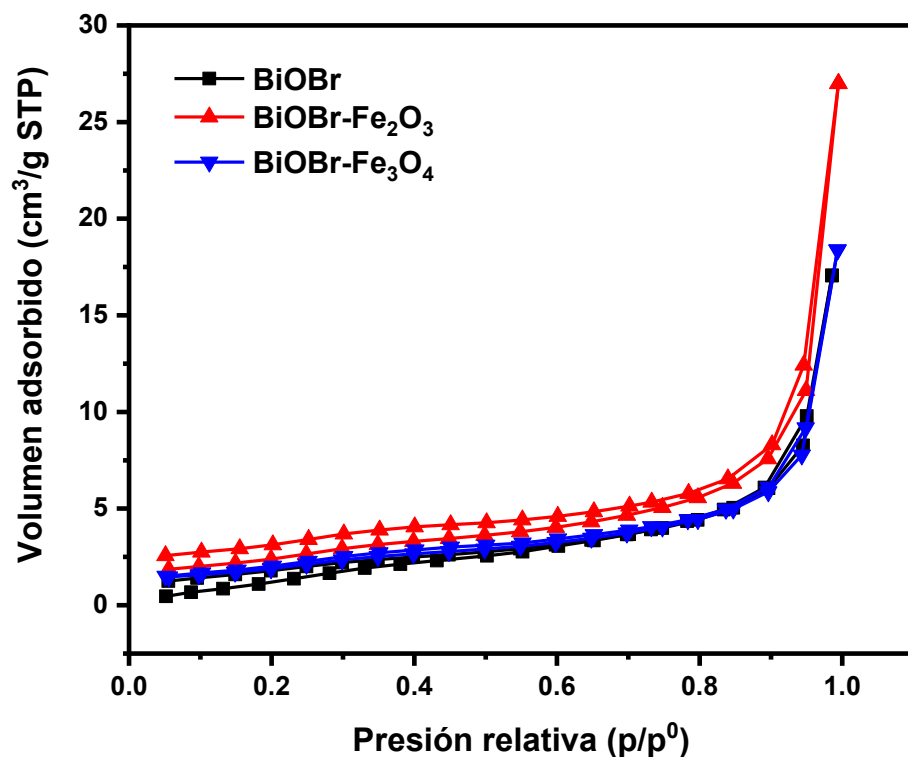
Para evaluar la composición y distribución elemental del material, se realizó el mapeo elemental mostrado en la Figura 15b, donde se observa la distribución de Bi, Al y Si principalmente, indicando una distribución homogénea de los elementos del compuesto. Esto siendo comparable con el análisis EDS mostrado en la sección 3.1.2.



**Figura 15.** (a) Imagen HAADF-STEM y (b) mapeo elemental del fotocatalizador BiFe-PE.

#### 3.1.4. Fisisorción de N<sub>2</sub> (método BET y método BJH)

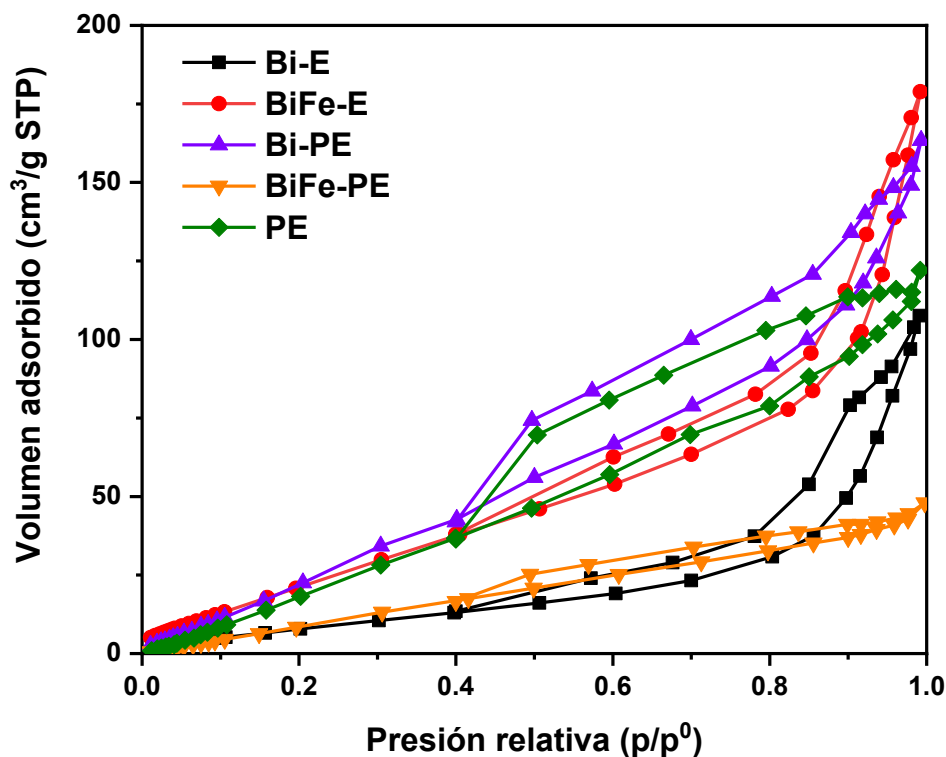
En la Figura 16 se muestran las isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> para cada uno de los catalizadores sintetizados sin la adición de EDTA registrando la adsorción y desorción. A partir de ellas se pudo determinar que todos los materiales exhiben isothermas tipo IV de acuerdo con lo reportado en la IUPAC, lo cual indica una estructura mesoporosa. Además, el lazo de histéresis observado es de tipo H3, asociado comúnmente con poros en forma de hendidura formados por agregados de partículas laminares, como es el caso del BiOBr (117).



**Figura 16.** Isotermas de BiOBr y BiOBr modificado con óxidos de hierro preparados por coprecipitación.

En la Figura 17 se presentan las isotermas obtenidas para las muestras sintetizadas con EDTA en polvo y las soportadas, en las cuales se observa un comportamiento característico de materiales mesoporosos (2 – 50 nm), según la clasificación de la IUPAC (118).

Las curvas muestran un incremento gradual en la cantidad de gas adsorbido a medida que aumenta la presión relativa, seguido de un aumento más pronunciado en presiones relativas altas ( $P/P^0 > 0.8$ ). El análisis de las isotermas confirma que los materiales estudiados presentan estructura mesoporosa, con isotermas tipo IV y un bucle de histéresis tipo H3, característico de materiales con poros en forma de rendija o estructuras laminares.



**Figura 17.** Isothermas de los materiales BiOBr y BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con EDTA y soportados en PE.

El área superficial de los materiales individuales fue calculada por el método BET y el tamaño y volumen de poro por el método BJH. Los resultados del área superficial, tamaño del poro y volumen de poro están descritos en la Tabla 10. Para los materiales sintetizados sin EDTA se observa un ligero aumento en el área superficial de los materiales que contienen hierro en comparación al material sin hierro. Estos valores tienen concordancia por lo reportado en el análisis de DRX, a menor tamaño de cristalito mayor área superficial, este comportamiento es similar a lo reportado por López y Ramos, atribuyéndolo a la incorporación de Fe al material (54,98). El tamaño de poro de los materiales con la incorporación de hierro exhibe una ligera disminución debido al aumento del área superficial con respecto al material base, teniendo resultados de tamaño de poro de 14-20 nm característicos de materiales mesoporosos.



Los valores de área superficial y tamaño de poro de los materiales sintetizados con EDTA y los soportados se muestran en la Tabla 10. La muestra BiFe-PE presentó mayor área superficial (40 m<sup>2</sup>/g) respecto a BiFe-E (37 m<sup>2</sup>/g), atribuido tanto al aumento del área superficial cuando el catalizador es sintetizado con EDTA como a la propia área superficial de PE. En contraste, la muestra con Bi-E exhibió el menor valor (21 m<sup>2</sup>/g), sugiriendo una menor cantidad de poros accesibles y una estructura menos desarrollada (119). Las demás muestras presentan valores intermedios, lo que sugiere que las modificaciones estructurales han influido en la textura y accesibilidad de los materiales. En relación con el tamaño de poro, las muestras presentan valores de 14.14 – 22.21 nm, lo que confirma su clasificación como mesoporos. Sin embargo, la muestra Bi-PE presenta un tamaño de poro mayor (22.21 nm), lo que indica una posible diferencia en la distribución de los poros o en la morfología del material. Cabe resaltar que la modificación con EDTA permitió incrementar el área superficial de BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 9 a 37 m<sup>2</sup>/g, lo que también es favorable para mejorar la actividad fotocatalítica.

**Tabla 10.** *Propiedades texturales de los fotocatalizadores.*

| <b>Material</b>                          | <b>Área superficial,<br/>BET (m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Tamaño del poro,<br/>BJH (nm)</b> | <b>Volumen de poro,<br/>BJH (cm<sup>3</sup>/g)</b> |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>BiOBr</b>                             | 7                                                  | 20.65                                | 0.026                                              |
| <b>BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 9                                                  | 17.94                                | 0.040                                              |
| <b>BiOBr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> | 7                                                  | 14.14                                | 0.027                                              |
| <b>Bi-E</b>                              | 21                                                 | 17.66                                | 0.106                                              |
| <b>BiFe-E</b>                            | 37                                                 | 17.53                                | 0.187                                              |
| <b>Bi-PE</b>                             | 27                                                 | 22.21                                | 0.195                                              |
| <b>BiFe-PE</b>                           | 40                                                 | 17.52                                | 0.061                                              |
| <b>PE</b>                                | 32                                                 | 17.78                                | 0.157                                              |

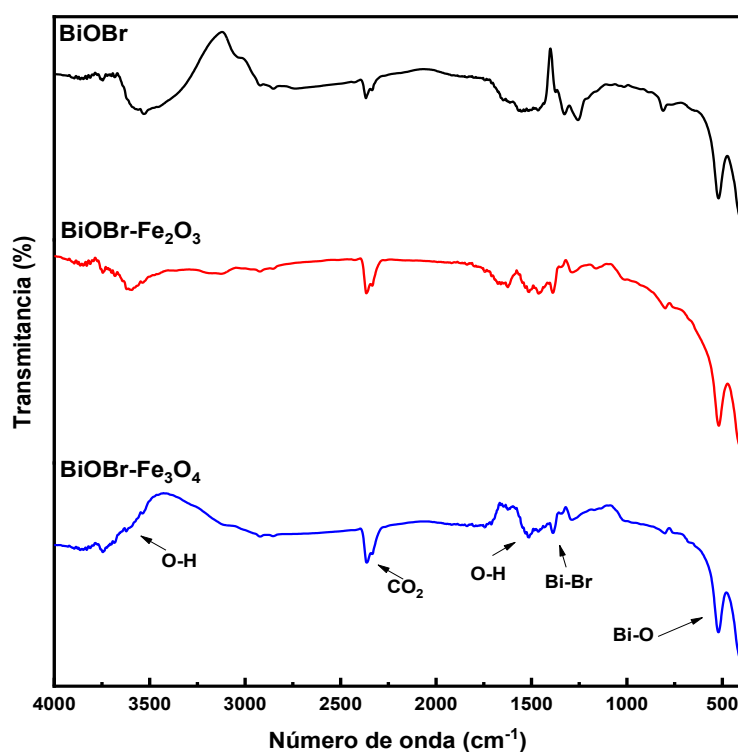
### 3.1.5. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 18 se presentan los espectros de infrarrojo obtenidos para los fotocatalizadores sintetizados. En todos los materiales se identificaron las bandas características del BiOBr (62). La banda de la vibración de estiramiento alrededor de 500 cm<sup>-1</sup> se asocia al enlace bismuto - oxígeno (Bi-O) en la red cristalina. Por otro lado, la banda correspondiente a las vibraciones Bi-Br se presenta alrededor de 1300 cm<sup>-1</sup>, estos enlaces entre el Bi y el Br son fundamentales en la estructura tetragonal del BiOBr. Adicionalmente, se identificaron bandas



relacionadas con el grupo hidroxilo (-OH) alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones de estiramiento) y  $1600\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones de flexión), lo que sugiere la adsorción de moléculas de agua en la superficie de los fotocatalizadores. También se observó una señal en  $2400\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al  $\text{CO}_2$  atmosférico adsorbido durante el manejo o análisis de las muestras.

Por otra parte, no se detectaron las señales del enlace Fe-O debido a la baja proporción de hierro presente. Las bandas del enlace metal – oxígeno (M-O) aparecen en la región de número de onda menor a  $500\text{ cm}^{-1}$  (120).

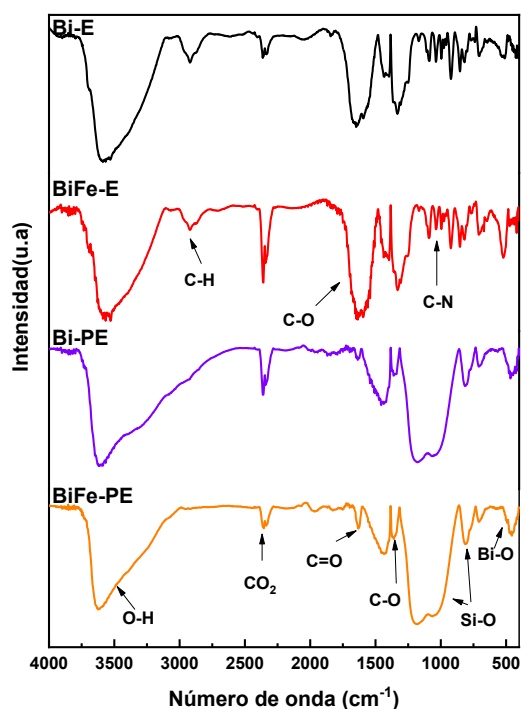


**Figura 18.** Espectros FTIR de los fotocatalizadores sintetizados.

En la Figura 19 se presentan los espectros FTIR correspondientes a Bi-E, BiFe-E, Bi-PE y BiFe-PE. En la región de  $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha atribuida a la vibración de los grupos hidroxilo (O-H), lo que sugiere la presencia de agua adsorbida o grupos hidroxilo superficiales. Adicionalmente, se observó una banda en la región de  $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H, debido a residuos

orgánicos del proceso de síntesis o del EDTA ya que se trata de muestras sin tratamiento térmico. Del mismo modo, las bandas en  $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , se atribuyen a la presencia de grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) y enlaces  $\text{C}-\text{O}$ , lo que sugiere la formación de especies carbonatadas o la presencia de residuos orgánicos. Cabe destacar que esta banda tiene menor intensidad en los materiales depositados.

En la región de  $1000\text{ y }1400\text{ cm}^{-1}$ , se detectan bandas correspondientes a la vibración de enlaces  $\text{C}-\text{N}$  y  $\text{C}-\text{O}$ , respectivamente, lo que indica un remanente de nitrógeno y carbono derivado del EDTA incluso en el material soportado y calcinado. Aunque la banda del enlace  $\text{C}-\text{N}$  es solapada por la señal atribuida a la vibración del enlace  $\text{Si}-\text{O}$  alrededor de  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Esta señal confirma que la perlita expandida está actuando como soporte del fotocatalizador. En la región de  $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , se observan señales correspondientes a los enlaces metal-oxígeno tales como  $\text{Bi}-\text{O}$  y  $\text{Si}-\text{O}$ . Se observa una modificación de esta señal en los materiales asociado a la incorporación de Fe y al soporte del material sobre la PE, lo que es acorde a los resultados de caracterización previas. Finalmente, en la región de  $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ , todas las muestras mostraron a una señal característica del  $\text{CO}_2$ , lo que indica la posible adsorción de este gas en la superficie del material.



**Figura 19.** Espectros FTIR de los materiales preparados con EDTA y soportados en PE.

### 3.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se analizó mediante XPS la composición química superficial de los polvos BiOBr, BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los materiales preparados con EDTA BiFe y BiFe-PE, los surveys de los materiales se encuentran en el Anexo II donde se identifican los elementos Bi, O y Br (N para los compuestos sintetizados con EDTA). El contenido atómico (Bi, O y Br) se muestra en la Tabla 11, mientras que la deconvolución de los picos de alta resolución para las regiones C1s, O1s, Bi4f, Br3d y N1s se muestran en la Figura 18. Los resultados obtenidos para el contenido atómico superficial mostraron que en los materiales sintetizados con EDTA hay una disminución en el contenido de bismuto y bromo, pero un incremento en el contenido de oxígeno, lo cual se atribuye a la presencia de residuos de EDTA. Esta modificación química se confirma con el análisis de la región O 1s, donde se observa un aumento en las contribuciones asociadas a grupos hidroxilo (–OH) o defectos de oxígeno. Dichas especies pueden favorecer la interacción con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y promover la generación de radicales hidroxilo (<sup>•</sup>OH), además de mejorar la adsorción de los contaminantes sobre la superficie del material, lo que potencialmente mejora el rendimiento del proceso foto-Fenton heterogéneo (121). En ninguno de los materiales que incorpora Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se detectó la presencia de hierro, lo que se atribuye principalmente a su baja cantidad (~0.5% m/m) y que comúnmente se presentan señales débiles en esta región aun cuando el contenido de hierro es mayor como se ha observado en otros trabajos (54,59,97).

**Tabla 11.** Concentración atómica superficial (% at.) de BiOBr y BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados sin y con EDTA.

| Muestras                                 | Bi <sub>XPS</sub> | Br <sub>XPS</sub> | O <sub>XPS</sub> |
|------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| <b>BiOBr</b>                             | 21.11             | 47.85             | 31.04            |
| <b>Bi-E</b>                              | 16.58             | 34.39             | 49.03            |
| <b>BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 22.59             | 51.45             | 25.96            |
| <b>BiFe-E</b>                            | 18.80             | 43.62             | 37.58            |

En el espectro Bi 4f (Figura 20a) se observan dos señales asociadas a Bi<sup>3+</sup> y Bi<sup>(3-x)+</sup>; sin embargo, el fotocatalizador Bi-E mostró solo las señales asociadas al Bi<sup>3+</sup>. Las posiciones de la BE se muestran en la Tabla 12. La señal característica del Bi4f correspondiente al Bi<sup>3+</sup> se localizan a ≈ 164.7 eV (Bi4f<sub>5/2</sub>) y ≈ 159.8 eV (Bi4f<sub>3/2</sub>), mientras que Bi<sup>(3-x)+</sup> a ≈ 163.6 eV y ≈ 159.02 eV relacionadas a vacancias de oxígeno creadas por distorsiones en la red cristalina,

así como por la presencia de defectos ricos en electrones los cuales pueden ocasionar desplazamientos de la BE (Band Energy) de los elementos presentes en los materiales (122).

**Tabla 12.** Porcentajes de las especies y posiciones de la BE de los materiales de las deconvoluciones del Bi4f.

| Material                             | Bi <sup>3+</sup> (% , eV) | Bi(3+x) <sup>+</sup> (% , eV) |
|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| BiOBr                                | 50 (159.25, 164.52)       | 50 (158.14, 163.41)           |
| BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 57 (159.85, 165.14)       | 43 (159.02, 164.32)           |
| Bi-E                                 | 100 (158.81, 164.13)      | ----                          |
| BiFe-E                               | 56 (159.45, 164.72)       | 44 (158.39, 163.66)           |

En el espectro de alta resolución de la región del O 1s (Figura 20d), se observan las siguientes señales asociadas a los enlaces: O-Bi ( $\approx$  529.2 eV), O-Br ( $\approx$  530.4 eV), O=C-OH ( $\approx$  532.2 eV), OH-/O=C ( $\approx$  533.8 eV). Las posiciones de la BE se muestran en la Tabla 13. La señal O=C-OH corresponde a especies orgánicas o H<sub>2</sub>O adsorbido en la superficie del material, mientras que la señal de O-Br se atribuyó a la interacción del oxígeno enlazado con un halógeno O-X (X= Cl, Br) (123). En el caso de la señal de O-Br se atribuyó al oxígeno intercalado en la red cristalina del BiOBr (proveniente de [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) (122).

**Tabla 13.** Porcentajes de las especies y posiciones de la BE de los materiales de las deconvoluciones del O1s.

| Material                             | O=C-OH     | O=C-OH      | O-Br        | O-Bi        |
|--------------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| BiOBr                                | 9 (534.70) | 9 (532.27)  | 45 (530.56) | 23 (529.25) |
| BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ----       | 24 (532.44) | 46 (530.49) | 30 (529.23) |
| Bi-E                                 | ----       | 54 (532.29) | 32 (530.41) | 14 (529.22) |
| BiFe-E                               | 9 (533.86) | 30 (532.24) | 36 (530.41) | 16 (529.23) |

La región del Br 3d (Figura 20c) para los materiales basados en BiOBr mostraron un solo componente asociado a Br<sup>-</sup> (68.3 y 69.12 eV), mientras que los materiales preparados con EDTA se deconvolucionaron en 2 señales correspondientes a los átomos de Br presentes en el entorno químico de los átomos de Bi<sup>3+</sup> y Bi<sup>(3-x)+</sup> (124). Las posiciones de la BE se muestran en la Tabla 14. Las especies oxidadas de bromo a energía de enlaces mayores son atribuidas a que el bromuro interactúa con los defectos provocados en la estructura, esto resaltándose en los demás análisis de los otros elementos (122,125).

**Tabla 14.** Porcentajes de las especies y posiciones de la BE de los materiales de las deconvoluciones del Br3d.

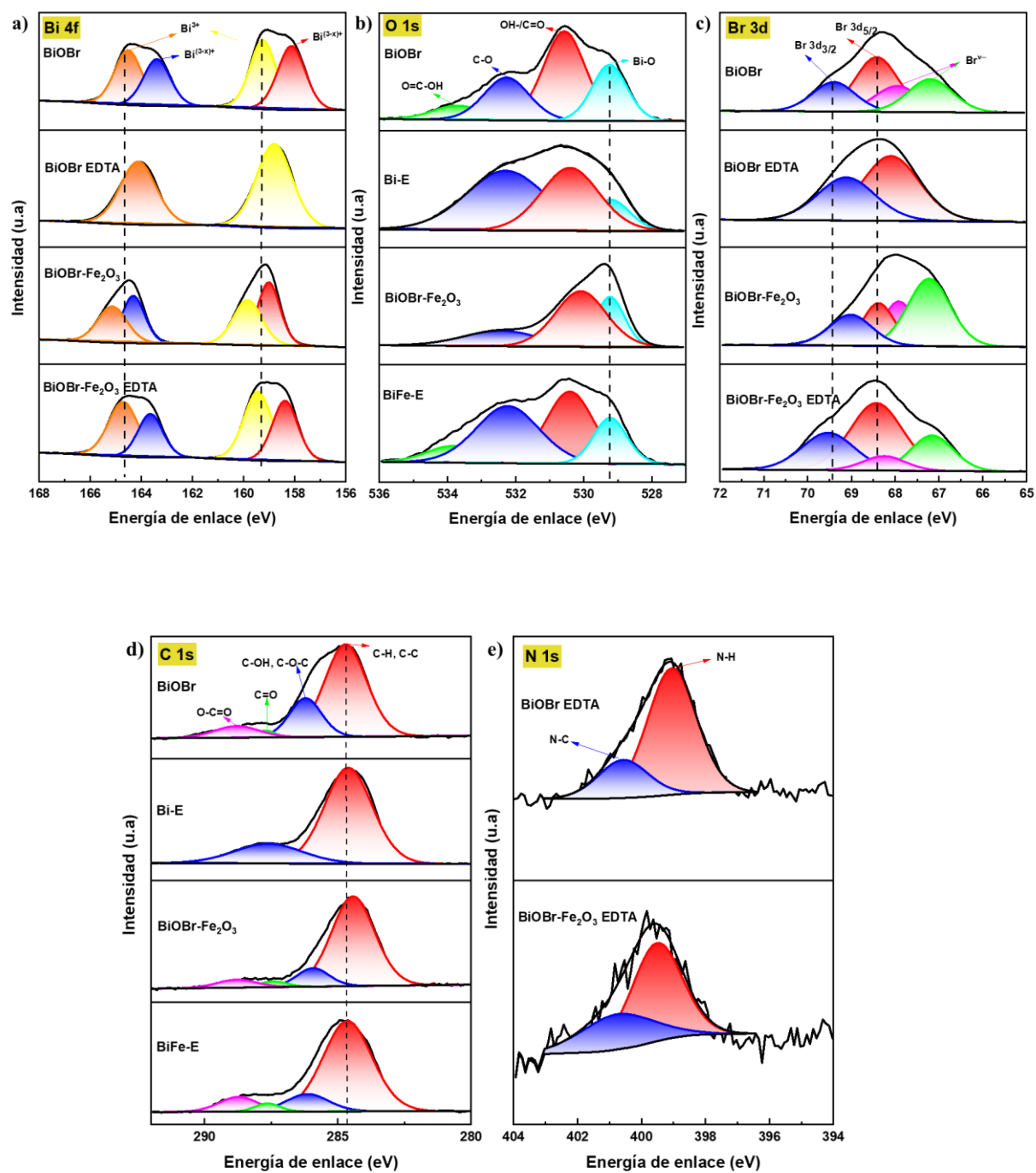
| Material                             | Br <sup>+</sup> (% , eV) | Br <sup>3+</sup> (% , eV) |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| BiOBr                                | 63 (68.42, 69.40)        | 37 (67.20, 67.96)         |
| BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 68 (68.38, 69.02)        | 32 (67.23, 67.92)         |
| Bi-E                                 | 100 (68.10, 69.12)       | ----                      |
| BiFe-E                               | 72 (68.48, 69.84)        | 28 (68.24, 67.12)         |

En la Figura 20a se realizaron 4 deconvoluciones en la región del C 1s de los materiales (excepto por el BiOBr EDTA, en el cual se realizaron 2 deconvoluciones), correspondientes a los siguientes enlaces: C-C/C-H ( $\approx 284.8$  eV), C-OH/C-O-C ( $\approx 286.2$  eV), C=O ( $\approx 287.5$  eV) y O-C=O ( $\approx 288.8$  eV). Las posiciones de la BE se muestran en la Tabla 15. El enlace C-C (carbono adventicio) proviene de defectos del carbono  $sp^2$ , los demás enlaces se atribuyen a grupos enlazados con O<sub>2</sub> adsorbidos en los materiales (126).

**Tabla 15.** Porcentajes de las especies y posiciones de la BE de los materiales de las deconvoluciones del C1s.

| Material                             | C-C/C-H     | C-OH/C-O-C  | C=O         | O-C=O      |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| BiOBr                                | 67 (284.71) | 22 (286.21) | 2 (287.71)  | 9 (288.80) |
| BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 79 (284.53) | 12 (285.03) | 3 (287.53)  | 6 (288.90) |
| Bi-E                                 | 77 (284.61) | ---         | 23 (287.61) | ---        |
| BiFe-E                               | 74 (284.64) | 13 (286.14) | 4 (287.64)  | 9 (288.73) |

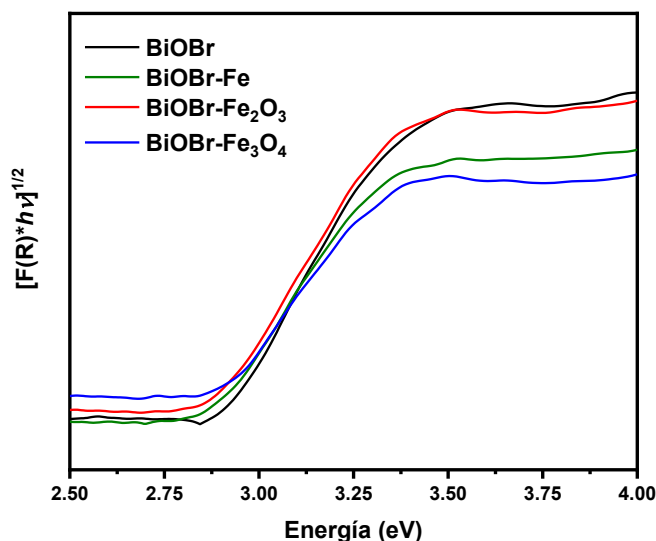
Para los materiales modificados con EDTA, en el espectro de alta resolución de N 1s (Figura 18.e) se realizaron dos deconvoluciones atribuidas a los enlaces N-C ( $\approx 400.5$  eV) y N-H ( $\approx 399.5$  eV), esto indicando que existe remanente de EDTA. Sin embargo, como se mostró en los espectros de FTIR, aún después de la calcinación permanecen algunos residuos de EDTA. En otros trabajos se ha demostrado que la presencia tanto de C como de N en BiOBr mejora la actividad fotocatalítica (54,127), por lo que la adición de EDTA además de modificar características como la morfología y el área superficial del material, puede actuar como precursor de C y N.



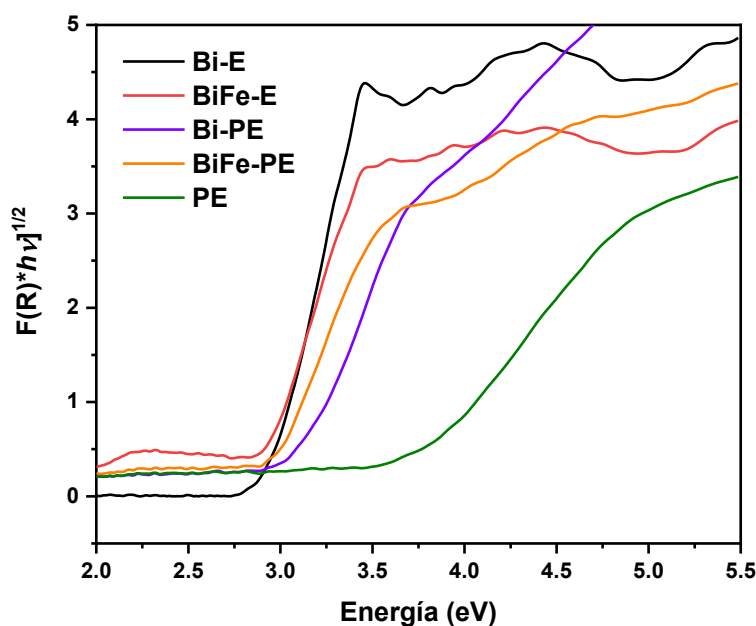
**Figura 20.** Espectros XPS y deconvolución de las regiones a) Bi4f, b) O1s, c) Br3d, d) C1s y e) N1s de los materiales BiOBr-FexOy con y sin EDTA

### 3.1.7. Espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

En las Figuras 21 y 22 se muestran los gráficos de Tauc para calcular la energía de banda prohibida de los materiales. En la Tabla 18 se enlistan los valores de  $E_g$ , donde se observa que son similares entre sí, con un valor promedio de 2.85 eV, lo que indica que al incorporar Fe en la estructura no afecta la propiedad óptica del mismo (54,128) y que todos los materiales pueden absorber en la región visible del espectro. Esta mínima diferencia en los valores de  $E_g$  también podría estar relacionado con la baja disponibilidad del hierro en la superficie del catalizador ya que se ha reportado la formación de una segunda banda de absorción cuando se incorpora 0.5% m/m de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{TiO}_2$  (97). Al preparar el material con EDTA, no se modifica su propiedad óptica manteniendo valores cercanos a 2.9 eV, esto también se ha reportado en otros trabajos (102,103). Por otra parte, con los materiales soportados, se observó un aumento en el valor de la  $E_g$  debido a la interacción del material con PE ( $E_g$  3.62 eV), ocasionando el corrimiento de la  $E_g$  a valores mayores. La PE absorbe en la región UV (343 nm), demostrando su naturaleza dieléctrica y su contribución como material soporte sin actividad fotocatalítica en la región visible. En otros trabajos se han reportado valores de  $E_g$  de 3.5-5.0 eV (108,129). No obstante, todos los catalizadores son activos en la región visible como se muestra en la Tabla 16, por lo que las diferencias en su actividad fotocatalítica pudieran relacionarse más a otras características como sus propiedades texturales y morfológicas.



**Figura 21.** Gráfico de Tauc para el cálculo de la  $E_g$  de los fotocatalizadores preparados por coprecipitación.



**Figura 22.** Gráfico de Tauc para el cálculo de la  $E_g$  de los fotocatalizadores preparados con EDTA y soportados en PE.

**Tabla 16.** Valores de la  $E_g$  estimados a partir de la función de Kubelka-Munk y longitud de onda de activación de los fotocatalizadores.

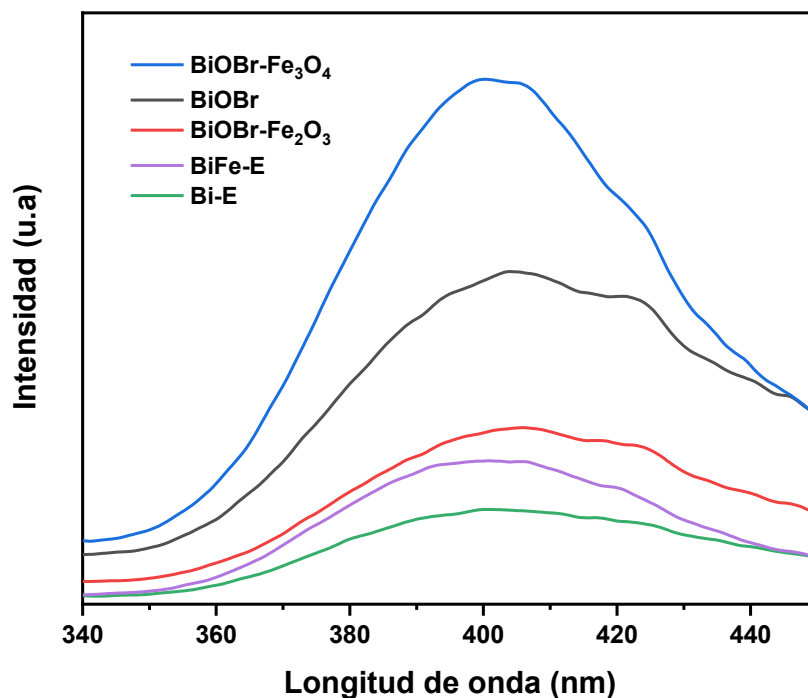
| Material                                 | $E_g$ (eV) | $\lambda$ (nm) |
|------------------------------------------|------------|----------------|
| <b>BiOBr</b>                             | 2.89       | 420            |
| <b>BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2.84       | 436            |
| <b>BiOBr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> | 2.83       | 438            |
| <b>Bi-E</b>                              | 2.93       | 423            |
| <b>BiFe-E</b>                            | 2.86       | 433            |
| <b>Bi-PE</b>                             | 3.05       | 407            |
| <b>BiFe-PE</b>                           | 2.87       | 432            |
| <b>PE</b>                                | 3.62       | 343            |

### 3.1.8. Espectroscopia de fotoluminiscencia

En la Figura 23 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de cada uno de los materiales para evaluar el efecto de la incorporación de Fe en BiOBr en la tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ . Comúnmente, se relaciona una baja intensidad de emisión con una menor tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$  generados en la superficie del catalizador, lo que a su vez se asocia a una mayor actividad fotocatalítica (112). Los materiales exhiben una emisión en el rango de 350-450 nm, lo cual concuerda con otros autores para los materiales de BiOBr



(130,131). En los espectros se observó la disminución de la intensidad de la señal con la incorporación de Fe utilizando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mientras que el catalizador que incorpora  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presenta una mayor intensidad de la banda de emisión. Por otro lado, en los materiales sintetizados con EDTA (Bi-E y BiFe-E), se observó una mayor disminución de la intensidad de la señal, indicando una menor tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$  en comparación con los materiales sin EDTA, por lo que podrían presentar una mayor actividad fotocatalítica.



**Figura 23.** Espectros de fotoluminiscencia de los materiales sintetizados.

### 3.1.9. Análisis termogravimétrico (TGA)

Uno de los pasos en la deposición del fotocatalizador sobre la superficie de PE tratada, es la calcinación; por esta razón, es importante establecer la temperatura en la cual el semiconductor siga siendo estable y se favorezca la interacción con el sustrato. En la Figura 24 se muestran las curvas de TGA de BiOBr y BiOBr EDTA (Bi-E) mostrando las etapas de pérdida de peso en función de la temperatura obtenidas en atmósfera de aire, ambas curvas muestran una primera pérdida de masa (1~2 %) por debajo de los 150 °C la cual se atribuyen con pérdida de solvente y de residuos orgánicos provenientes de la síntesis. Sin embargo, se observa un comportamiento diferencial entre las muestras en el intervalo de 200 a 400 °C.

En este rango, la muestra preparada con EDTA (Bi-E) presenta una pérdida adicional de aproximadamente 5–6 %. Esta pérdida corresponde a la descomposición térmica del EDTA residual que implica la liberación de productos gaseosos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>, lo que indica que el agente quelante no fue completamente eliminado o formó complejos con el bismuto (132). Posteriormente, ambas muestras presentan una pérdida de masa significativa entre los 580 y 700 °C, asociada a la descomposición del BiOBr, según la siguiente reacción:



Finalmente, cuando la temperatura es superior a 800 °C en ambas muestras, se observa otra pérdida de masa (~2–3 %), que puede atribuirse a transformaciones de fase del óxido de bismuto. A partir de este análisis, se seleccionó 450 °C como temperatura de calcinación para depositar los catalizadores sobre PE.

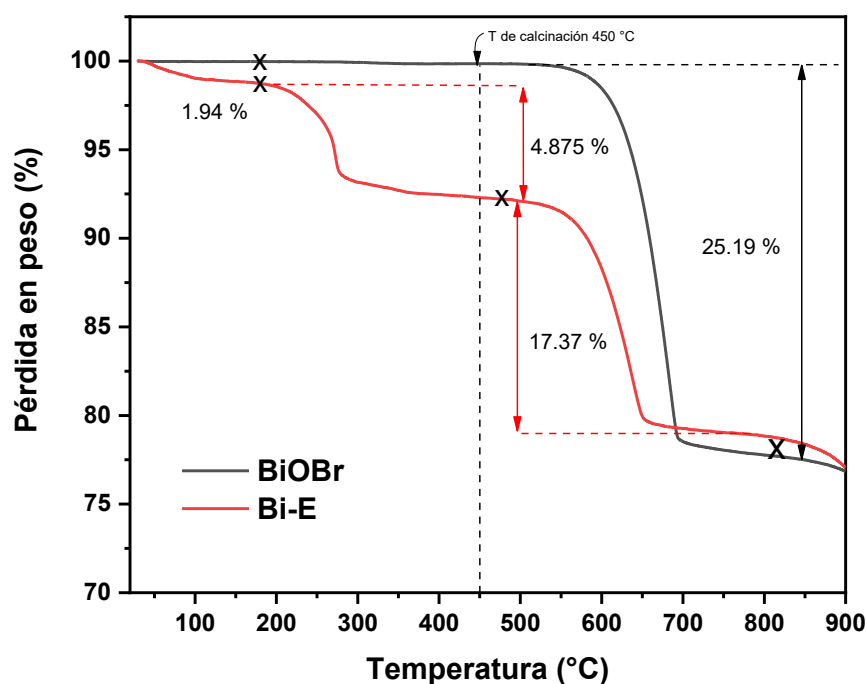


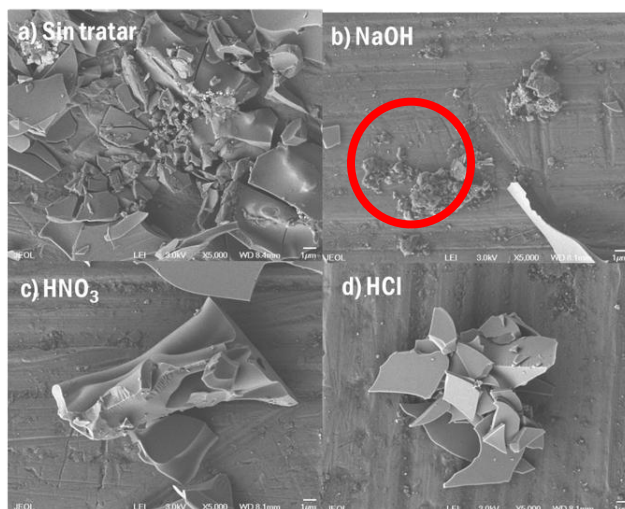
Figura 24. Termograma de BiOBr y Bi-E.

## 3.2. Caracterización del sustrato soporte (perlita expandida)

### 3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para eliminar impurezas en la superficie de PE, previamente se trató con  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  o  $\text{NaOH}$  y se realizaron lavados como se describe en la sección 2.3.2. En la Figura 25a, se presenta la micrografía de la PE sin tratar, donde se observa una estructura de láminas no porosas y desordenadas. Como se puede notar en el resto de las micrografías, ninguno de los tres tratamientos causó cambios significativos en la morfología o porosidad de la PE, manteniéndose las placas amorfas sin un acomodo estructural definido (133). Sin embargo, la finalidad principal de estos tratamientos fue la eliminación de impurezas orgánicas e inorgánicas presentes en la muestra que puedan influir en la interacción de la PE con el catalizador a soportar o en la degradación del contaminante.

En el tratamiento con  $\text{NaOH}$  mostrado en la Figura 25b, aún se pueden observar restos de impurezas (círculo rojo) o incluso aglomeraciones de posibles productos de reacción con el  $\text{NaOH}$ , lo que sugiere una limpieza parcial. En contraste, los tratamientos con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$  (Figuras 25c y 25d), muestran una mayor eficiencia en la eliminación de estas impurezas de la PE. Dado estos resultados, se optó por utilizar  $\text{HNO}_3$ , ya que además de remover las impurezas es conocido por su capacidad como agente oxidante, lo que contribuye a una limpieza más completa.



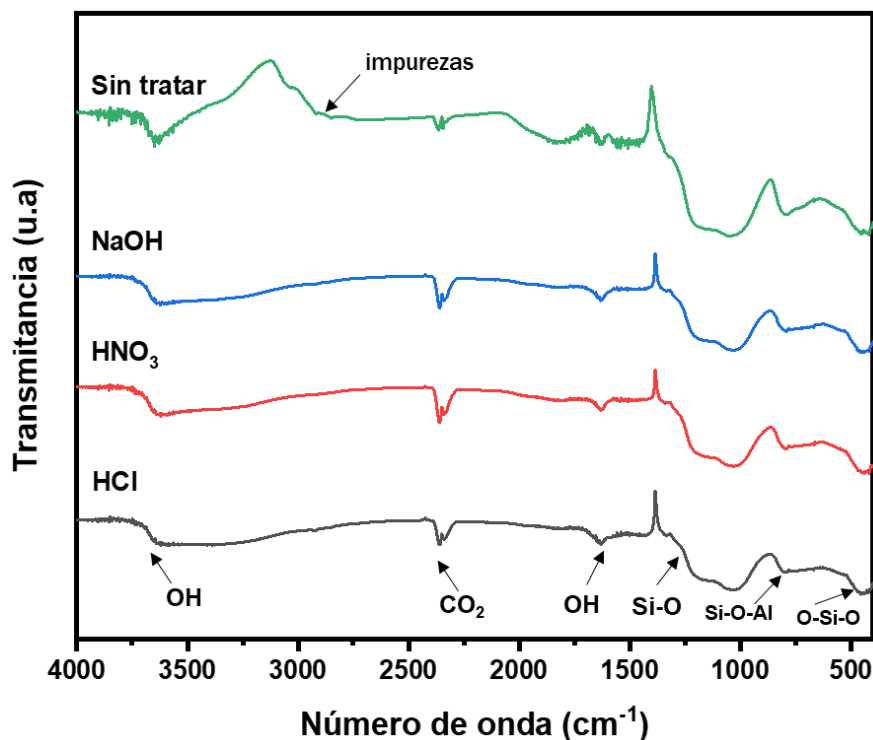
**Figura 25.** Imágenes SEM (5,000X) de la PE después de los diferentes tratamientos a) sin tratar, b)  $\text{NaOH}$ , c)  $\text{HNO}_3$  y d)  $\text{HCl}$ .

### 3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 26 se presentan los espectros de infrarrojo de la PE sin tratar y de sus diferentes tratamientos. En todos los espectros se muestran las mismas señales correspondientes a la perlita expandida.

La banda vibracional característica de la perlita se encuentra alrededor de 1000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , asociada al enlace Si-O, la cual es más intensa debido a que la composición principal de la PE es el  $\text{SiO}_2$ . Por otro lado, otra señal característica de la PE se encuentra alrededor de 750  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la banda de estiramiento vibracional del Si-O.

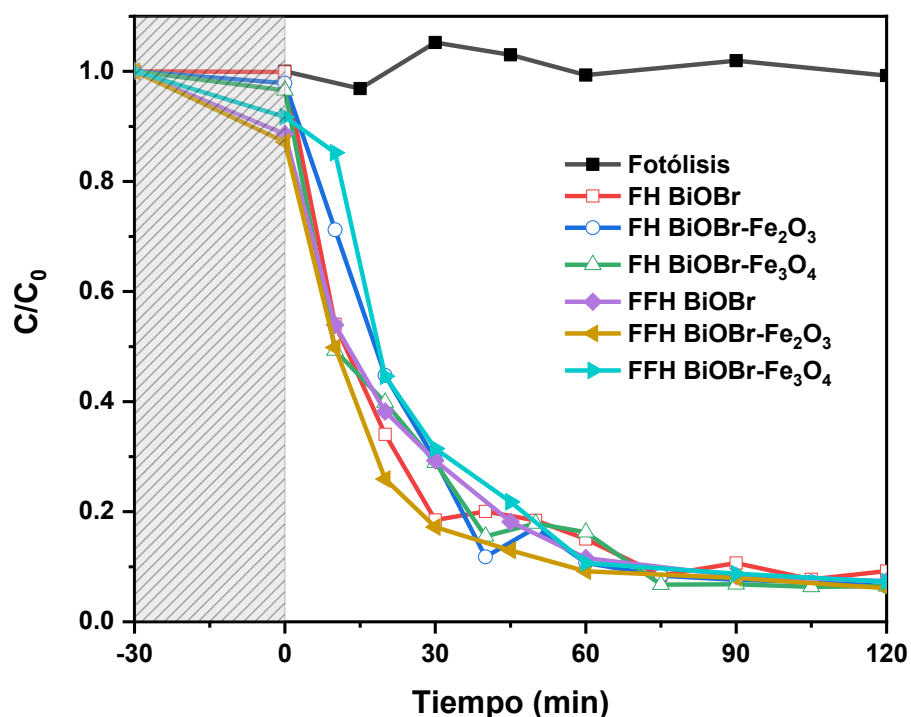
Adicionalmente, se identificaron bandas relacionadas con el grupo hidroxilo (-OH) alrededor de 3500  $\text{cm}^{-1}$  (vibraciones de estiramiento) y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (vibraciones de flexión), lo que sugiere la adsorción de moléculas de agua en la superficie. También se observó una señal característica en 2400  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida al  $\text{CO}_2$  atmosférico adsorbido en las muestras.



**Figura 26.** Espectros de FTIR de los diferentes tratamientos, a) sin tratar, b) NaOH, c)  $\text{HNO}_3$  y d) HCl.

### 3.3. Pruebas de degradación de norfloxacin

Para seleccionar el catalizador BiOBr-FexOy más adecuado para el diseño experimental, se realizaron pruebas de degradación de norfloxacin (NOR, 20 mg/L) mediante fotocátalisis heterogénea (FH) y foto-Fenton heterogéneo (FFH), con los catalizadores sintetizados en polvo (BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o BiOBr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) bajo radiación solar simulada, a pH inicial de 3 y 40 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para las pruebas tipo Fenton, como se muestra en la Figura 27. El contaminante no se fotoliza a pH 3, por lo que no tiene una contribución en la degradación bajo el tratamiento. Como se puede apreciar, no hay una diferencia en la actividad fotocatalítica entre los materiales con hierro y el BiOBr sin modificar, tampoco se observa diferencia entre los procesos de degradación (FH y FFH). Estos resultados pueden deberse al bajo contenido de hierro y su limitada disponibilidad en la superficie para reaccionar con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que limitó la acción de la reacción de Fenton. Debido a lo anterior y a los resultados de caracterización discutidos anteriormente (sección 3.2), se eligió soportar en PE el material que contiene hematita y que fue preparado con EDTA (BiFe-E).



**Figura 27.** Degradación de norfloxacin (20 mg/L) por fotocátalisis heterogénea (FH) y foto-Fenton heterogéneo (FFH) y usando los materiales BiOBr-FexOy. Condiciones: 0.5 g/L fotocatalizador, pH 3, 40 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fuente de luz: simulador solar 30 W/m<sup>2</sup>.

### 3.4. Diseño experimental

El diseño de experimentos permitió optimizar la respuesta de degradación del NOR bajo el tratamiento foto-Fenton heterogéneo bajo diferentes condiciones de reacción.

Se evaluó el composito BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-E/PE (denominado como BiFe-PE) bajo radiación solar simulada en medio acuoso por el proceso foto-Fenton heterogéneo utilizando un diseño de superficie de respuesta “Box Behnken”, evaluando los factores: cantidad de composito (1, 1.5 y 2 g/L), pH inicial (3, 5 y 7) y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20, 40 y 60 mmol/L).

En el Anexo III se muestran las gráficas de las pruebas de degradación del diseño experimental. En todos los experimentos se logró degradar >90% de NOR en 150 min de reacción con el catalizador soportado, en comparación con los materiales en suspensión (0.5 g/L) a los 60 min, los cuales tienen mayor área de contacto que el material soportado. En este tipo de materiales flotantes, la cantidad de catalizador total presente fue de aproximadamente 0.05 g/L, ya que no se cubre completamente la superficie del soporte.

Cuando se utiliza 1.5 g/L del composito, se observa una mayor velocidad de degradación ( $6.8 - 7.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) en comparación con 1 g/L ( $3.5 - 6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), lo que se atribuye a una mayor cantidad de sitios activos, mientras que la velocidad de degradación se reduce ( $3.5 - 5.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) con 2 g/L, ya que se crea un efecto pantalla debido a que el exceso de catalizador impide el paso de la radiación a la solución. Con respecto a la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se observó que su incremento mejora la velocidad de degradación, atribuido a la reacción Fenton por la presencia del hierro en el catalizador y/o a la propia fotólisis del peróxido que genera radicales  $\cdot\text{OH}$ . Por otro lado, se observó que un incremento en el pH, mejora la degradación, siendo pH 7 el valor óptimo, como lo han reportado otros autores (28,94). Sin embargo, un análisis más detallado y de acuerdo con la literatura, sugiere que este efecto se debe principalmente a la fotólisis directa del antibiótico a pH >3. Por lo tanto, a pH 5 y 7, se alcanzó una degradación superior al 60% en 2 h como se muestra en el Anexo III.

Debido a que en todos los experimentos se obtuvieron elevados porcentajes de degradación en los primeros minutos de reacción y que no se alcanzó algún grado de mineralización del contaminante bajo las condiciones evaluadas, se decidió tomar como variable de respuesta la constante de velocidad aparente ( $K_{ap}$ ) calculada hasta los 30 min de reacción. Los resultados

se muestran en la Tabla 17. El experimento que presenta una mayor  $K_{ap}$  es usando 1.5 g/L de catalizador, pH 7 y 60 mmol/L de  $H_2O_2$ , esto relacionado previamente con las curvas de degradación. Sin embargo, para determinar las condiciones óptimas de degradación, se realizó un análisis de superficie de respuesta y un análisis estadístico del diseño con el software Minitab 18.

**Tabla 17.** Matriz de diseño de experimentos.

| Experimentos | Factor A<br>Cantidad de<br>catalizador (g/L) | Factor B<br>pH | Factor C<br>$H_2O_2$<br>(mmol/L) | Respuesta<br>$K_{30 \text{ min}}$<br>( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) |
|--------------|----------------------------------------------|----------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1            | 1                                            | 3              | 40                               | 3.5                                                                 |
| 2            | 2                                            | 3              | 40                               | 3.1                                                                 |
| 3            | 1                                            | 7              | 40                               | 6.0                                                                 |
| 4            | 2                                            | 7              | 40                               | 5.7                                                                 |
| 5            | 1                                            | 5              | 20                               | 3.9                                                                 |
| 6            | 2                                            | 5              | 20                               | 4.0                                                                 |
| 7            | 1                                            | 5              | 60                               | 5.4                                                                 |
| 8            | 2                                            | 5              | 60                               | 5.5                                                                 |
| 9            | 1.5                                          | 3              | 20                               | 2.5                                                                 |
| 10           | 1.5                                          | 7              | 20                               | 7.1                                                                 |
| 11           | 1.5                                          | 3              | 60                               | 4.0                                                                 |
| <b>12</b>    | <b>1.5</b>                                   | <b>7</b>       | <b>60</b>                        | <b>7.8</b>                                                          |
| 13           | 1.5                                          | 5              | 40                               | 6.8                                                                 |
| 14           | 1.5                                          | 5              | 40                               | 7.2                                                                 |
| 15           | 1.5                                          | 5              | 40                               | 7.5                                                                 |

En la Tabla 18 se muestran los resultados del análisis de varianza de la respuesta  $K_{ap}$ , indicando las interacciones y los valores significativos de los factores propuestos en el diseño. El valor F del modelo de 12.53 y el valor F crítico es 5.41, por lo que  $F_{\text{calc}} > F_{\text{crit}}$  ( $12.53 > 5.41$ ), concluyendo que el modelo es significativo a un nivel de confianza de  $\alpha=0.05$ . Los valores de  $p < 0.05$  indican los términos significativos del modelo, en este caso los términos B, C, AA, BB y CC son significativos, lo que indica que el pH y la cantidad de  $H_2O_2$  son los factores predominantes en el proceso de degradación.

Los datos estadísticos de ajuste se muestran en la Tabla 19, el valor de la  $R^2$  (0.9575) indica que hay una buena relación entre el modelo y los resultados del experimento, por lo que el

modelo tiene un buen ajuste para la optimización del proceso. La  $R^2$  ajustada tiene un valor de 0.8811, indicando la falta de ajuste debido a que se incluyen factores que no son significativos en el modelo, como lo son las interacciones entre los factores, al eliminar estos términos se podría tener un mayor ajuste del modelo (134). La  $R^2$  predicha tiene un valor de 0.4011 significa que el modelo tiene una capacidad moderada-baja de predicción, este valor es menor que la  $R^2$  ajustada puede indicar un sobreajuste, es decir, que el modelo se ajustó demasiado a los datos experimentales. La relación señal ruido es de 9.5972, indica que la señal es más fuerte que el ruido, por lo que el modelo todavía puede usarse, se podría mejorar esta relación reduciendo el ruido en los datos o ajustando el modelo.

El modelo de polinomio cuadrado esta descrita en la siguiente ecuación 10:

$$y(k_{ap}) = -23.02 + 19.20A + 3.433B + 0.2267C + 0.025AB - 0.0000AC - 0.00500BC - 6.48A^2 - 0.2427B^2 - 0.002115C^2 \text{ (Ec 10)}$$

En el modelo de regresión polinómica cuadrática, A, B y C son los términos lineales, AB, AC y BC son los términos de interacción y  $A^2$ ,  $B^2$  y  $C^2$  son los términos cuadráticos. Cuando hay una interacción positiva indica que existe un efecto entre los factores y valores negativos de los términos de interacción indica un efecto negativo entre los factores. De acuerdo con la ecuación (10) la cantidad de catalizador y el pH tienen un efecto positivo, el cual tiene relación con las gráficas de degradación el cual al aumentar la cantidad de catalizador y el pH se obtienen velocidades de degradación mayores.

**Tabla 18.** Estadísticas de ajuste del modelo.

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| <b>Desviación estándar</b>       | 0.5182 |
| <b>Promedio</b>                  | 5.33   |
| <b>CV %</b>                      | 11.22  |
| <b><math>R^2</math></b>          | 0.9575 |
| <b><math>R^2</math> ajustado</b> | 0.8811 |
| <b><math>R^2</math> predicha</b> | 0.4011 |
| <b>Precisión</b>                 | 9.5972 |



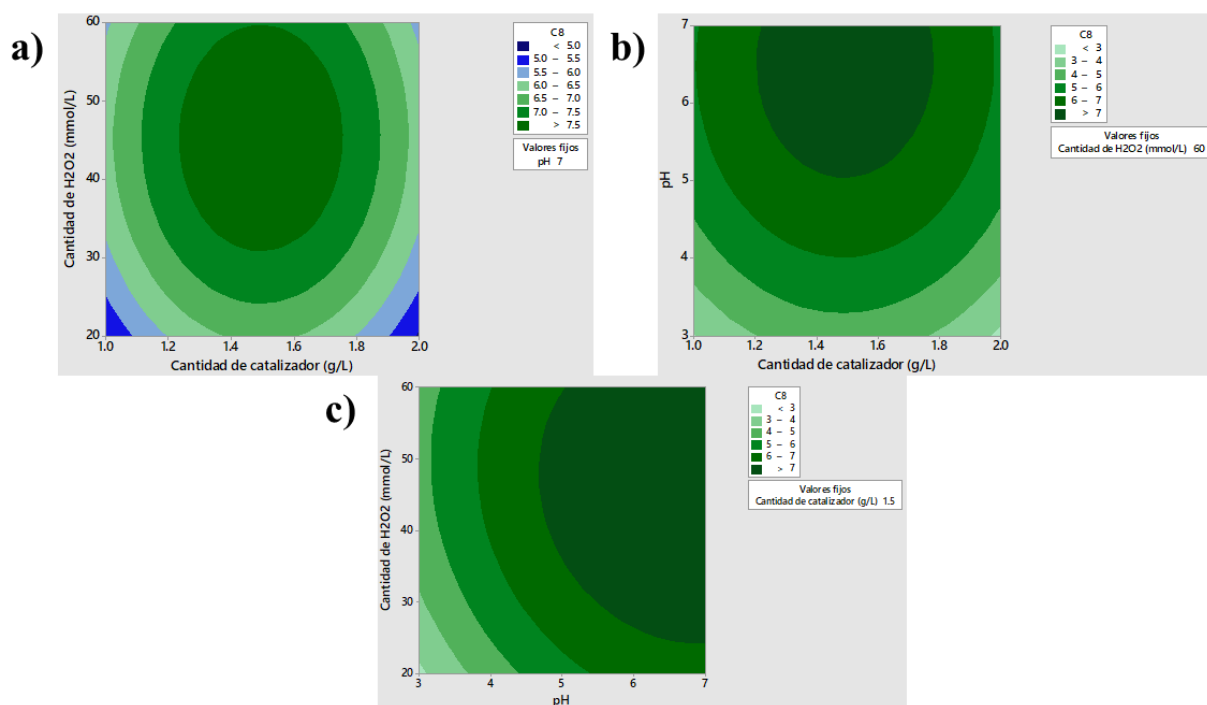
**Tabla 19.** *Análisis de varianza de la respuesta  $K_{ap}$ .*

| Fuente                           | GL | SC      | CM      | Valor F | Valor p       |
|----------------------------------|----|---------|---------|---------|---------------|
| Modelo                           | 9  | 40.3442 | 4.4827  | 12.53   | 0.006         |
| Lineal                           | 3  | 26.1925 | 8.7308  | 24.40   | 0.002         |
| A- Cantidad de catalizador (g/L) | 1  | 0.0313  | 0.0313  | 0.09    | 0.779         |
| B- pH                            | 1  | 22.7813 | 22.7813 | 63.66   | <b>0.0005</b> |
| C- Cantidad de $H_2O_2$ (mmol/L) | 1  | 3.3800  | 3.3800  | 9.45    | <b>0.028</b>  |
| Cuadrado                         | 3  | 13.9892 | 4.6631  | 13.03   | 0.008         |
| AA                               | 1  | 9.7001  | 9.7001  | 27.11   | 0.003         |
| BB                               | 1  | 3.4801  | 3.4801  | 9.73    | 0.026         |
| CC                               | 1  | 2.6416  | 2.6416  | 7.38    | 0.042         |
| Interacción de 2 factores        | 3  | 0.1625  | 0.0542  | 0.15    | 0.924         |
| AB                               | 1  | 0.0025  | 0.0025  | 0.01    | 0.937         |
| AC                               | 1  | 0.0000  | 0.0000  | 0.00    | 1.000         |
| BC                               | 1  | 0.1600  | 0.1600  | 0.45    | 0.533         |
| Error                            | 5  | 1.7892  | 0.3578  |         |               |
| Falta de ajuste                  | 3  | 1.5425  | 0.5142  | 4.17    | 0.199         |
| Error puro                       | 2  | 0.2467  | 0.1233  |         |               |
| Total                            | 14 | 42.1333 |         |         |               |

### Gráficos de contorno

A continuación, se presentan los gráficos de contorno para analizar el comportamiento de las interacciones de los factores con respecto a la respuesta ( $K_{ap}$ ). Se determinaron valores fijos a los factores: cantidad de catalizador 1.5 g/L, pH 7 y 60 mmol/L  $H_2O_2$ , esto por el análisis previo de las curvas degradación. La Figura 28a muestra la interacción de la cantidad de  $H_2O_2$  (mmol/L) y cantidad de catalizador (g/L), donde la respuesta ( $K_{ap}$ ) exhibe un incremento al aumentar la cantidad de  $H_2O_2$  de 35 a 55 mmol/L y al aumentar la cantidad de catalizador de 1.3 a 1.7 g/L se alcanza  $K_{ap} > 7.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Esto tiene relación en otros

trabajos donde al usar la mayor concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la mayor cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  aumentaba la respuesta porque tiene un efecto positivo por la reacción de Fenton (134,135).



**Figura 28.** Gráfico de contorno de la respuesta de  $K_{ap}$  evaluando los efectos de a) cantidad de catalizador (g/L) y cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mmol/L), b) pH y cantidad de catalizador (g/L), c) cantidad  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mmol/L) y pH. Valores fijos: pH 7, cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 mmol/L y cantidad de catalizador 1.5 g/L para a), b) y c), respectivamente.

En la Figura 28b, se muestra la interacción del pH y la cantidad de catalizador (g/L), la respuesta ( $K_{ap}$ ) exhibe un incremento al aumentar el pH de 3 a 7 y la cantidad de catalizador de 1.3 a 1.7 g/L alcanzando valores de  $K_{ap} > 7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . En la Figura 28c, se muestra la interacción de pH y la cantidad de catalizador, para obtener valores de  $K_{ap} > 7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , se requiere trabajar en valores de pH  $> 5$  y la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no es significativo al interaccionar con el pH, esto demostrándose en la ecuación (10) donde se obtiene un valor negativo en el coeficiente de interacción indicando que no hay un efecto entre ambos factores.

Posteriormente, se determinaron las condiciones óptimas de los factores para optimizar la respuesta relacionada a la  $K_{ap}$ . En el Anexo II se muestra el gráfico de optimización de los factores estudiados, donde las condiciones óptimas del diseño son las siguientes: **cantidad de catalizador 1.5 g/L, pH 7 y cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 mmol/L**. Con estas condiciones de reacción se realizaron las pruebas control y complementarias para estudiar el efecto de los

distintos procesos que contribuyen en la degradación del NOR y determinar si existe efecto sinérgico entre dichos procesos.

### 3.5. Pruebas control

Para estudiar la contribución de los procesos individuales que permiten la degradación de NOR, se realizaron distintos experimentos bajo las mejores condiciones evaluadas en la sección 3.3, utilizando el composito BiFe-PE y Bi-PE. Se evaluaron los procesos de fotólisis, adsorción, Fenton, fotocátalisis y foto-Fenton heterogéneo de forma individual mostrados en la Figura 29. Además, se calcularon las constantes de velocidad aparente ( $K_{ap}$ ) a los 30 min de reacción mostrados en la Tabla 20.

El proceso de fotólisis mostró una elevada degradación en la concentración del contaminante a pH 7 ( $K_{ap} = 2.62 \text{ min}^{-1}$ ), asociado a la fotólisis del fármaco. El NOR tiene dos valores de  $pK_a$  ( $pK_{a1} = 6.34$ ) y ( $pK_{a2} = 8.75$ ). Cuando el pH  $< 6.34$  predomina la especie protonada ( $\text{NOR}^+$ ), en la que el grupo amino permanece cargado positivamente; cuando el pH está entre 6.34 – 8.75, la molécula se encuentra en su forma neutra ( $\text{NOR}^0$ ), favoreciendo la fotólisis debido a una mayor absorción de radiación UV por parte del grupo aromático entre 250-300 nm (136,137). Cuando el pH  $> 8.75$ , el NOR se encuentra en su forma aniónica ( $\text{NOR}^-$ ), donde el grupo funcional carboxílico ha perdido un protón y el grado de fotólisis no se incrementa considerablemente (Anexo III).

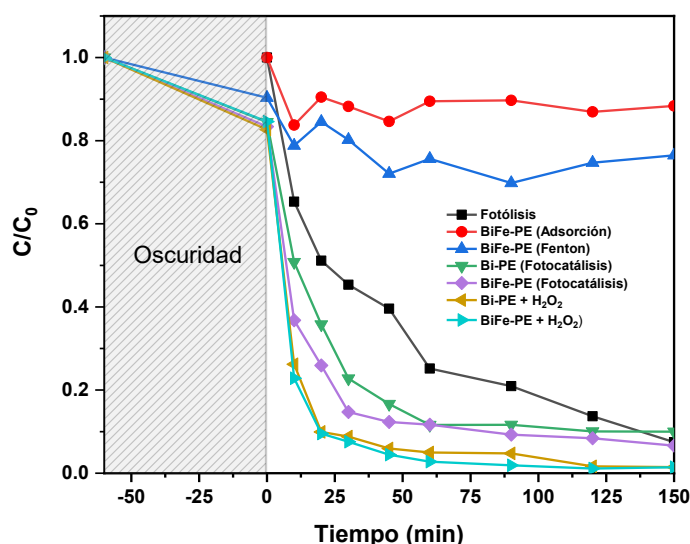
Por otro lado, la adsorción fue menor al 20% desde los primeros minutos hasta 150 min. Este comportamiento está relacionado con las propiedades del material, particularmente su área superficial y su punto de carga cero (PCZ) (Anexo III). El material presenta un pH<sub>CZ</sub> de 4.15, lo que significa que, a pH 7, su superficie está cargada negativamente. En estas condiciones, la interacción con el NOR es débil, ya que el NOR se encuentra en su forma neutra, lo que limita la atracción electrostática y en consecuencia hay poca adsorción.

El proceso Fenton heterogéneo, en ausencia de luz ( $\text{BiFe-PE} + \text{H}_2\text{O}_2$ ), mostró una baja degradación del contaminante (aproximadamente 20%), lo que puede deberse a la reacción entre el Fe del catalizador con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la contribución de la adsorción y a la propia oxidación del antibiótico con el peróxido de hidrógeno. Mientras que en presencia de luz aumenta la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) (48), aumentando la degradación. Por lo tanto, la

radiación solar mejora significativamente la eficiencia del proceso al potenciar la formación de especies reactivas responsables de la eliminación del contaminante.

El proceso fotocatalítico en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando el Bi-PE y BiFe-PE demostró una mayor velocidad de reacción en comparación con los procesos antes analizados. El material BiFe-PE mostró una  $K_{\text{ap}}$  de  $5.55 \text{ min}^{-1}$ , la cual es mayor que la del compuesto sin hierro ( $K_{\text{ap}} = 4.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). Esto se debe a que la incorporación de hierro en el BiFe-PE mejora la generación de especies reactivas, lo que aumenta la capacidad de degradación del contaminante. Además, el hierro actúa como un centro activo que facilita la transferencia de cargas con BiOBr durante la fotocatalisis, acelerando la velocidad de la reacción (45,115).

El proceso foto-Fenton heterogéneo con BiFe-PE, fue uno de los procesos más eficientes ( $K_{\text{apBiFe-PE}} = 8.12 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ); sin embargo, el composito sin Fe mostró una velocidad similar ( $K_{\text{apBi-PE}} = 7.69 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), debido a que en la caracterización previa se demostró que el Fe aun estando presente en el composito tiene una baja o pobre incorporación del metal, lo que indica que la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorece ligeramente la velocidad de reacción, pero la reacción de Fenton tiene una contribución mínima en la degradación, siendo la propia fotólisis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  la que contribuye a la generación de los radicales  $\cdot\text{OH}$ .



**Figura 29.** Pruebas control para la evaluación de los procesos individuales. Condiciones de reacción: cantidad de catalizador: 1.5 g/L, pH 7, NOR 20 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 mmol/L y fuente de luz: simulador solar 30  $\text{W/m}^2$ .

**Tabla 20.** Valores de  $K_{ap}$  (30 min) de los procesos individuales en la degradación de NOR usando las condiciones óptimas de reacción.

| Material/ proceso                             | $K_{ap}$ ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| UV-Vis                                        | 2.62                                    |
| Bi-PE/UV-Vis                                  | 4.28                                    |
| BiFe-PE/UV-Vis                                | 5.55                                    |
| Bi-PE/UV-Vis/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>    | 7.69                                    |
| BiFe-PE /UV-Vis/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 8.12                                    |

### 3.6. Pruebas complementarias

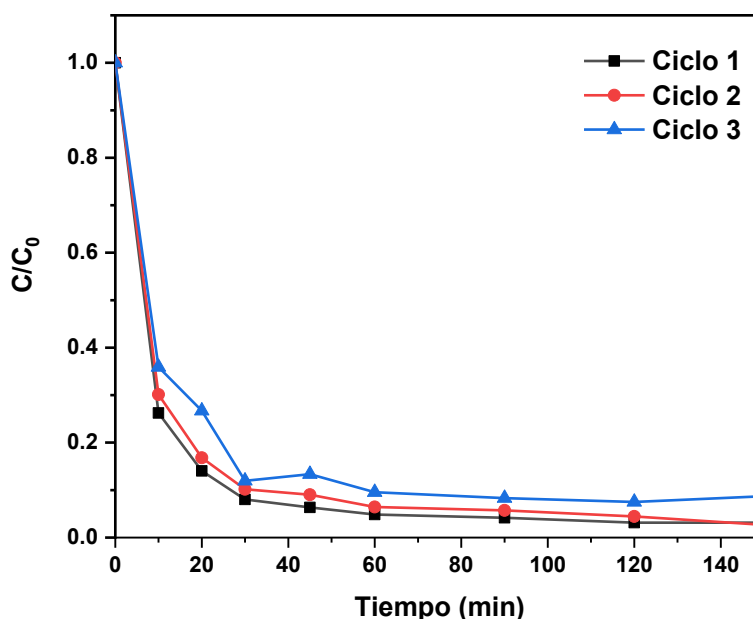
#### Estabilidad y reutilización del catalizador

Como se puede observar en la Figura 30a, después del tratamiento foto-Fenton heterogéneo con el compuesto (BiFe-PE), queda material suspendido. Para identificar las partículas en suspensión, se dejó sedimentar y se recuperó el sólido. El análisis de FTIR (Figura 30b) demostró que esas partículas se deben principalmente al compuesto, ya que se mantienen las señales características de PE y del catalizador. Durante la agitación magnética, las esferas flotantes entran en el vórtex causando su fragmentación aún a baja velocidad de agitación. Esto se debe a que la PE es un material volcánico poroso de baja resistencia mecánica (138).



**Figura 30.** a) Aspecto de la suspensión antes y después del tratamiento con el compuesto, b) espectro FTIR antes del uso y del sólido sedimentado.

La Figura 31 muestra los resultados de la capacidad de reutilización del composite BiFe-PE durante tres ciclos consecutivos de reacción para la degradación del norfloxacin bajo las condiciones óptimas de reacción. Como se observa, el catalizador mantiene una actividad similar durante los tres ciclos, aunque se aprecia una disminución progresiva en la eficiencia de eliminación del contaminante.

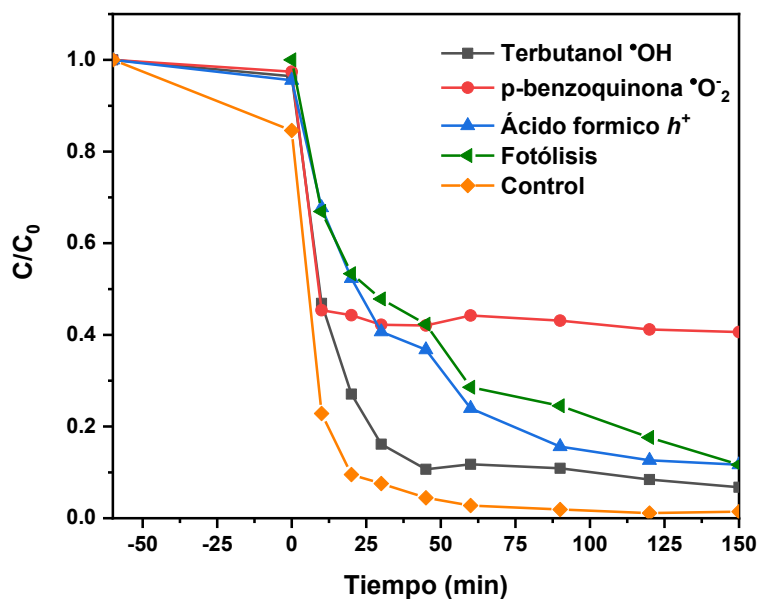


**Figura 31.** Pruebas de reúso de BiFe-PE bajo las mejores condiciones de reacción (1.5 g/L composite, pH 7 y 50 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en la degradación de NOR (20 mg/L).

### Contribución de las especies reactivas.

Con el objetivo de identificar las especies reactivas responsables de la degradación del norfloxacin, se realizaron pruebas de inhibición utilizando una serie de secuestrantes (Figura 32). En este trabajo se utilizó terbutanol para la inhibición de los radicales hidroxilo  $\cdot\text{OH}$ , la p-benzoquinona para la inactivación de los radicales superóxido  $\text{O}_2^{\cdot-}$  y el ácido fórmico para la inactivación de los huecos  $h^+$ . Los resultados indican que los huecos ( $h^+$ ) y los radicales  $\cdot\text{O}_2^-$  son las especies que más contribuyen en el proceso, ya que la presencia de ácido fórmico y p-benzoquinona produjo una marcada disminución de la eficiencia de eliminación del contaminante, siendo los radicales  $\text{O}_2^{\cdot-}$  los de mayor contribución en el proceso seguido de los fotohuecos. En el caso de los radicales  $\cdot\text{OH}$ , también participan en el mecanismo, aunque en menor medida. Cabe señalar que, de acuerdo con la literatura (54,139), BiOBr no posee el potencial en la banda de valencia adecuado para oxidar el agua y formar

el radical hidroxilo, por lo que la contribución de esta especie se atribuye a la reacción de Fenton y/o fotólisis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por otro lado, la fotólisis directa del norfloxacin tiene una alta contribución en la degradación del contaminante, pero es la activación del catalizador lo que logra su degradación completa. En conjunto, estos resultados sugieren que el mecanismo en la degradación de NOR empleando BiFe-PE está basado principalmente en procesos de oxidación avanzada mediados por  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y  $h^+$ , con una ligera contribución de  $\bullet\text{OH}$ .



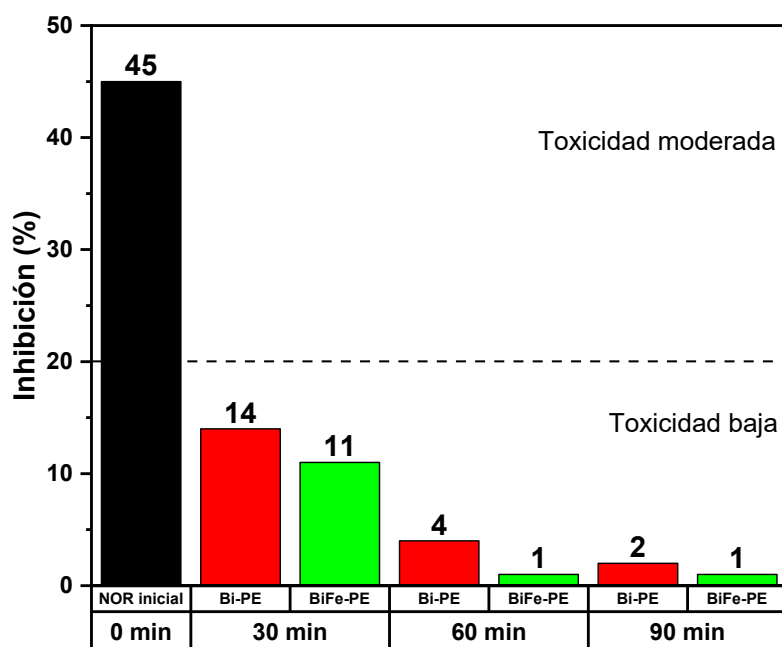
**Figura 32.** Evaluación de la contribución de las especies reactivas utilizando una serie de scavengers bajo las mejores condiciones de reacción (1.5 g/L compuesto, pH 7 y 50 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

### Evaluación de la toxicidad del efluente.

La toxicidad del NOR (20 mg/L, pH 7) en el efluente tratado mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo, utilizando los compositos Bi-PE y BiFe-PE, se evaluó exponiendo la bacteria *Vibrio fischeri* durante 10 minutos a dicho efluente. La toxicidad se determinó a través del porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia (IB), cuyos resultados se presentan en la Figura 33.

Las mediciones se realizaron antes y después de los tratamientos foto-Fenton heterogéneo utilizando los compositos Bi-PE y BiFe-PE. Cabe señalar que antes de cada prueba, se eliminó  $\text{H}_2\text{O}_2$  de la solución con sulfito de sodio para evaluar únicamente la toxicidad de los subproductos de reacción. Se ha reportado que un valor de IB igual o superior al 50 % indica alta toxicidad, mientras que valores entre 20% y 50% corresponden a toxicidad moderada.

Por otro lado, un IB inferior al 20% se considera baja toxicidad (140,141). El norfloxacinó sin tratar presentó una toxicidad inicial moderada (45% de inhibición de bioluminiscencia). Durante el proceso de degradación, ambos catalizadores (con y sin hierro) promovieron una disminución progresiva de la toxicidad. A los 30 min, la toxicidad se redujo a ~25 % con el BiFe-PE y a ~20 % con el Bi-PE, catalogando el efluente con una toxicidad baja. Finalmente, a los 60 y 150 min, la toxicidad fue prácticamente nula, indicando que los productos de degradación formados en estas condiciones presentaron baja toxicidad para *V. fischeri*. Cabe señalar que, si bien no se logró mineralizar el contaminante, el tratamiento propuesto fue efectivo para reducir la toxicidad del efluente. De esta manera, la presente investigación se puede considerar como una contribución efectiva para el desarrollo de estrategias novedosas que contribuyan a la eliminación de contaminantes peligrosos y de alta toxicidad en el ambiente.



**Figura 33.** Evaluación de la toxicidad a partir de la inhibición de la bioluminiscencia de *V. fischeri*. NOR 20 mg/L, pH 7, 50 mmol/L-1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 150 min de tratamiento bajo radiación solar simulada.



#### 4. CONCLUSIONES

- La incorporación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en BiOBr, conserva la fase tetragonal de BiOBr, distorsiona la estructura cristalina y produce materiales con morfología tipo flor conformada por nanohojas. La baja disponibilidad de Fe superficial, demostrada por las técnicas de caracterización empleadas, sugiere que el óxido de hierro se encuentra entre las nanohojas, limitando su interacción con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Todos los materiales preparados mostraron actividad fotocatalítica en la región visible destacando BiOBr- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por su mayor incorporación de hierro, mayor área superficial y menor recombinación electrón-hueco.
- La adición de EDTA durante la síntesis de BiOBr- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fue una estrategia efectiva para favorecer la dispersión de Fe sobre la superficie del catalizador y promover la interacción con  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante el proceso foto-Fenton heterogéneo. Así mismo, el uso de EDTA ocasionó un cambio en la morfología de las partículas, incrementó el área superficial y redujo el tamaño de partícula.
- La perlita expandida es un material adecuado para inmovilizar los catalizadores, mejorando su flotabilidad y facilitando la recuperación después de los tratamientos, sin interferir con la actividad fotocatalítica. En este sentido, el material BiFe-PE logró la degradación completa de NOR en 60 min bajo las mejores condiciones (1.5 g/L de composito, pH 7 y 50 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y se identificó al radical  $\bullet\text{O}_2^-$  como la principal especie reactiva en la degradación de NOR.
- La fotocatálisis heterogénea fue el principal mecanismo de degradación de NOR, ya que la contribución de la reacción Fenton fue mínima debido a la baja proporción de hierro sobre el catalizador, y aunque no se logró mineralizar el antibiótico, se sugiere la formación de subproductos e intermediarios de degradación de baja o nula toxicidad.
- Esta investigación representa una alternativa con alto potencial para el tratamiento del agua contaminada con antibióticos como el NOR, destacando su eficiencia, bajo costo, uso de luz visible (solar natural o simulada) y facilidad de recuperación del catalizador para reusos consecutivos.

## 5. REFERENCIAS

1. Water Pollution [Internet]. [citado el 19 de septiembre de 2024]. Disponible en: [https://wwf.panda.org/discover/knowledge\\_hub/teacher\\_resources/webfieldtrips/water\\_pollution/](https://wwf.panda.org/discover/knowledge_hub/teacher_resources/webfieldtrips/water_pollution/)
2. Introducción a la contaminación de aguas residuales | Resistencia de los arrecifes [Internet]. [citado el 19 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://reefresilience.org/es/management-strategies/wastewater-pollution/wastewater-pollution-introduction/>
3. Blair RM, Waldron S, Gauchotte-Lindsay C. Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period. *Water Res.* el 15 de octubre de 2019;163:114909.
4. Morone A, Mulay P, Kamble SP. 8 - Removal of pharmaceutical and personal care products from wastewater using advanced materials. En: Prasad MNV, Vithanage M, Kapley A, editores. *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology* [Internet]. Butterworth-Heinemann; 2019 [citado el 23 de septiembre de 2024]. p. 173–212. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128161890000081>
5. Jelic A, Gros M, Ginebreda A, Cespedes-Sánchez R, Ventura F, Petrovic M, et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res.* el 1 de enero de 2011;45(3):1165–76.
6. Anagnostopoulou K, Nannou C, Aschonitis VG, Lambropoulou DA. Screening of pesticides and emerging contaminants in eighteen Greek lakes by using target and non-target HRMS approaches: Occurrence and ecological risk assessment. *Sci Total Environ.* el 25 de noviembre de 2022;849:157887.
7. Koch C, Sures B. Degradation of brominated polymeric flame retardants and effects of generated decomposition products. *Chemosphere.* el 1 de julio de 2019;227:329–33.
8. Solís RR, Chávez AM, Monago-Maraña O, Muñoz de la Peña A, Beltrán FJ. Photo-assisted ozonation of cefuroxime with solar radiation in a CPC pilot plant. Kinetic parameters determination. *Sep Purif Technol.* el 1 de julio de 2021;266:118514.
9. Fluoroquinolones. En: *LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury* [Internet]. Bethesda (MD): National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases; 2012 [citado el 19 de septiembre de 2024]. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK547840/>
10. Thai T, Salisbury BH, Zito PM. Ciprofloxacin. En: *StatPearls* [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2024 [citado el 19 de septiembre de 2024]. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK535454/>
11. Bayer G. *Martindale: The Complete Drug Reference*. 38th ed. Aust Prescr. abril de 2015;38(2):59.
12. Emerging Contaminants: An Overview of Recent Trends for Their Treatment and Management Using Light-Driven Processes [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2073-4441/13/17/2340>

13. Las crisis del agua amenazan la paz mundial (informe) | UNESCO [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.unesco.org/es/articles/las-criisis-del-agua-amenazan-la-paz-mundial-informe>
14. What are the main sources of water pollution? [Internet]. 2023 [citado el 21 de enero de 2025]. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/en/about/contact-us/faqs/what-are-the-main-sources-of-water-pollution>
15. US EPA O. Municipal Wastewater [Internet]. 2015 [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.epa.gov/npdes/municipal-wastewater>
16. US EPA O. Sources and Solutions: Wastewater [Internet]. 2013 [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.epa.gov/nutrientpollution/sources-and-solutions-wastewater>
17. Sauvé S, Desrosiers M. A review of what is an emerging contaminant. Chem Cent J. el 26 de febrero de 2014;8(1):15.
18. Contaminantes emergentes [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes.html>
19. Perspectivas de los contaminantes emergentes en el mundo | Instituto Mexicano de Tecnología del Agua | Gobierno | gob.mx [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.gob.mx/imta/articulos/perspectivas-de-los-contaminantes-emergentes-en-el-mundo?idiom=es>
20. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations | Environmental Sciences Europe | Full Text [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-018-0135-3>
21. Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation | npj Clean Water [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.nature.com/articles/s41545-020-00086-y>
22. Full article: Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/1943815X.2010.511648>
23. Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Occurrence, Analysis and Effects | SpringerLink [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-540-74795-6>
24. Frontiers | Editorial: Emerging contaminants and their effect on agricultural crops [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.frontiersin.org/journals/plant-science/articles/10.3389/fpls.2023.1296252/full>
25. Martín J, Santos JL, Aparicio I, Alonso E. Microplastics and associated emerging contaminants in the environment: Analysis, sorption mechanisms and effects of co-exposure. Trends Environ Anal Chem. el 1 de septiembre de 2022;35:e00170.

26. Antimicrobial resistance [Internet]. [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance>
27. Le TH, Ng C, Chen H, Yi XZ, Koh TH, Barkham TMS, et al. Occurrences and Characterization of Antibiotic-Resistant Bacteria and Genetic Determinants of Hospital Wastewater in a Tropical Country. *Antimicrob Agents Chemother.* el 21 de noviembre de 2016;60(12):7449–56.
28. Guo C, Gao S, Lv J, Hou S, Zhang Y, Xu J. Assessing the photocatalytic transformation of norfloxacin by BiOBr/iron oxides hybrid photocatalyst: Kinetics, intermediates, and influencing factors. *Appl Catal B Environ.* el 15 de mayo de 2017;205:68–77.
29. Pham TDM, Ziora ZM, Blaskovich MAT. Quinolone antibiotics. *MedChemComm.* el 28 de junio de 2019;10(10):1719–39.
30. Yan A, Bryant EE. Quinolones. En: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2024 [citado el 20 de septiembre de 2024]. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557777/>
31. Sánchez-Morillas L, Rojas Pérez-Ezquerro P, González Morales ML, Mayorga C, González-Mendiola R, Laguna Martínez JJ. Fixed drug eruption due to norfloxacin and cross-reactivity with other quinolones. *Allergol Immunopathol (Madr).* el 1 de enero de 2013;41(1):60–1.
32. ScienceDirect [Internet]. [citado el 23 de septiembre de 2024]. xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com:5070/referencework/9780080552323/xpharm-the-comprehensive-pharmacology-reference>
33. Norfloxacin. En: LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury [Internet]. Bethesda (MD): National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases; 2012 [citado el 23 de septiembre de 2024]. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK547850/>
34. Mandaric L, Diamantini E, Stella E, Cano-Paoli K, Valle-Sistac J, Molins-Delgado D, et al. Contamination sources and distribution patterns of pharmaceuticals and personal care products in Alpine rivers strongly affected by tourism. *Sci Total Environ.* el 15 de julio de 2017;590–591:484–94.
35. Yang Y, Liu W, Xu C, Wei B, Wang J. Antibiotic resistance genes in lakes from middle and lower reaches of the Yangtze River, China: Effect of land use and sediment characteristics. *Chemosphere.* el 1 de julio de 2017;178:19–25.
36. Jia A, Wan Y, Xiao Y, Hu J. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. *Water Res.* el 1 de febrero de 2012;46(2):387–94.
37. Afonso-Olivares C, Torres-Padrón ME, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ. Assessment of the Presence of Pharmaceutical Compounds in Seawater Samples from Coastal Area of Gran Canaria Island (Spain). *Antibiotics.* junio de 2013;2(2):274–87.
38. Fick J, Söderström H, Lindberg RH, Phan C, Tysklind M, Larsson DGJ. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environ Toxicol Chem.* diciembre de 2009;28(12):2522–7.

39. Golovko O, Kumar V, Fedorova G, Randak T, Grabic R. Seasonal changes in antibiotics, antidepressants/psychiatric drugs, antihistamines and lipid regulators in a wastewater treatment plant. *Chemosphere*. el 1 de septiembre de 2014;111:418–26.
40. Martínez-Organiz Á, Bravo JEB, Llompart M, Dagnac T, Pablo Lamas J, Vázquez L, et al. Emerging pollutants and antibiotics removed by conventional activated sludge followed by ultraviolet radiation in a municipal wastewater treatment plant in Mexico. *Water Qual Res J*. el 4 de agosto de 2021;56(3):167–79.
41. Miao XS, Bishay F, Chen M, Metcalfe CD. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environ Sci Technol*. el 1 de julio de 2004;38(13):3533–41.
42. Golet EM, Alder AC, Giger W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ Sci Technol*. el 1 de septiembre de 2002;36(17):3645–51.
43. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application: Critical Reviews in Environmental Science and Technology: Vol 42, No 3 [Internet]. [citado el 23 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2010.507698>
44. Rayaroth MP, Aravindakumar CT, Shah NS, Boczkaj G. Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review. *Chem Eng J*. el 15 de febrero de 2022;430:133002.
45. Ganiyu SO, Nidheesh PV, Oturan MA. Chapter 23 - Synthesis and application of nanostructured iron oxides heterogeneous catalysts for environmental applications. En: Giannakoudakis D, Meili L, Anastopoulos I, editores. *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation* [Internet]. Elsevier; 2022 [citado el 23 de septiembre de 2024]. p. 583–608. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032390485800014X>
46. Mirzaei A, Chen Z, Haghighat F, Yerushalmi L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere*. el 1 de mayo de 2017;174:665–88.
47. Ameta R, K. Chohadia A, Jain A, Punjabi PB. Chapter 3 - Fenton and Photo-Fenton Processes. En: Ameta SC, Ameta R, editores. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* [Internet]. Academic Press; 2018 [citado el 23 de septiembre de 2024]. p. 49–87. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128104996000036>
48. Heterogeneous Photo-Fenton Reaction for Olive Mill Wastewater Treatment—Case of Reusable Catalyst [Internet]. [citado el 25 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/5/557>
49. Wang X, Zhang X, Zhang Y, Wang Y, Sun SP, Wu WD, et al. Nanostructured semiconductor supported iron catalysts for heterogeneous photo-Fenton oxidation: a review. *J Mater Chem A*. el 11 de agosto de 2020;8(31):15513–46.

50. Senasu T, Chankhanittha T, Hemavibool K, Nanan S. Solvothermal synthesis of BiOBr photocatalyst with an assistant of PVP for visible-light-driven photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics. *Catal Today*. el 15 de febrero de 2022;384–386:209–27.
51. Luo H, Zeng Y, He D, Pan X. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chem Eng J*. el 1 de marzo de 2021;407:127191.
52. Martínez A, Reyna-Cavazos K, Cuéllar E, Morales Ibarra R. Photocatalytic characterization of BiOCl and BiOBr prepared by polyol-assisted coprecipitation for the elimination of NO<sub>x</sub> from air. 2024.
53. Cai Y, Song J, Liu X, Yin X, Li X, Yu J, et al. Soft BiOBr@TiO<sub>2</sub> nanofibrous membranes with hierarchical heterostructures as efficient and recyclable visible-light photocatalysts. *Environ Sci Nano*. 2018;5(11):2631–40.
54. López-Velázquez K, Guzmán-Mar JL, Hernández-Ramírez A, González-Juárez E, Villanueva-Rodríguez M. Synthesis of Fe–BiOBr–N by microwave-assisted solvothermal method: Characterization and evaluation of its photocatalytic properties. *Mater Sci Semicond Process*. el 1 de marzo de 2021;123:105499.
55. Li K, Zhang H, Tang Y, Ying D, Xu Y, Wang Y, et al. Photocatalytic degradation and electricity generation in a rotating disk photoelectrochemical cell over hierarchical structured BiOBr film. *Appl Catal B Environ*. el 1 de marzo de 2015;164:82–91.
56. Zhang D, Liu H, Su C, Li H, Geng Y. Combustion synthesis of highly efficient Bi/BiOBr visible light photocatalyst with synergetic effects of oxygen vacancies and surface plasma resonance. *Sep Purif Technol*. julio de 2019;218:1–7.
57. Liu Z, Wu B, Zhu Y, Yin D, Wang L. Fe-Ions Modified BiOBr Mesoporous Microspheres with Excellent Photocatalytic Property. *Catal Lett*. el 1 de diciembre de 2012;142(12):1489–97.
58. Zheng Y, Li C, Meng X, Zhang Z. A conjugated composite of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BiOBr with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity. *J Mol Catal Chem*. el 1 de septiembre de 2016;421:16–28.
59. Gao S, Guo C, Hou S, Wan L, Wang Q, Lv J, et al. Photocatalytic removal of tetrabromobisphenol A by magnetically separable flower-like BiOBr/BiOI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanocomposites under visible-light irradiation. *J Hazard Mater*. el 5 de junio de 2017;331:1–12.
60. Zheng M, Ma X, Hu J, Zhang X, Li D, Duan W. Novel recyclable BiOBr/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO composites with remarkable visible-light photocatalytic activity. *RSC Adv*. el 26 de mayo de 2020;10(34):19961–73.
61. Visible light-driven photocatalytic degradation of methyl orange by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiOCl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub> composite photocatalyst - Barman - 2021 - Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering - Wiley Online Library [Internet]. [citado el 25 de septiembre de 2024]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/apj.2715>
62. Tang L, Lv Z qian, Xue Y cheng, Xu L, Qiu W hui, Zheng C miao, et al. MIL-53(Fe) incorporated in the lamellar BiOBr: Promoting the visible-light catalytic capability on the

- degradation of rhodamine B and carbamazepine. *Chem Eng J.* el 15 de octubre de 2019;374:975–82.
63. Song J, Zhu L, Yu S, Li G, Wang D. The synergistic effect of adsorption and Fenton oxidation for organic pollutants in water remediation: an overview. *RSC Adv.* 2024;14(45):33489–511.
  64. Singh M, Garg M. Perlite-based building materials — a review of current applications. *Constr Build Mater.* el 1 de junio de 1991;5(2):75–81.
  65. Kolvari E, Koukabi N, Hosseini MM. Perlite: A cheap natural support for immobilization of sulfonic acid as a heterogeneous solid acid catalyst for the heterocyclic multicomponent reaction. *J Mol Catal Chem.* el 1 de febrero de 2015;397:68–75.
  66. Açın Ok R, Kutluay S. Designing novel perlite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@8-HQ-5-SA as a promising magnetic nanoadsorbent for competitive adsorption of multicomponent VOCs. *Chemosphere.* el 1 de octubre de 2023;338:139636.
  67. Pham Thi TT, Nguyen VD, Nguyen NL, Pham TH, Nguyen Anh DK, Le Thi QN, et al. Immobilization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on perlite for photo-Fenton degradation of methylene blue. *Toxicol Environ Chem.* el 7 de febrero de 2022;104(2):232–45.
  68. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions [Internet]. [citado el 4 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2075-163X/12/2/205>
  69. EAG Laboratories [Internet]. [citado el 4 de diciembre de 2024]. XRD. Disponible en: <https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/x-ray-diffraction-xrd/>
  70. XRD Principle | West Campus Materials Characterization Core [Internet]. [citado el 4 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://ywcmatsci.yale.edu/principle-0>
  71. Kittel C. Introduction to solid state physics. 8. ed., [repr.]. Hoboken, NJ: Wiley; 20. 680 p.
  72. Scanning Electron Microscopes (SEM) | Science Basics | Products | JEOL Ltd. [Internet]. [citado el 5 de diciembre de 2024]. Scanning Electron Microscopes (SEM) | Science Basics | Products | JEOL Ltd. Disponible en: <https://www.jeol.com/>
  73. Handbook of Materials Characterization | SpringerLink [Internet]. [citado el 5 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-92955-2>
  74. Nanakoudis A. Advancing Materials. 2019 [citado el 5 de diciembre de 2024]. What is SEM? Scanning Electron Microscopy Explained. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>
  75. What is EDS? | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy [Internet]. [citado el 5 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://www.bruker.com/en/landingpages/bna/technology/what-is-eds.html>
  76. Oxford Instruments [Internet]. [citado el 5 de diciembre de 2024]. What is EDS/EDX? - Nanoanalysis. Disponible en: <https://nano.oxinst.com/campaigns/what-is-eds/edx>

77. Análisis EDS | Espectroscopia de energía dispersiva - MX [Internet]. [citado el 5 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/eds-technology.html>
78. Atomic Absorption Spectroscopy, How Does AAS Work, AAS FAQs | Agilent [Internet]. [citado el 5 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/atomic-absorption/flame-atomic-absorption-instruments/how-does-aas-work-aas-faqs>
79. Atomic Absorption Spectrometry (AAS) Information - MX [Internet]. [citado el 5 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/atomic-absorption-aa-information.html>
80. Integrating Spheres [Internet]. [citado el 28 de enero de 2025]. Disponible en: [https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/uv/essential\\_knowledge/integratingspheres.html](https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/uv/essential_knowledge/integratingspheres.html)
81. Landi S, Segundo IR, Freitas E, Vasilevskiy M, Carneiro J, Tavares CJ. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Commun.* el 1 de enero de 2022;341:114573.
82. Morozzi P, Ballarin B, Arcozzi S, Brattich E, Lucarelli F, Nava S, et al. Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters. *Atmos Environ.* el 1 de mayo de 2021;252:118297.
83. FTIR Analysis | RTI Laboratories [Internet]. admin; 2016 [citado el 7 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>
84. FTIR | Microscopios FTIR | Espectrómetros FTIR | Thermo Fisher Scientific - MX [Internet]. [citado el 7 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/fourier-transform-infrared-spectroscopy.html>
85. FTIR Spectroscopy: Basics, Applications, FAQs | Agilent [Internet]. [citado el 7 de diciembre de 2024]. Disponible en: <https://www.agilent.com/en/support/molecular-spectroscopy/ftir-spectroscopy/ftir-spectroscopy-basics-faqs>
86. Sing KSW. Physisorption of nitrogen by porous materials. *J Porous Mater.* el 1 de julio de 1995;2(1):5–8.
87. Micromeritics [Internet]. [citado el 27 de enero de 2025]. Gas Adsorption. Disponible en: <https://micromeritics.com/gas-adsorption>
88. Mitrić J. 2 - Properties and characterization of rare-earth-activated phosphors. En: Dubey V, Dubey N, Domańska MM, Jayasimhadri M, Dhoble SJ, editores. *Rare-Earth-Activated Phosphors* [Internet]. Elsevier; 2022 [citado el 29 de enero de 2025]. p. 43–58. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323898560000146>



89. Tanzi MC, Farè S, Candiani G. Chapter 7 - Techniques of Analysis. En: Tanzi MC, Farè S, Candiani G, editores. *Foundations of Biomaterials Engineering* [Internet]. Academic Press; 2019 [citado el 29 de enero de 2025]. p. 393–469. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081010341000074>
90. Ratna D. Chapter 6 - Characterization, performance evaluation and lifetime analysis of thermoset resin. En: Ratna D, editor. *Recent Advances and Applications of Thermoset Resins (Second Edition)* [Internet]. Elsevier; 2022 [citado el 29 de enero de 2025]. p. 503–82. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323856645000041>
91. Stevie FA, Donley CL. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films*. el 1 de diciembre de 2020;38(6):063204.
92. Zheng J, Lyu Y, Wu B, Wang S. Defect engineering of the protection layer for photoelectrochemical devices. *EnergyChem*. el 1 de julio de 2020;2(4):100039.
93. Lv X, Yan DYS, Lam FLY, Ng YH, Yin S, An AK. Solvothermal synthesis of copper-doped BiOBr microflowers with enhanced adsorption and visible-light driven photocatalytic degradation of norfloxacin. *Chem Eng J*. diciembre de 2020;401:126012.
94. Ao X, Wang W, Sun W, Lu Z, Li C. Degradation and transformation of norfloxacin in medium-pressure ultraviolet/peracetic acid process: An investigation of the role of pH. *Water Res*. septiembre de 2021;203:117458.
95. Senasu T, Nijpanich S, Juabrum S, Chanlek N, Nanan S. CdS/BiOBr heterojunction photocatalyst with high performance for solar-light-driven degradation of ciprofloxacin and norfloxacin antibiotics. *Appl Surf Sci*. noviembre de 2021;567:150850.
96. Guo C, Gao S, Lv J, Hou S, Zhang Y, Xu J. Assessing the photocatalytic transformation of norfloxacin by BiOBr/iron oxides hybrid photocatalyst: Kinetics, intermediates, and influencing factors. *Appl Catal B Environ*. el 15 de mayo de 2017;205:68–77.
97. Hernández-Coronado EE, Ruiz-Ruiz EJ, Hinojosa-Reyes L, Beltrán FJ, López-Gallego J, Gracia-Pinilla MÁ, et al. Effective degradation of cefuroxime by heterogeneous photo-Fenton under simulated solar radiation using  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. *J Environ Chem Eng*. el 1 de diciembre de 2021;9(6):106822.
98. Ramos-Delgado NA, Pino-Sandoval DA, López-Velázquez K, Englezos C, Villanueva-Rodríguez M, Gracia-Pinilla MA, et al. Acetaminophen oxidation under solar light using Fe-BiOBr as a mild Photo-Fenton catalyst. *J Photochem Photobiol Chem*. el 1 de enero de 2024;446:115124.
99. A Stable Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Expanded Perlite Composite Catalyst for Degradation of Rhodamine B in Heterogeneous Photo-Fenton System | Request PDF [Internet]. [citado el 25 de septiembre de 2024]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/321294686\\_A\\_Stable\\_Fe2O3Expanded\\_Perlite\\_Composite\\_Catalyst\\_for\\_Degradation\\_of\\_Rhodamine\\_B\\_in\\_Heterogeneous\\_Photo-Fenton\\_System](https://www.researchgate.net/publication/321294686_A_Stable_Fe2O3Expanded_Perlite_Composite_Catalyst_for_Degradation_of_Rhodamine_B_in_Heterogeneous_Photo-Fenton_System)
100. Ngaha E, Sayen S, Guillon E, Duranoğlu D. Process optimization with Box-Behnken experimental design for photocatalytic degradation of thiamethoxam using perlite supported TiO<sub>2</sub>. *DESALINATION WATER Treat*. el 1 de enero de 2019;162:364–75.

101. Liu Y, Wang X, Sun Q, Yuan M, Sun Z, Xia S, et al. Enhanced visible light photo-Fenton-like degradation of tetracyclines by expanded perlite supported FeMo<sub>3</sub>O<sub>x</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> floating Z-scheme catalyst. J Hazard Mater. el 15 de febrero de 2022;424:127387.
102. da Cruz Severo E, Dotto GL, Silvestri S, dos Santos Nunes I, da Silveira Salla J, Martinez-de la Cruz A, et al. Improved catalytic activity of EDTA-modified BiFeO<sub>3</sub> powders for remarkable degradation of procion red by heterogeneous photo-Fenton process. J Environ Chem Eng. el 1 de agosto de 2020;8(4):103853.
103. Montoya-Zamora JM, Martínez-de la Cruz A, Cuéllar EL. Synthesis of BiOI photocatalyst by microwave method using EDTA as retarder of the reaction. Res Chem Intermed. el 1 de abril de 2017;43(4):2545–63.
104. Boddu VM, Hay KJ, Ghosh TK, Viswanath DS. Method for surface treating perlite sorbents for improved adsorbing of vapor phase metals and metal compounds at elevated temperatures [Internet]. US7524794B2, 2009 [citado el 23 de enero de 2025]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US7524794B2/en>
105. Khen LY, Mohtar SS, Aziz F, Wan Salleh WN, Yusof N, Jaafar J, et al. Floatable photocatalyst LaFeO<sub>3</sub>/modified expanded perlite composite for photocatalytic ammonia degradation. J Water Process Eng. diciembre de 2021;44:102401.
106. Kosar V, Križanac AM, Zelić IE, Kurajica S, Tomašić V. Photocatalytic Degradation of Neonicotinoid Insecticides over Perlite-Supported TiO<sub>2</sub>. Processes. septiembre de 2023;11(9):2588.
107. Zhang F, Peng Y, Yang X, Li Z, Zhang Y. Enhanced Photo-Assisted Fenton Degradation of Antibiotics over Iron-Doped Bi-Rich Bismuth Oxybromide Photocatalyst. Nanomaterials. enero de 2023;13(1):188.
108. Rabbani M, Haghverdi M, Heidari-Golafzani M, Rahimi R, Javaheri Kachousangi M. Preparation of a new adsorbent expanded perlite@ZnO@reduced graphene oxide for the synergistic photocatalytic-adsorption removal of organic pollutants. New J Chem. 2017;41(16):8011–5.
109. Wang J jin, Zhai XY, Zhang GY, Zhang JB, Zhao YF. Facile construction of BiOBr/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> *p-n* heterojunction by precipitation conversion at ambient temperature for charge transfer and photocatalytic activity. Solid State Sci. el 1 de julio de 2020;105:106288.
110. Ren X, Sun Y, Xing H, Zhao W, Zhang D, Yin J, et al. Magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C/BiOBr heterojunction for the enhanced visible light-driven photocatalytic performance. J Nanoparticle Res. el 30 de septiembre de 2018;20(10):268.
111. 1080312946b.pdf [Internet]. [citado el 25 de marzo de 2025]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/27715/1/1080312946b.pdf>
112. Wang Z, Liu C, Chen F, Chen R. Self-Assembly of Porous Hierarchical BiOBr Sub-Microspheres for Efficient Aerobic Photooxidation of Benzyl Alcohol under Simulated Sunlight Irradiation. Catalysts. junio de 2023;13(6):958.

113. Bárdos E, Márta V, Baia L, Todea M, Kovács G, Baán K, et al. Hydrothermal crystallization of bismuth oxybromide (BiOBr) in the presence of different shape controlling agents. *Appl Surf Sci.* el 15 de julio de 2020;518:146184.
114. Pham AN, Rose AL, Feitz AJ, Waite TD. Kinetics of Fe(III) precipitation in aqueous solutions at pH 6.0–9.5 and 25 °C. *Geochim Cosmochim Acta.* el 1 de febrero de 2006;70(3):640–50.
115. Lestari WW, Meilani R, Nurcahyo I, Larasati L. In Situ Green Synthesis of Mil-100(Fe) Modified Edta as an Enhanced Candidate Detoxifying Agent of Lead Heavy Metal (Pb) and Its Adsorption Characteristics [Internet]. In Review; 2021 [citado el 27 de febrero de 2025]. Disponible en: <https://www.researchsquare.com/article/rs-810297/v1>
116. Atomic-number (Z)-correlated atomic sizes for deciphering electron microscopic molecular images [Internet]. [citado el 12 de agosto de 2025]. Disponible en: <https://www.pnas.org/doi/epdf/10.1073/pnas.2114432119>
117. Qu J, Du Y, Ji P, Li Z, Jiang N, Sun X, et al. Fe, Cu co-doped BiOBr with improved photocatalytic ability of pollutants degradation. *J Alloys Compd.* el 10 de noviembre de 2021;881:160391.
118. Donohue MD, Aranovich GL. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Adv Colloid Interface Sci.* el 1 de julio de 1998;76–77:137–52.
119. Enhanced Hydrogen Production Using EDTA-Modified Bismuth Oxyhalide Via Visible Light Photocatalysis | Catalysis Letters [Internet]. [citado el 18 de junio de 2025]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-025-05011-x>
120. Sobhanardakani S, Jafari A, Zandipak R, Meidanchi A. Removal of heavy metal (Hg(II) and Cr(VI)) ions from aqueous solutions using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> thin films as a novel adsorbent. *Process Saf Environ Prot.* el 1 de noviembre de 2018;120:348–57.
121. Liu L, Xu Y, Hu Z, Yang J, Li Z, Zhu Y, et al. Novel EDTA modified steel slag-based catalyst for NO removal through heterogeneous Fenton processes. *J Hazard Mater.* el 15 de agosto de 2025;494:138794.
122. Wilczewska P, Bielicka-Giełdoń A, Ryl J, Sobaszek M, Sawczak M, Bogdanowicz R, et al. Development of novel (BiO)2OHCl/BiOBr enriched with boron doped-carbon nanowalls for photocatalytic cytostatic drug degradation: Assessing photocatalytic process utilization in environmental condition. *Appl Surf Sci.* el 1 de junio de 2022;586:152664.
123. Wilczewska P, Bielicka-Giełdoń A, Szczodrowski K, Malankowska A, Ryl J, Tabaka K, et al. Morphology Regulation Mechanism and Enhancement of Photocatalytic Performance of BiOX (X = Cl, Br, I) via Mannitol-Assisted Synthesis. *Catalysts.* marzo de 2021;11(3):312.
124. Xiang Y, Zou H, Xu Y, Deng Y, Zhu J, Wu W, et al. Synthesis of direct Z-scheme ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@BiOBr(110) heterojunction structure with high photocatalytic activity. *J Mater Sci Mater Electron.* el 1 de noviembre de 2019;30(21):19137–46.
125. Bielicka-Giełdoń A, Wilczewska P, Ślusarz R, Terzyk AP, Parnicka P, Szczodrowski K, et al. Controlled engineering of Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> and BiOBr via interactions between imidazolium ionic liquids and medium during synthesis as a simple method for enhancement of photocatalytic activity. *Catal Sci Technol.* el 27 de agosto de 2024;14(17):4968–85.

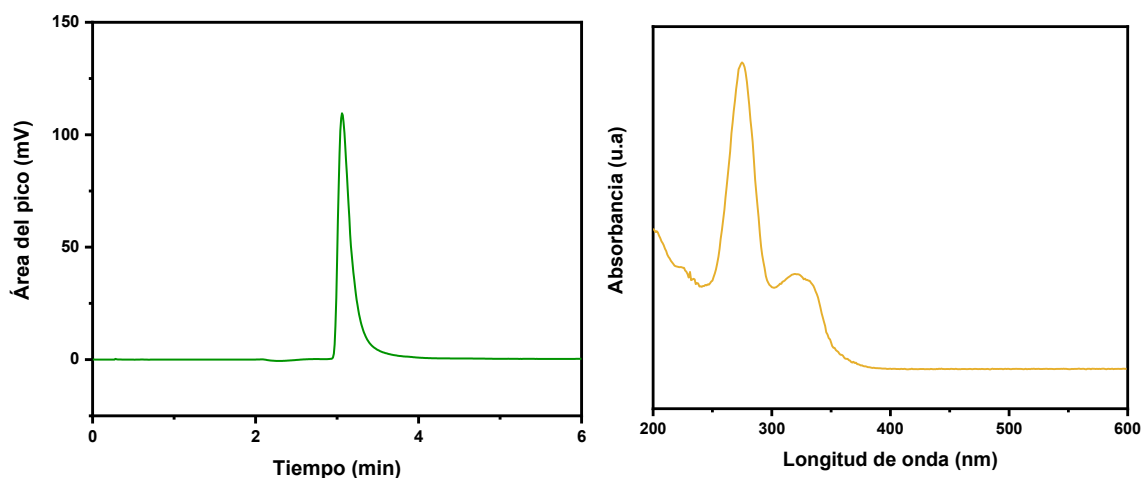
126. Pérez-Molina Á, Pastrana-Martínez LM, Pérez-Poyatos LT, Morales-Torres S, Maldonado-Hódar FJ. One-Pot Thermal Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO Composites for the Degradation of 5-Fluoruracil Cytostatic Drug under UV-LED Irradiation. *Nanomaterials*. enero de 2022;12(3):340.
127. Jang I, Leong HJ, Noh H, Kang T, Kong S, Oh SG. Preparation of N-functionalized TiO<sub>2</sub> particles using one-step sol–gel method and their photocatalytic activity. *J Ind Eng Chem*. el 25 de mayo de 2016;37:380–9.
128. López Velázquez K, Cabellos Quiroz JL, Hoil Canul ER, López Sánchez A, Guzmán Mar JL, Villanueva Rodríguez M. Degradación fotocatalítica de una mezcla de estrógenos en agua utilizando microesferas de BiOBr. *Emerg Trends Educ*. 2023;9(25):86–95.
129. Chen H, Niu Y, Xu H, Zhang S, Huang C, Cui Z. Construction and investigation of graphitic carbon nitride/expanded perlite composite photocatalyst with floating ability. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*. el 5 de septiembre de 2022;648:129384.
130. Maisang W, Promnopas S, Kaowphong S, Narksitipan S, Thongtem S, Wannapop S, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of BiOBr/BiOCl flowerlike composites used for photocatalysis. *Res Chem Intermed*. el 1 de abril de 2020;46(4):2117–35.
131. Ren X, Zhang X, Guo R, Zhang S, Wang L, Pu X. Bi and oxygen defects improved visible light photocatalysis with BiOBr nanosheets. *Nanotechnology*. septiembre de 2020;31(49):495405.
132. Wang X, Yang J, Chen Y, Zhang Y, Tang Y. EDTA-modified hydrothermal synthesis of a novel four-leaf clover-shape BiOBr microstructure. *Mater Lett*. el 1 de febrero de 2014;116:171–4.
133. Darkhosh F, Lashanizadegan M, Mahjoub AR, Cheshme Khavar AH. One pot synthesis of CuFeO<sub>2</sub> @ expanding perlite as a novel efficient floating catalyst for rapid degradation of methylene blue under visible light illumination. *Solid State Sci*. el 1 de mayo de 2019;91:61–72.
134. Guo C, Qin X, Guo R, Lv Y, Li M, Wang Z, et al. Optimization of heterogeneous Fenton-like process with Cu-Fe@CTS as catalyst for degradation of organic matter in leachate concentrate and degradation mechanism research. *Waste Manag*. el 1 de octubre de 2021;134:220–30.
135. Ramirez JH, Costa CA, Madeira LM. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catal Today*. el 30 de octubre de 2005;107–108:68–76.
136. Ahmad I, Bano R, Musharraf SG, Sheraz MA, Ahmed S, Tahir H, et al. Photodegradation of norfloxacin in aqueous and organic solvents: A kinetic study. *J Photochem Photobiol Chem*. abril de 2015;302:1–10.
137. Wang S, Wang Z. Elucidating Direct Photolysis Mechanisms of Different Dissociation Species of Norfloxacin in Water and Mg<sup>2+</sup> Effects by Quantum Chemical Calculations. *Molecules*. noviembre de 2017;22(11):1949.
138. Alexa-Stratulat SM, Taranu G, Toma AM, Olteanu I, Pastia C, Bunea G, et al. Effect of expanded perlite aggregates and temperature on the strength and dynamic elastic properties of cement mortar. *Constr Build Mater*. el 9 de agosto de 2024;438:137229.

139. Zhang S, Liu Y, Liao G, He J, Long F. Nano particle/microsphere TiO<sub>2</sub>/BiOBr Z-scheme heterojunction with high visible-light photocatalytic activity in tetracycline hydrochloride degradation. *J Mater Sci Mater Electron*. el 1 de diciembre de 2022;33(34):25878–90.
140. Backhaus T, Scholze M, Grimme LH. The single substance and mixture toxicity of quinolones to the bioluminescent bacterium *Vibrio fischeri*. *Aquat Toxicol*. el 1 de mayo de 2000;49(1):49–61.
141. Hoffmann C, Sales D, Christofi N. Combination ecotoxicity and testing of common chemical discharges to sewer using the *Vibrio fischeri* luminescence bioassay. *Int Microbiol*. el 1 de marzo de 2003;6(1):41–7.

## ANEXO I

### Método cromatográfico

En la Figura 34, se muestra el cromatograma y espectro de absorción del norfloxacin. En el cromatograma se muestra que el compuesto tiene un tiempo de retención de 3 min, este se leyó a 275 nm tomando como referencia el espectro de absorción.



**Figura 34.** Cromatograma y espectro de absorción de norfloxacin.

**Tabla 21.** *Parámetros analíticos para la determinación de NOR por HPLC.*

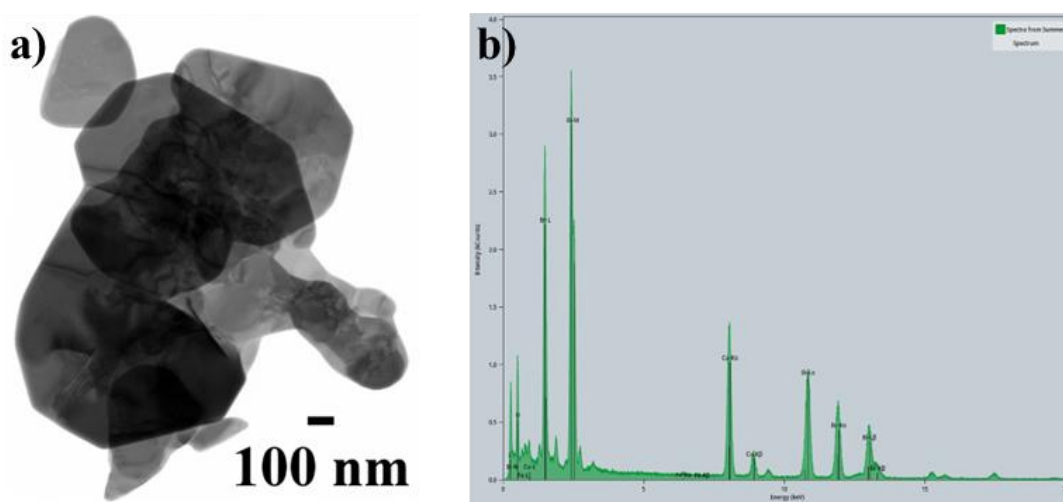
| Parámetros analíticos                |                       |
|--------------------------------------|-----------------------|
| Rango de trabajo                     | 2 – 25 mg/L           |
| Coeficiente de correlación ( $R^2$ ) | 0.9936                |
| LOD (mg/L)                           | 0.2318                |
| LOQ (mg/L)                           | 0.7726                |
| %CV (2, 10, 25 mg/L)                 | 6.95, 2.02, 0,87      |
| Ecuación de la recta                 | $y = 215.77x - 182.5$ |

## ANEXO II

### Caracterización de los materiales

El análisis de la muestra  $\text{BiOBr-Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 35) se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido en campo oscuro de alto ángulo (HAADF-STEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDX) con el objetivo de estudiar su morfología, tamaño y composición elemental. La imagen HAADF-STEM (Figura 35a) muestra partículas con diferentes contrastes, lo que indica la presencia de distintos elementos. Las regiones más brillantes corresponden a elementos más pesados, como el bismuto. La morfología observada revela que las partículas de BiOBr presentan una forma poligonal bien definida, característica de su estructura cristalina, mientras que las placas observadas tienen dimensiones de aproximadamente 100 nm.

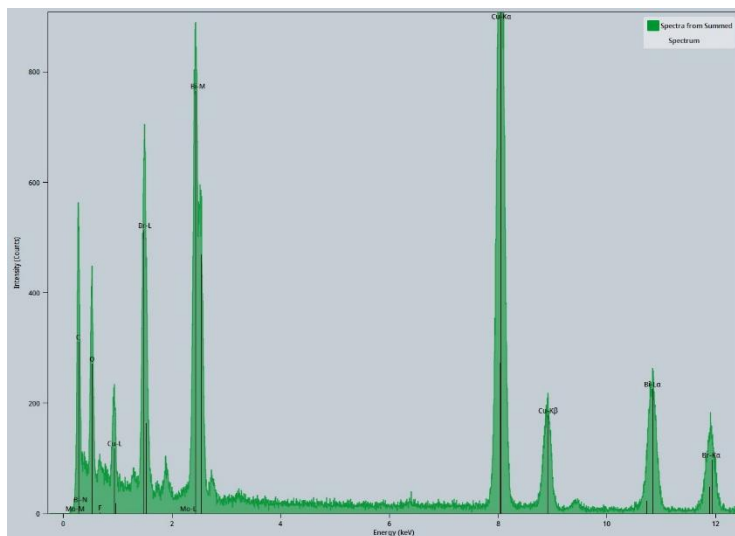
El espectro EDX (Figura 35b) confirma la composición del semiconductor al detectar señales correspondientes a Bi, Br y O, lo que corrobora la presencia de BiOBr. Adicionalmente, se observa un pico de cobre (Cu), atribuido al material del soporte utilizado en la medición TEM.



**Figura 35.** (a) Imagen HAAD-STEEM del  $\text{BiOBr-Fe}_3\text{O}_4$  y (b) el espectro EDX.

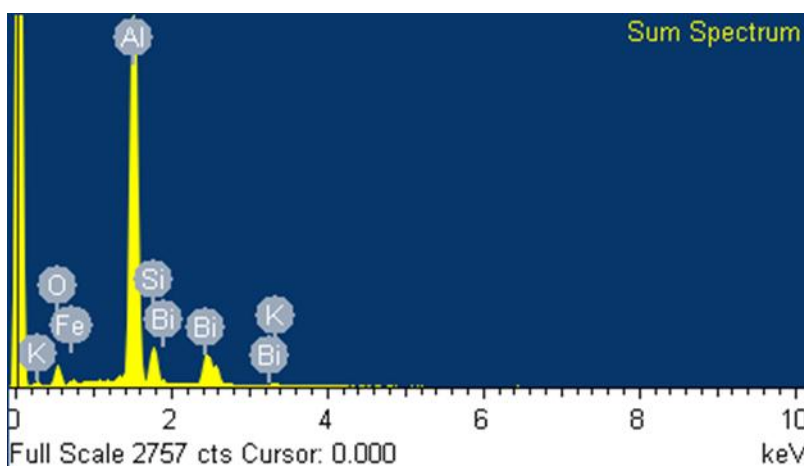
En ambas muestras, el espectro de EDS no detectó señales correspondientes al Fe, esto debido a que no hay suficiente cantidad de Fe en la superficie de la partícula en comparación

con los otros elementos, por lo que se tendría que hacer un análisis de otras partículas para comprobar la presencia de este elemento.



**Figura 36.** Análisis EDS de BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

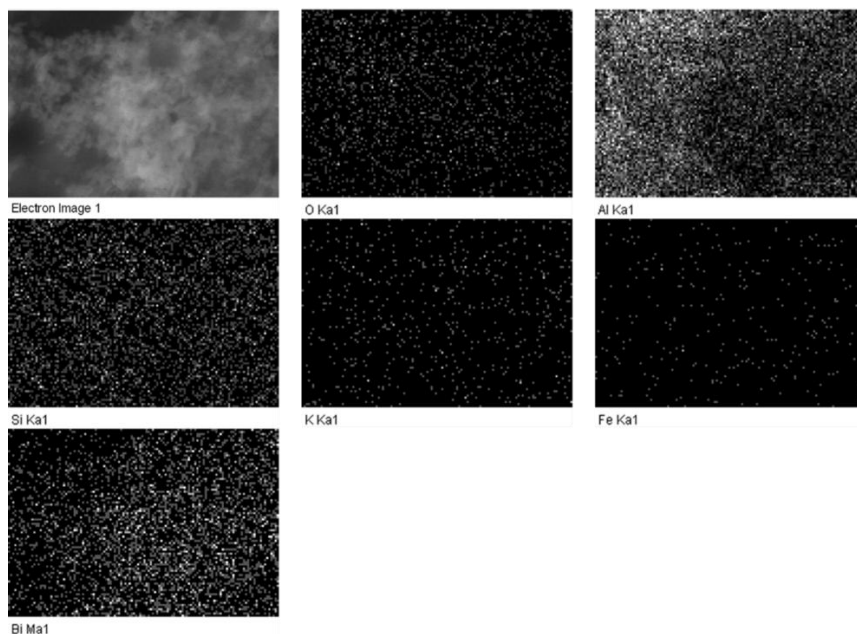
En la Figura 37 se presenta el análisis EDS del material BiFe-PE. En dicho análisis se identificaron los elementos Bi, O, Br, Fe, Si y Al, los cuales corresponden a la composición esperada del compuesto, confirmando así la presencia de estos elementos en la estructura del material.



**Figura 37.** Análisis EDS del BiFe-PE.

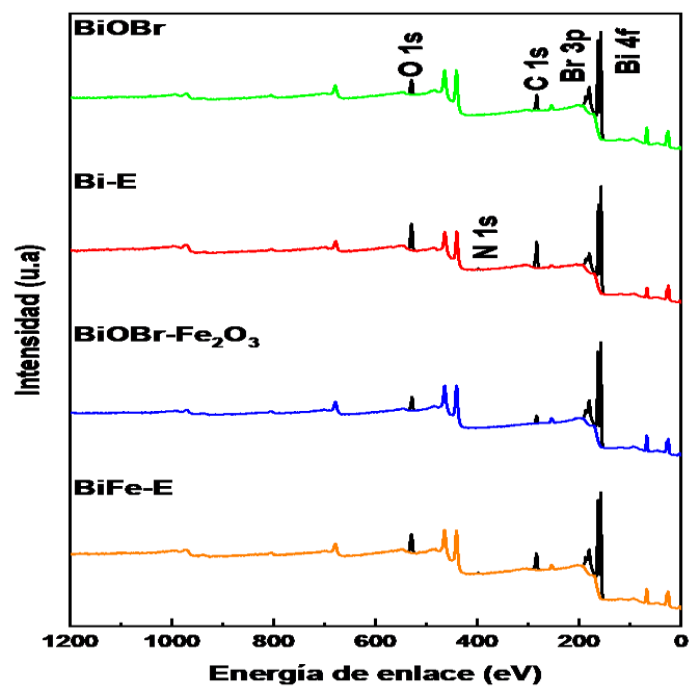


En la Figura 38 se muestra el mapeo elemental del BiFe-PE, mostrando una distribución homogénea de los elementos Bi, Br, O, Fe, Al y Si.



**Figura 38.** Mapeo elemental del fotocatalizador BiFe-PE.

Como se muestra en la Figura 39, se observan los surveys de los elementos Bi, O, Br, C y N (para los materiales con EDTA). Aunque se emplearon óxidos de hierro en la síntesis de algunos composites, no se detectaron picos evidentes de Fe en la superficie analizada, lo que sugiere una baja concentración superficial.

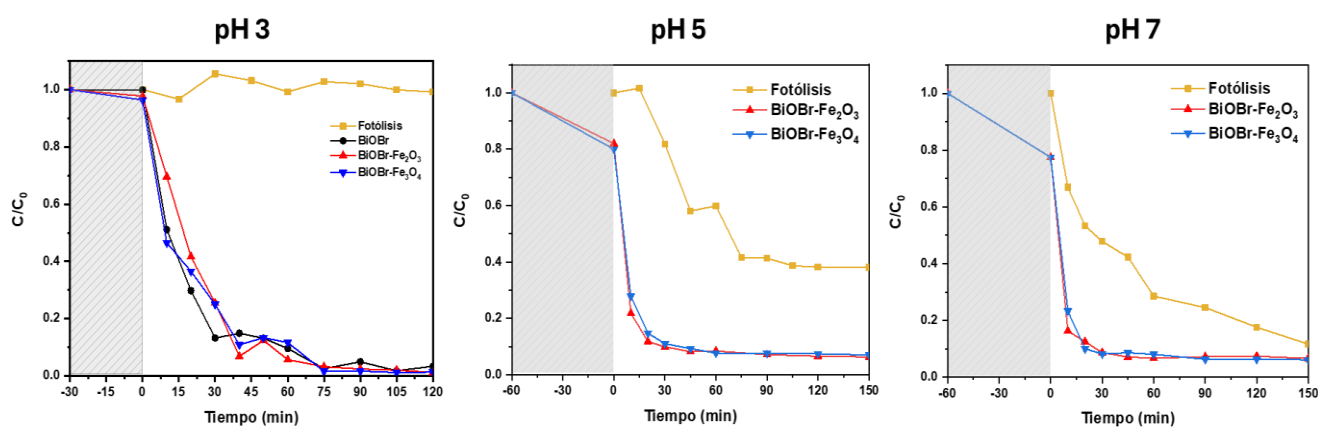


**Figura 39.** Survey de BiOBr en polvo modificado con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin y con EDTA.

## ANEXO III

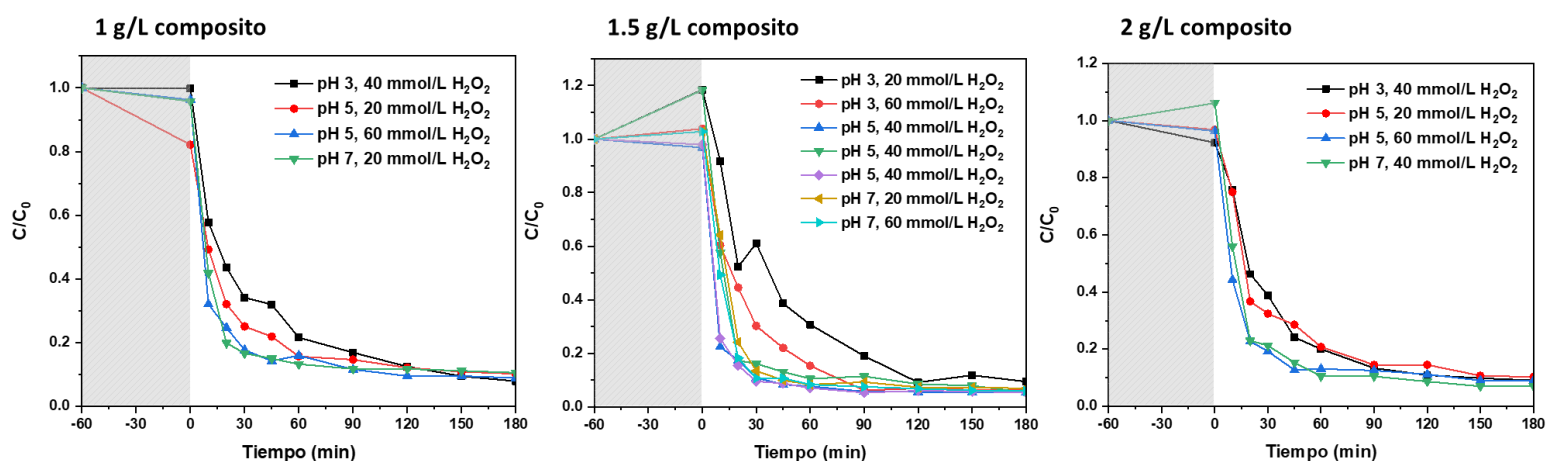
### Pruebas de degradación

En la Figura 40, se muestran las degradaciones fotocatalíticas de norfloxacinó usando los catalizadores en polvo (BiOBr-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) a distintos pH (3, 5 y 7).



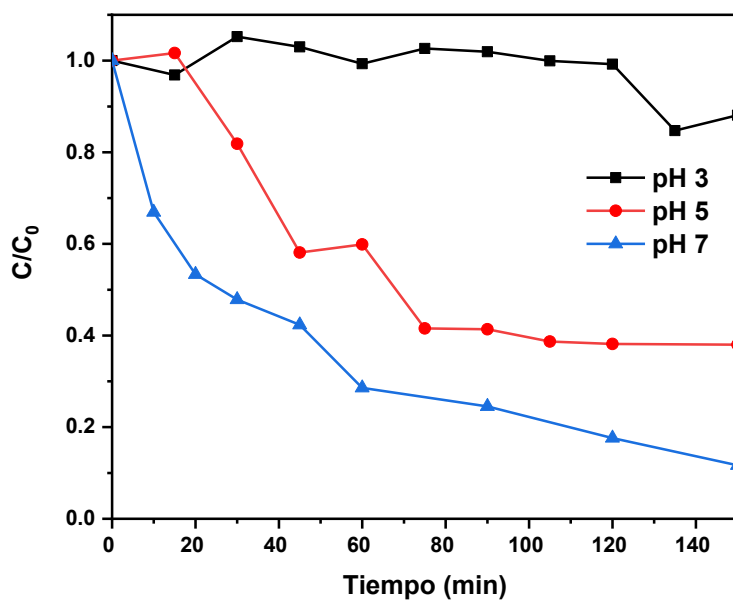
**Figura 40.** Degradación fotocatalítica de norfloxacinó a distintos pH, usando los fotocatalizadores propuestos. Condiciones: fotocatalizador, 0.5 g/L, 20 mg/L NOR, fuente de luz: simulador solar 30 W/m<sup>2</sup>.

En la Figura 41, se muestran las gráficas del diseño de experimentos de las degradaciones de norfloxacinó por foto-Fenton heterogéneo utilizando el compuesto BiFe-PE.



**Figura 41.** Degradación de NOR utilizando el compuesto BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-E/PE con las condiciones establecidas en el diseño experimental.

En la Figura 41, se muestran las gráficas de la fotólisis del norfloxacinó en distintos valores de pH, destacando que hay una mayor fotólisis del fármaco al aumentar el valor de pH ( $3 < 5 < 7$ ).



**Figura 42.** Fotólisis del NOR a pH 3, 5 y 7.

**Tabla 22.** Punto de carga cero de los materiales.

| Muestra                                       | PCZ  |
|-----------------------------------------------|------|
| BiOBr                                         | 4.22 |
| BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 4.06 |
| BiOBr EDTA                                    | 2.75 |
| BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> EDTA     | 3.12 |
| BiOBr-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PE EDTA | 4.15 |

## APÉNDICES

### A.- Cuantificación y disposición de residuos

Los residuos generados durante la realización de este proyecto se dispusieron y clasificaron de acuerdo con el reglamento establecido por el Departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas, quienes llevaron a cabo las labores de almacenaje y la disposición final de los residuos,

| Colector                                             | Residuo                                                                                                                |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Basura industrial</b>                             | Guantes de nitrilo, papel aluminio, papel de limpieza                                                                  |
| <b>Plástico impregnado con sustancias peligrosas</b> | Pipetas de transferencia, jeringas (sin aguja), Parafilm, puntas de micropipetas de 1 y 0.25 mL                        |
| <b>E orgánico</b>                                    | Residuos de síntesis, residuos de pruebas de degradación, residuos de pruebas de toxicidad,                            |
| <b>E inorgánico</b>                                  | Muestras digeridas por AAS                                                                                             |
| <b>C</b>                                             | Etanol absoluto                                                                                                        |
| <b>A</b>                                             | HCl, NaOH, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COOH (ácidos y bases diluidas), residuos de medición de pH |

## **B.- Resumen autobiográfico**

### **L.Q.I. Guillermo Cuéllar Malacara**

Nacido el 15 de marzo del 2000 en Monterrey, Nuevo León, México.

Hijo de Armando Cuéllar Vázquez y Fanny Vanessa Malacara Martínez.

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

#### *Formación*

- Licenciado en Química Industrial por la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León (2022).

#### *Experiencia profesional*

- Auxiliar en Laboratorio de Química Analítica, San Nicolás de los Garza (2019 – 2022).
- Practicante de Laboratorio de Fisicoquímica, Servicios de Ingeniería y Consultoría Ambiental (SICA) (2021 – 2022).

#### *Reconocimientos*

- Reconocimiento por participación en la semana cultural ICA 2025, Colegio Isabel la Católica.

#### *Participaciones en congresos*

- “Photocatalytic degradation of naproxen and ciprofloxacin in aqueous medium by using BiOBr-FexOy”. 32nd International Materials Research Congress 2024. Cancún, México. (18 – 23 agosto 2024).
- “Degradación fotocatalítica de fármacos usando BiOBr-FexOy”. III Día de los Procesos Sustentables. Facultad de Ciencias Químicas, UANL. ( 3 mayo 2024).

- “BiOBr-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deposited on Expanded Perlite to Remove Norfloxacin in Aqueous Media”. 2<sup>nd</sup> National Nanotechnology Congress. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL. San Nicolas de los Garza, México. (29 – 30 abril 2025).

*Trabajo por presentar*

- “Photocatalytic degradation of norfloxacin in aqueous media with BiOBr-iron oxide in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”. 9<sup>th</sup> Latin-American Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology (LACP3 2025). Aguascalientes, México. (28 – 31 octubre 2025).