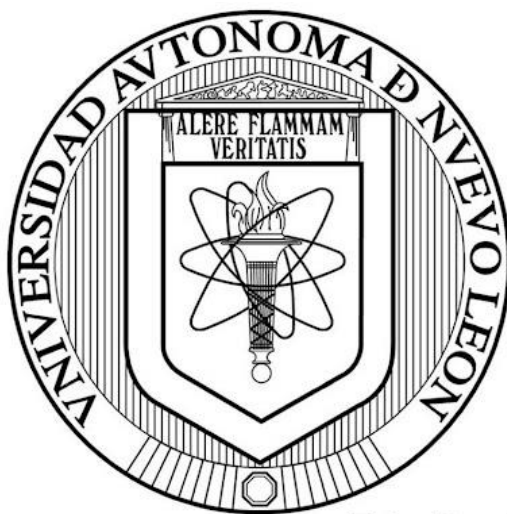


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATÁLITICA DE PROPRANOLOL EN MEDIO
ACUOSO MEDIANTE EL USO DE FOTOÁNODOS DE MWO_4 (M = Cu, Zn)**

Por:

L. Q. I. PATRICIA ITZEL BAUTISTA VILLEGAS

Matricula: 1855885

Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con
orientación en Química y Tecnología Ambiental

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Director de tesis

Fecha

DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATÁLÍTICA DE PROPRANOLOL EN MEDIO ACUOSO
MEDIANTE EL USO DE FOTOÁNODOS DE MWO_4
(M=Cu, Zn)



L. Q. I. Patricia Itzel Bautista Villegas
Tesisista



Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Director de tesis



Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Codirectora de tesis interna

DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATÁLÍTICA DE PROPRANOLOL EN MEDIO ACUOSO
MEDIANTE EL USO DE FOTOÁNODOS DE MWO_4
($\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}$)

Aprobación de Tesis:

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Presidente

Dr.
Secretario

Dr.
Vocal

Dr.
Suplente

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

DEDICATORIA

A mi familia la cual siempre me han alentado a seguirme superando, que nunca me han dejado rendirme a pesar de las dificultades y en los cuales encuentro un consuelo todos los días para seguir avanzando, gracias por todo y una vez más lo volvimos a lograr.

A mi fiel acompañante de cuatro patas, Missy, porque yo sé que nunca vas a leer esto, pero eres mi gran apoyo emocional.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, que me han apoyado y ayudado a cumplir mis sueños, ustedes han hecho la mayor parte del trabajo y este logró es mas de ustedes que mío.

A mis asesores, Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz y Dra. María de Lourdes Maya Treviño por el gran apoyo que me otorgaron, desde que estudie la licenciatura hasta terminar la maestría, que estuvieron dispuestos a resolver todas mis dudas a pesar de las dificultades a las que nos enfrentamos como equipo, por el tiempo dedicado a cada reunión a discutir cada resultado obtenido y sobre todo por el apoyo emocional brindado y lágrimas derramadas, son mi segunda familia.

A mis amigos y compañeros que estuvieron conmigo cuando mas lo necesité, así como al equipo de trabajo del LAFEAM por haber brindado tanto apoyo.

RESUMEN

Nombre: Patricia Itzel Bautista Villegas

Fecha de graduación: Junio, 2025

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATÁLÍTICA DE PROPRANOLOL EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE EL USO DE FOTOÁNODOS DE MWO_4

Candidata al grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química y Tecnología Ambiental

Área de estudio: Química y Tecnología Ambiental

Propósito y método de estudio:

Los contaminantes emergentes presentes en los cuerpos de agua representan un gran problema ambiental. Compuestos como el propranolol (PRO) es un fármaco de tipo β -bloqueador prescrito para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares o para tratar la hipertensión. En México, aproximadamente 40 millones de personas padecen enfermedades cardiovasculares (Ensanut, 2022), provocando un aumento en la concentración de estos fármacos los cuales pueden provenir de aguas residuales domésticas, industriales u hospitalarias y llegando a distintos cuerpos de agua, contribuyendo a la contaminación de este recurso por lo que es necesario la exploración de tecnologías para la eliminación de estos contaminantes. En esta investigación, se estudió la degradación fotoelectrocatalítica de PRO mediante el uso de fotocatalizadores de MWO_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$) y su funcionalización a fotoánodos. Para la caracterización de los fotocatalizadores en polvo, se determinó la estructura cristalina, propiedades optoelectrónicas y texturales con ayuda de las técnicas de con difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y fisisorción de N_2 . Asimismo, para la evaluación electroquímica de los fotoánodos de MWO_4 de la fotocorriente del ánodo se realizó un ensayo de respuesta de fotocorriente transitoria, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un sistema de tres electrodos. Para evaluar la actividad fotoelectrocatalítica de los fotoánodos se analizó

la degradación del propranolol y su seguimiento mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y la mineralización carbono orgánico total (COT).

Contribuciones y conclusiones

Los materiales preparados por método coprecipitación CuWO_4 y ZnWO_4 fueron analizados por DRX y UV-Vis-DRS los cuales presentaron fase cristalina triclinica (ICDD 01-088-0269) y monoclinica sanmartinita (ICDD 01-089-7624) y presentaron valores de energía de banda prohibida de 1.72 y 3.08 eV, respectivamente. La morfología presentada por cada material fue de partículas aglomeradas irregulares y con un área superficial de $15.29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para CuWO_4 y $2.03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para ZnWO_4 . Además de esto, los materiales sintetizados fueron depositado sobre un vidrio conductor (ITO) mediante técnica drop-casting al cual se le hicieron pruebas electroquímicas. Los electrodos obtenidos se caracterizaron por voltamperometría cíclica, respuesta fotocorriente transitoria y cronoamperometría, evidenciando buena conductividad y estabilidad eléctrica tras 4 h de medición. El electrodo de ZnWO_4 mostró la mayor densidad de fotocorriente (6000 nA cm^{-2}), superando al de CuWO_4 (1000 nA cm^{-2}). La actividad fotoelectrocatalítica se evaluó en la degradación del fármaco empleando el electrodo de CuWO_4 , el cual presentó mejores propiedades eléctricas y fotocatalíticas. Se estudió la degradación de una solución de PRO con una concentración inicial de 13 mg L^{-1} con pH 7.00 un lapso de 6 h y usando una lámpara visible (emisión de 400-700 nm) y Na_2SO_4 50 mM como electrolito soporte en una celda de tres electrodos. Se alcanzó una degradación del 76.37%, sin embargo, la tasa de mineralización fue del 37,51 %, y se observó una reducción del 13,19 % en el rendimiento fotocatalítico en el tercer ciclo, lo que refleja tanto la naturaleza persistente del contaminante como una pérdida moderada de la estabilidad de los electrodos.

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Director de Tesis

L. Q. I. Patricia Itzel Bautista Villegas
Candidata a Maestra en Ciencias

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABLAS.....	XV
NOMENCLATURA.....	XVI
CAPITULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contaminación del agua por contaminantes emergentes.....	1
1.2. β -bloqueadores.....	2
1.3. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).....	4
1.4. Semiconductores de MWO_4	5
1.5. Antecedentes	6
1.5.1. Degradación de β -bloqueadores por fotocatálisis heterogénea (FH) ...	6
1.5.2. Degradación de β -bloqueadores por oxidación anódica (OA)	7
1.5.3. Fotoelectrocatalisis y sus aplicaciones	8
1.5.4. Síntesis de MWO_4 y aplicaciones.....	9
1.6. Análisis crítico de la literatura.....	10
1.7. Aportación científica.....	11
1.8. Hipótesis.....	11
1.9. Objetivos.....	11
1.9.1. Objetivo general.....	11
1.9.2. Objetivos específicos.....	11
CAPITULO 2.....	12
2. MARCO TEÓRICO	12
2.1. Procesos avanzados de oxidación	12
2.1.1. Fotocatálisis heterogénea	12
2.1.2. Oxidación anódica	14

2.1.3.	Fotoelectrocatalisis.....	15
2.2.	Técnicas de caracterización fisicoquímica	17
2.2.1.	Difracción de rayos X (DRX)	17
2.2.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	17
2.2.3.	Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis RDS)	18
2.2.4.	Fisisorción de N ₂	19
2.2.5.	Punto de carga cero (PCC)	20
2.2.6.	Análisis termogravimétrico (ATG)	20
2.2.7.	Fotoluminiscencia (PL)	21
2.2.8.	Espectroscopía Raman	21
2.3.	Técnicas de caracterización electroquímica.....	22
2.3.1.	Voltamperometría cíclica (VC) y de barrido lineal (LSV)	22
2.3.2.	Cronoamperometría.....	22
2.3.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	23
2.4.	Técnicas analíticas	24
2.4.1.	Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).....	24
2.4.2.	Análisis del carbono orgánico total (COT).....	25
2.4.3.	Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	27
CAPÍTULO 3		28
3.	METODOLOGÍA.....	28
3.1.	Reactivos	28
3.2.	Experimental	28
3.2.1.	Síntesis de MWO ₄ por método de coprecipitación	28
3.2.2.	Caracterización de los materiales	29

3.2.2.1.	Difracción de Rayos X.....	29
3.2.2.2.	Microscopía electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDXS)	29
3.2.2.3.	Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa	30
3.2.2.4.	Fisisorción de N ₂	30
3.2.2.5.	Punto de carga cero	30
3.2.2.6.	Análisis termogravimétrico.....	31
3.2.2.7.	Espectroscopía Raman y fotoluminiscencia de los fotocatalizadores	31
3.2.3.	Síntesis de los electrodos	31
3.2.3.1.	Metodología 1 – <i>DC-EC</i>	31
3.2.3.2.	Metodología 2– <i>DC-NF</i>	31
3.2.3.3.	Metodología 3 – <i>DC-CP</i>	32
3.2.4.	Caracterización electroquímica	32
3.2.4.1.	Voltamperometría cíclica (VC) y de barrido lineal (LSV)	32
3.2.4.2.	Cronoamperometría y respuesta de fotocorriente transitoria.....	32
3.2.4.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	33
3.2.4.3.1.	Nyquist	33
3.2.5.	Desarrollo de método analítico para la determinación de PRO	33
3.2.6.	Pruebas de degradación de PRO.....	34
3.2.6.1.	Adsorción y FH	34
3.2.6.2.	Oxidación anódica (OA)	36
3.2.6.3.	Fotoelectrocatalisis (PEC).....	37
3.2.7.	Determinación de carbono orgánico total (COT).....	38
3.2.8.	Pruebas de reúso	38

CAPÍTULO 4.....	40
4. RESULTADOS	40
4.1. Caracterización de los materiales.....	40
4.1.1. Análisis por difracción de rayos X (DRX)	40
4.1.2. Análisis morfológico de los catalizadores en polvo por SEM-EDXS....	41
4.1.3. UV-Vis DRS	43
4.1.4. Propiedades texturales de los materiales mediante fisisorción de N ₂ 44	
4.1.5. Punto de carga cero (PCC)	46
4.1.6. Análisis termogravimétrico (ATG)	47
4.1.7. Fotoluminiscencia (PL)	48
4.1.8. Espectroscopía Raman	50
4.2. Caracterización de los electrodos.....	52
4.2.1. Deposición de los electrodos	52
4.2.2. Análisis morfológico de los electrodos	53
4.2.3. Voltamperometría cíclica (VC)	55
4.2.4. Cronoamperometría.....	57
4.2.5. Respuesta de fotocorriente transitoria.....	58
4.2.6. EIS.....	62
4.2.6.1. Nyquist.....	62
4.3. Evaluación de las propiedades foto y electrocatalíticas de los materiales MWO ₄ 63	
4.3.1. Método analítico	63
4.3.2. Adsorción y fotocátalisis heterogénea	64
4.3.3. Oxidación anódica	67

4.3.4.	Fotoelectrocatalisis.....	69
4.3.5.	Comparativa de los procesos avanzados de oxidación.....	71
4.3.6.	Carbono orgánico total.....	72
4.3.7.	Reúso y estabilidad química de los electrodos	74
5.	CONCLUSIONES.....	78
	BIBLIOGRAFÍA.....	80
	ANEXOS.....	94
1.	Curva de calibración y parámetros estadísticos.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de a) R-(+)-clorhidrato de propranolol, b) S-(-)-clorhidrato de propranolol.	3
Figura 2. Esquema del proceso de fotocátalisis heterogénea.	13
Figura 3. Oxidación anódica (a) directa (b) indirecta.	15
Figura 4. Proceso de fotoelectrocátalisis para la degradación de contaminantes.	16
Figura 5. Diferentes modos de reflectancia presentes en la espectroscopía RDS.	19
Figura 6. Comparación de los tipos de detector (a) UV y (b) arreglo de diodos.	25
Figura 7. Diagrama del proceso de determinación de COT y CIT para muestras de acuosas.	26
Figura 8. Reactor fotocatalítico empleado para la degradación de PRO.	35
Figura 9. Reactor de OA empleado para la degradación de PRO.	36
Figura 10. Reactor de PEC empleado para la degradación de PRO.	38
Figura 11. Patrón de difracción de los materiales obtenidos (a) ZnWO_4 , (b) ICCD de ZnWO_4 y (c) CuWO_4 y (d) ICCD de CuWO_4	40
Figura 12. Imágenes SEM de ZnWO_4 a 50,000X.	42
Figura 13. Imágenes SEM de CuWO_4 a 50,000X.	43
Figura 14. Espectros EDS de a) ZnWO_4 y b) CuWO_4	43
Figura 15. Gráfico de Tauc de CuWO_4 y ZnWO_4	44
Figura 16. Isotermas de adsorción de los materiales CuWO_4 y ZnWO_4 sintetizados por coprecipitación.	45
Figura 17. PCC de los fotocatalizadores MWO_4	47
Figura 18. Curvas de TGA de los materiales sintetizados hasta 800°C.	48
Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia (empleando un láser a 325 nm) de los materiales ZnWO_4 y CuWO_4 preparados por método de coprecipitación.	49
Figura 20. Espectro Raman de los materiales a) ZnWO_4 y b) CuWO_4 sintetizados por método de coprecipitación.	51
Figura 21. Electrodo sintetizado (a) empleando etilcelulosa (EC) como aglomerante y depositado sobre sustrato ITO, (b) Nafion® y depositado sobre sustrato ITO, (c) E C	

y depositado sobre sustrato FTO y (d) Nafion® y depositado sobre sustrato FTO.	
Etiqueta del electrodo: Sustrato/M ²⁺ -Aglomerante.....	52
Figura 22. Fotoánodos preparados sobre sustrato ITO a partir de método drop-casting partiendo de la síntesis de coprecipitación de CuWO ₄ y de ZnWO ₄	53
Figura 23. Imágenes SEM de los electrodos a) ITO/Cu-EC y b) ITO/Zn-EC a 50,000X.	
.....	54
Figura 24. Espectros EDS de a) ITO/ZnWO ₄ y b) ITO/CuWO ₄	55
Figura 25. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos preparados. Se empleó Na ₂ SO ₄ 50 mM como electrolito soporte, en una ventana de potencial de -0.2 a 1.4 V y velocidad de barrido 0.05 V s ⁻¹	56
Figura 26. Cronoamperograma obtenido de los experimentos empleando cuatro fotoánodos distintos utilizando como medio electrolítico Na ₂ SO ₄ 50 mM y un potencial de 1.6 V y 1.8 V.....	57
Figura 27. Gráficos de respuesta de fotocorriente transitoria de los materiales depositados sobre: a) ITO, b) FTO. Las mediciones fueron realizadas en un tiempo de 12 min utilizando como Na ₂ SO ₄ 50 mM. (EC: etilcelulosa, NF: Nafión®).....	58
Figura 28. Comparación de la densidad de fotocorriente generada de los electrodos de ZnWO ₄ preparados por diferentes métodos sobre sustrato ITO. Las mediciones fueron realizadas en un tiempo de 12 min. (EC: etilcelulosa, NF: Nafión®, BL: led azul, SS: simulador solar)	61
Figura 29. Gráficos Nyquist de (a) ITO/CuWO ₄ y (b) ITO/ZnWO ₄ en donde se emplearon diferentes condiciones (estado estacionario, en ausencia/presencia de hv y con potencial aplicado). Los experimentos fueron realizados empleando como medio Na ₂ SO ₄ 50 mM, celda de tres electrodos y lámpara visible (400-700 nm).	62
Figura 30. Cromatograma obtenido empleando el método cromatográfico previamente descrito en metodología. Inserto del espectro de absorción del fármaco a $\lambda_{\text{max}} = 214 \text{ nm}$	64
Figura 31. Adsorción de PRO sobre los materiales fotocatalíticos a pH natural (5.10). Se utilizó una C ₀ = 13 mg L ⁻¹ durante 180 min. una carga de catalizador de 1.0 g L ⁻¹ en un volumen de 100 mL. Los experimentos se realizaron en ausencia de luz.....	65

Figura 32. Pruebas de degradación fotocatalíticas empleando una lámpara azul (450-460 nm, 36 W) y un simulador solar (lámpara Xe, 300 W) (a) pH natural de la molécula propranolol (5.10) (b) pH = pK _a de la molécula.....	66
Figura 33. (a) degradación por OA de PRO (13 mgL ⁻¹) durante 180 min utilizando electrodos ITO/ZnWO ₄ e ITO/CuWO ₄ con diferentes electrolitos soporte y aplicando 1.6 V. En inserto la adsorción de los electrodos, (b) seguimiento de la densidad de corriente durante las reacciones de degradación.	68
Figura 34. (a) degradación por PEC de PRO (13 mg L ⁻¹) durante 180 min utilizando electrodos ITO/ZnWO ₄ e ITO/CuWO ₄ empleando lámpara visible (400-700 nm), Na ₂ SO ₄ 50 mM y potencial de 1.4 y 1.60 V. (b) seguimiento de la densidad de corriente durante las reacciones de degradación.	70
Figura 35. Gráfico comparativo de los distintos PAO en la degradación por PRO (13 mg L ⁻¹) durante 180 min empleando el material y electrodo basado en CuWO ₄	71
Figura 36. Degradación por PEC de PRO (13 mg L ⁻¹) durante 360 min empleando las mejores condiciones de reacción: ITO/CuWO ₄ , lámpara visible (400-700 nm), Na ₂ SO ₄ 50 mM y 1.6 V.....	72
Figura 37. Pruebas de mineralización empleando una lámpara azul (450-460 nm) y un simulador solar (lámpara Xe, 300 W) (a) pH natural de la molécula propranolol (5.10) (b) pH = al pK _a de PRO.....	73
Figura 38. Ciclos de reúso para los electrodos de ITO/CuWO ₄ en la degradación de PRO a las mejores condiciones de reacción, electrodo ITO/CuWO ₄ , lámpara visible (400-700 nm), Na ₂ SO ₄ 50 mM y un potencial 1.60 V.....	77
Figura 39. Curva de calibración obtenida mediante el uso del equipo HPLC YL 9110.	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de calcinación para los materiales sintetizados	29
Tabla 2. Condiciones de calcinado para los electrodos sintetizados.....	32
Tabla 3. Parámetros cromatográficos para cada método analítico.	34
Tabla 4. Experimentos fotocatalíticos realizados.	35
Tabla 5. Experimentos de oxidación anódica realizados.	36
Tabla 6. Propiedades texturales de los fotocatalizadores sintetizados.....	46
Tabla 7. Propiedades de fotoluminiscencia reportados en literatura de los materiales sintetizados.	50
Tabla 8. Propiedades estructurales, ópticas, texturales y químicas de los fotocatalizadores sintetizados.	64
Tabla 9. Concentración y porcentaje de los metales presentes en los fotocatalizadores.	75
Tabla 10. Concentración de los metales lixiviados.....	75

NOMENCLATURA

GF-AAS	Espectroscopía de absorción atómica de horno de grafito
ACT	Acetaminofén
ATG	Análisis termogravimétrico
ATL	Atenolol
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BL	LED azul
BSE	Electrones retrodispersados
C_0	Concentración inicial
$C_6H_8O_7$	Ácido cítrico
CE	Contaminantes emergentes
NH_4CH_3COO	Acetato de amonio
CI	Carbono inorgánico
CO	Carbono orgánico
CO_3^{2-}	Ion carbonato
COT	Carbono orgánico total
$Cu(NO_3)_2$	Nitrato de cobre (II)
DRX	Difracción de rayos X
DSA	Electrodos dimensionalmente estables
E	Potencial
e^-/h^+	par electrón/hueco
EC	Etilcelulosa
EDXS	Energía dispersiva de rayos X
E_g	Energía de banda prohibida
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
Ensanut	Encuesta Nacional de Salud y Nutrición Continua
ESC	Sociedad Europea de Cardiología
ESCA	Espectroscopía electrónica para análisis químico
ESH	Sociedad Europea de Hipertensión
FAAS	Espectroscopía de absorción atómica de flama
FH	Fotocatálisis heterogénea
FTO	Óxido de estaño-flúor
FWHM	Ancho total a la mitad del máximo
H_2CO_3	Ácido carbónico
H_2WO_4	Ácido túngstico
H_3PO_4	Ácido fosfórico

HCO_3^-	Ion carbonato ácido
$\text{HO}\cdot$	Radical hidroxilo
$\text{HO}_2\cdot$	Radical hidroperoxilo
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
$h\nu$	fotón
i	Corriente
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de indio-estaño
KH_2PO_4	Fosfato diácido de potasio
LSV	Voltamperometría de barrido lineal
MET	Metoprolol
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de manganeso (II)
MO	Materia orgánica
MRC	Material de referencia certificados
MWO_4	Materiales de tungstato
Na_2WO_4	Tungstato de sodio
NF	Nafion®
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Acetato de níquel (II)
NIR	Infrarrojo cercano
$\text{O}_2\cdot^-$	Radical superóxido
OA	Oxidación anódica
OCP	Potencial de circuito abierto
OER	Reacciones de evolución de O_2
PAO	Procesos avanzados de oxidación
PCC	Punto de carga cero
PCP	Productos de cuidado personal
PEAO	Procesos electroquímicos avanzados de oxidación
PEC	Fotoelectrocátalisis
pH_{PCC}	pH del punto de carga cero
PL	Fotoluminiscencia
PRO	Propranolol
Pt	Platino
PTAR	Plantas tratadoras de agua residual
R_{DS}	Reflectancia difusa
RE	Electrodo de referencia
RhB	Rodamina B
ROS	Especies reactivas de oxígeno
R_{RD}	Reflectancia retrodifusa

R_S	Reflectancia especular
R_T	Reflectancia total
R_V	Reflectancia difusa o de volumen
SE	Electrones secundarios
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SOT	Sotalol
SS	Simulador solar
TC	Tetraciclina
T_R	Tiempo de retención
UE	Unión Europea
UFLC	Cromatografía líquida ultrarrápida
UHV	Vacío ultraalto
UV	Ultravioleta
UV-Vis RDS	Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa
VC	Voltamperometría cíclica
VIS	Visible
WE	Electrodo de trabajo
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
$Zn(CH_3COO)_2$	Acetato de zinc
$Zn(NO_3)_2$	Nitrato de zinc

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua se ha convertido en un problema global. La calidad del agua se ve influenciada por diversos factores, como los cambios climáticos, el tipo de suelo, la vegetación y geología, así como las actividades antropogénicas, representando esta última el factor más crítico, siendo las fuentes puntuales de contaminación los diferentes tipos de industrias ^[1]. Asimismo, el crecimiento urbano y de la población influye de forma significativa en la calidad y disponibilidad del agua que se tiene, por lo que se convierte en necesidad el uso de este recurso de forma planeada y formas para su reúso.

De forma general, los contaminantes provienen de tres fuentes prominentes: a) descargas de drenaje a ríos; b) efluentes industriales descargados en ríos sin tratamiento previo para la reducción de carga de contaminantes y c) provenientes del suelo debido a actividades agrícolas donde se utilizan diversos químicos (fertilizantes, pesticidas, insecticidas, etc.) ^[2].

Se encuentran diferentes tipos de contaminantes los cuales poseen diferentes propiedades. Los contaminantes stock son aquellos que se acumulan en el ambiente al pasar el tiempo, como, por ejemplo, los plásticos no biodegradables, químicos sintéticos y metales pesados. El impacto que estos tienen incrementa a medida que se emite más contaminante y persisten a medida que se acumulan ^[3].

1.1. Contaminación del agua por contaminantes emergentes

En años recientes se ha detectado la presencia de un tipo de contaminantes denominados contaminantes emergentes (CE), que a diferencia de otras sustancias estudiadas a lo largo de los años (metales pesados, hidrocarburos, aniones, etc.) ^[4], estas sustancias no presentan una regulación de su concentración en agua y otras matrices, además de que sus efectos en los seres humanos y en el medio ambiente no se han estudiado por completo. En los últimos años, la Unión Europea (UE) cuenta con una serie de normativas para monitorear a los contaminantes emergentes, entre ellas

el mecanismo de lista de vigilancia de las aguas superficiales [5] y el Reglamento del Portal de Emisiones Industriales[6]. Dentro de la lista de contaminantes de preocupación emergente se encuentran hormonas, antibióticos y pesticidas [7].

Los CE engloban tanto compuestos sintéticos como naturales, y se clasifican de acuerdo con su origen o estructura química en: compuestos farmacéuticos, productos de cuidado personal (PCP), químicos industriales, productos de desinfección y pesticidas, entre otros [8]. Los compuestos farmacéuticos y de cuidado personal abundan en los medios acuáticos en concentraciones que van desde los ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, lo que resulta potencialmente peligroso ya que los organismos acuáticos tienden a bioacumular este tipo de sustancias afectando la población de peces [9]. Algunos de los fármacos más estudiados son el ciprofloxacino encontrando hasta 50 mg L^{-1} en efluentes de plantas productoras del fármaco [10], fármacos de tipo psiquiátrico se han encontrado en aguas superficiales de China como son el diazepam (24.3 ng L^{-1}), lorazepam (4 ng L^{-1}) y carbamazepina (25.3 ng L^{-1})[11], así como la presencia de analgésicos y antiinflamatorios como ibuprofeno ($0.4 - 2.8 \text{ mg L}^{-1}$) y diclofenaco ($0.6 - 2.5 \text{ mg L}^{-1}$) en México [12].

Los compuestos farmacéuticos o simplemente fármacos se clasifican según la función que estos cumplan: hormonas, antiinflamatorios, antiepilépticos, antidepresivos, β -bloqueadores, estatinas, etc. Su presencia en agua residual tiene su origen principalmente en los residuos domésticos y hospitalarios, en donde son administrados y posteriormente excretados como moléculas completas o metabolizadas [13].

1.2. β -bloqueadores

Los compuestos β -bloqueadores son un tipo de fármacos utilizados especialmente para tratar enfermedades cardiovasculares, como pueden ser arritmias cardiacas, hipertensión y anginas de pecho. Este tipo de moléculas están caracterizadas por poseer anillos aromáticos o heteroaromáticos y cadenas de ariloxipropanolamina. La solubilidad de estos compuestos varía cerca de los 62 a los 1000 mg L^{-1} [14] y se han reportado concentraciones en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual

(PTAR) de 2 mg L^{-1} y 240 ng L^{-1} en ríos de China ^[15], de $64\text{-}474 \text{ ng L}^{-1}$ en Italia ^[16], $35\text{-}1600 \text{ ng L}^{-1}$ en Finlandia ^[17] y de 0.5 a 2110 ng L^{-1} en España ^[18]. Algunos de los compuestos farmacéuticos más utilizados para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares es el mostrado en la Figura 1 que corresponden al propranolol (PRO) que en conjunto con otros β -bloqueadores como el atenolol (ATL), se han detectado concentraciones en efluentes de PTAR de hasta 870 ng L^{-1} y de PRO de 34 ng L^{-1} ^[19,20].

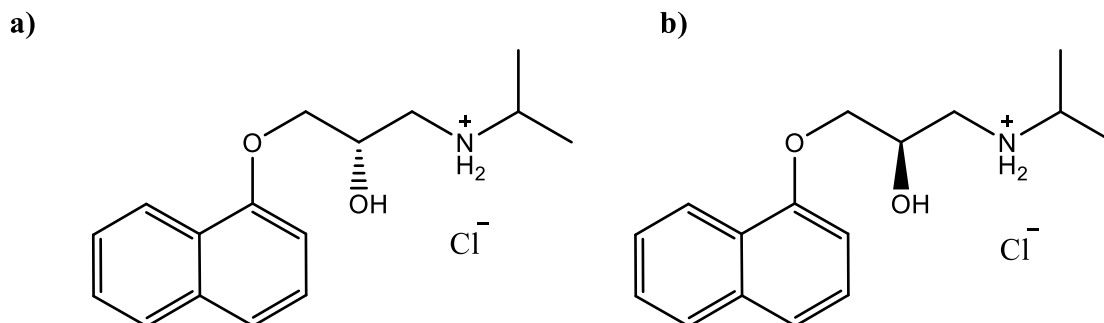


Figura 1. Estructura química de a) R-(+)-clorhidrato de propranolol, b) S-(-)-clorhidrato de propranolol.

La molécula de PRO presenta un centro quiral por el cual ocurre la unión al receptor para realizar su acción biológica, además de que este compuesto se presenta en una mezcla racémica donde el isómero levógiro presenta un efecto más potente en el bloqueo de los receptores β -adrenérgicos los cuales se encuentran a través del cuerpo humano y están involucrados en regular el ritmo cardiaco, presión arterial y otras funciones relacionadas^[21]. Es un compuesto soluble en agua con un valor de pK_a de 9.45 ^[22].

Con el aumento de enfermedades relacionadas a la hipertensión y cardiopatías, el uso de β -bloqueadores también se ha incrementado y hoy en día son uno de los farmacéuticos que se han identificado con mayor frecuencia en el medio ambiente. En México, aproximadamente 40 millones de personas padecen enfermedades cardiovasculares, de acuerdo con la Encuesta Nacional de Salud y Nutrición Continua (Ensanut) realizada en 2022 ^[23,24]. Estas enfermedades son causadas por diversos factores, como la diabetes, el sobrepeso y los malos hábitos alimenticios. Los β -bloqueadores son recomendados por la Sociedad Europea de Hipertensión (ESH) y la

Sociedad Europea de Cardiología (ESC) para el tratamiento de hipertensión y prevención de infarto de miocardio [25], mientras que en China el uso de metoprolol (MET) resulta en el β -bloqueador más recetado para la hipertensión (el 62.2 % de las veces) en comparación con otros fármacos como el sotalol (SOT) siendo recetado un 18.25% [26].

Las PTAR actúan como una barrera primaria para la eliminación y propagación de contaminantes en agua, ya sea para su uso doméstico o para ser desembocados en ríos. Estos consisten en tratamientos primarios, secundarios y en algunas ocasiones de otros procesos avanzados con diferentes tecnologías sea biológicas, físicas o químicas [27,28]. Sin embargo, la eficiencia de estos tratamientos está relacionado a los procesos que se utilicen y depende de la escala que tenga la PTAR, por lo que se han estudiado diversos procesos para la eficiente degradación de estos contaminantes [29], incluyendo estrategias específicas para la eliminación de compuestos orgánicos recalcitrantes, cuya persistencia en el ambiente representa un desafío para los tratamientos convencionales.

1.3. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) constituyen un grupo de nuevas tecnologías como propuesta complementaria a los procesos de tratamiento convencionales para la degradación o remoción de contaminantes presentes en el agua. Los PAO se basan en la formación de radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$), que son conocidos debido a su alto poder oxidativo (2.8 V vs electrodo normal de hidrógeno, ENH) con la capacidad de degradar contaminantes orgánicos de manera no selectiva. Algunos de los procesos más conocidos y estudiados son la fotocatálisis heterogénea, oxidación anódica, reacciones Fenton, entre otras, así como la combinación de diversos métodos a fin de mejorar su poder degradativo.

La fotoelectrocatalisis (identificada como PEC, por sus siglas en inglés), es una tecnología combinada derivada de la fotocatálisis y la electrocatalisis, la cual ha demostrado ser una alternativa efectiva para la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes [27,30-33]. En comparación con procesos fotocatalíticos no

electroquímicos, las tecnologías PEC son una alternativa más efectiva para la degradación de este tipo de compuestos, ya que los electrolitos presentes en las aguas residuales urbanas e industriales proporcionan la conductividad necesaria para un tratamiento efectivo mediante este proceso ^[34] y al utilizar un fotocatalizador inmovilizado no requiere separación ni recuperación del catalizador, y es más sencillo de operar ^[35]. Además, la PEC al ser la combinación de los procesos foto y electrocatalíticos, mejora de forma significativa la eficiencia de las reacciones de degradación y mineralización de los compuestos.

En la PEC, el fotoánodo es el componente más importante dentro del proceso de degradación; este componente está conformado por un fotocatalizador incorporado a una superficie conductora, el cual debe de tener ciertas propiedades, como una buena conductividad, baja resistencia eléctrica y presentar una banda de energía que le permita absorber radiación en la UV-Vis. Algunos de los materiales fotocatalíticos utilizados son el ZnO y el TiO₂, los cuales son modificados con ciertos metales o materiales como TiO₂/g-C₃N₄ para facilitar su activación a una longitud de onda mayor, el empleo de BiVO₄, que se ha utilizado, tanto para aplicación en el área de degradación de contaminantes, como para procesos oxidativos, como la electrólisis del agua ^[27,36-38] o el uso de nuevos materiales como MWO₄ (donde M es un metal de transición) los cuales han despertado un gran interés debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, que los hacen prometedores para su aplicación en tecnologías ambientales.

1.4. Semiconductores de MWO₄

Unos de los fotocatalizadores que ha presentado buenas propiedades fotocatalíticas es el tungstato de cobre (II) (CuWO₄) y tungstato de zinc (ZnWO₄), los cuales son empleados para diversas aplicaciones, donde 30% de los trabajos encontrados en la literatura del 2015 a la fecha corresponden al área fotoelectrocatalítica, con principal aplicación a la generación de hidrógeno para su uso como energía alternativa ^[39]. Además, este tipo de materiales han demostrado ser amigables con el ambiente, de bajo costo de producción, potenciales de banda de energía óptimos para ser utilizado dentro del rango visible y una estabilidad alta en procesos de oxidación. Estos

materiales pueden ser preparados por diversos métodos de síntesis ^[40], como pirólisis en spray ^[41], hidrotermal ^[42], electrodeposición ^[43], coprecipitación ^[44,45], sol-gel ^[46], etc.

De acuerdo con lo anterior, el propósito de este trabajo fue desarrollar fotoánodos de CuWO_4 y ZnWO_4 para ser utilizados en un proceso fotoelectrocatalítico para la degradación y mineralización de PRO en medio acuoso. Además de la síntesis del material, este trabajo de investigación comprende su caracterización morfológica, estructural y electroquímica.

1.5. Antecedentes

Con la necesidad de desarrollar nuevos métodos para el tratamiento de agua y para la oxidación de materia orgánica recalcitrante, se han llevado a cabo diversos estudios para la degradación de β -bloqueadores mediante diversos procesos avanzados de oxidación como: fotocatálisis heterogénea, procesos electroquímicos y fotoelectrocatalisis.

1.5.1. Degradación de β -bloqueadores por fotocatálisis heterogénea (FH)

Ponkshe *et al.* en 2019 ^[47] degradaron y mineralizaron ATL y PRO por fotocatálisis heterogénea usando TiO_2 comercial (P25, Hombikat, Kronoclean y Merck). Estos experimentos se realizaron utilizando dos tipos de fuente de radiación: una lámpara UV a una $\lambda=254$ nm, y un simulador solar con lámpara de Xe con intensidad de 1200 W m^{-2} . Se usó un reactor de cuarzo de 100 mL con C_0 de PRO y ATL de 13 y 53 mg L^{-1} , respectivamente. La reacción se hizo a pH natural de cada sustancia (pH 7 para PRO y 9.1 para ATL) y con una carga de catalizador de 0.03 g L^{-1} . Los porcentajes de degradación de PRO obtenidos durante los primeros 60 min fueron: TiO_2 P25 (96%) > Merck (80%) > Hombikat (73%) > Kronoclean (41%), mientras que para ATL se obtuvieron los siguientes porcentajes en 120 min: P25 (94%) > Hombikat (68%) > Merck (60%) > Kronoclean (45%). En el caso de la mineralización de PRO y ATL, se obtuvo como resultado del 65% para ambos fármacos empleando TiO_2 P25. Como resultado complementario se realizaron pruebas de reusabilidad del catalizador en 3 ciclos, sin presentarse una disminución significativa en el desempeño del material

Bhatia *et al.* en 2021 ^[48] realizaron la degradación fotocatalítica de ATL empleando un composito de GO/ZnO. La concentración inicial del contaminante fue de 5, 15 y 25 mg L⁻¹ bajo radiación solar simulada. Se utilizaron de 0.5 a 2.0 g L⁻¹ del material en un reactor de 150 mL y se mantuvo en agitación continua durante todo el experimento. Se obtuvo la degradación del 85% bajo las mejores condiciones: una carga de catalizador de 1.25 g L⁻¹, pH 6.5 y una C₀ de 25 mg L⁻¹. No se reportó mineralización en este trabajo.

En el año 2021 Ramasamy *et al.* ^[49] estudiaron la actividad fotocatalítica del Ag-ZnO en la degradación de ATL y acetaminofén (ACT) en mezcla. Los experimentos se realizaron en un fotorreactor de borosilicato y una lámpara de 300 W de tungsteno con control de temperatura mediante una celda enchaquetada. Se utilizó una carga de catalizador de 1 g L⁻¹ y una mezcla de 5 mg L⁻¹ de ambos compuestos. Para este estudio se obtuvo una degradación de 70.2 y 90.8% para ATL y ACT respectivamente, en un tiempo de 120 min a pH 8.5 y una mineralización del 61.1 y 80.3% respectivamente en el mismo tiempo.

Giordani *et al.* ^[50] en 2021 estudiaron la degradación de PRO empleando como fotocatalizador Nd-TiO₂ bajo radiación visible y UV. El material fue sintetizado por ultrasonido, mientras que los experimentos de degradación se llevaron a cabo empleando una solución de PRO C₀ = 25 mg L⁻¹, una carga de catalizador de 1 g L⁻¹ y en un tiempo de reacción de 60 min. Como resultados se obtuvo una degradación del 95 % a partir de los 50 min empleando radiación UV, así como una fotólisis del fármaco del 60%, mientras que empleando luz visible se obtuvo una degradación del 96% pasados los 60 min y una fotólisis del 12%. En comparación con el material sin dopaje (TiO₂) se alcanzó un 88 y 90% empleando radiación UV y visible, respectivamente.

1.5.2. Degradación de β -bloqueadores por oxidación anódica (OA)

Dentro de los estudios de oxidación anódica (OA), se ha encontrado que en 2018 Ganiyu *et al.* ^[51] obtuvieron resultados de la degradación y mineralización de PRO utilizando electrodos de Ti₄O₇ y Ti/RuO₂-TiO₂ (DSA) como ánodos y fieltro de carbono como cátodo. El experimento se realizó en una celda electroquímica de 250 mL

usando Na_2SO_4 0.05 mol L^{-1} como electrolito soporte, una concentración inicial de contaminante de 26 mg L^{-1} y se aplicó corriente constante en un rango de 10-20 mA. Utilizando Ti_4O_7 como ánodo se alcanzó una mineralización del 72% mientras que utilizando DSA solo fue del 46%. Además, se obtuvo una degradación del 90% con Ti_4O_7 y del 85% usando DSA en un tiempo de 420 min.

1.5.3. Fotoelectrocatalisis y sus aplicaciones

Por otro lado, el área de la fotoelectrocatalisis es amplio y se han dado diversos enfoques, como la conversión de energía empleando luz solar o degradación de contaminantes emergentes, en donde se emplean fotocatalizadores MWO_4 para la síntesis de fotoánodos. Lima *et al.* en 2021 ^[52] realizaron la síntesis de la heterounión $\text{CuWO}_4/\text{MnWO}_4$ por método hidrotermal empleando como precursores $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2WO_4 los cuales fueron disueltos en agua desionizada y transferidos a una autoclave para llevar a cabo la reacción a 160°C por 10 min para CuWO_4 y 32 min para MnWO_4 . Para la fabricación de los electrodos se empleó FTO como sustrato y los materiales fueron depositados por método drop-casting. Para la evaluación de la actividad fotoelectrocatalítica de los electrodos, se realizó un estudio en la degradación del colorante rodamina B (RhB). En estos experimentos se realizaron empleando radiación solar simulada (lámpara Xe, 100 W) a potencial controlado 0.7 V vs Ag/AgCl, obteniendo una degradación de RhB por fotólisis del 10%, mientras que empleando los electrodos FTO/MnWO_4 , FTO/CuWO_4 y $\text{FTO}/\text{CuWO}_4/\text{MnWO}_4$ se alcanzaron valores del 27, 46.4 y 55.5 % respectivamente y generando una densidad de corriente de $39 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Santos Costa, *et al.* en 2023 ^[53] estudiaron las propiedades fotoelectroquímicas de MWO_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ y Cu) como fotoánodos. Los materiales fueron preparados por método de precursor polimérico, empleando como reactivos ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ácido túngstico (H_2WO_4) y sales de nitrato de los cationes bivalentes. Se dejó en agitación a 90°C por 2 h hasta la formación de la resina, la cual fue depositada sobre FTO por drop-casting. Los electrodos sintetizados presentaron buena estabilidad química en reacciones de evolución de O_2 (OER) al aplicar un potencial de 0.7 V (vs.

Ag/AgCl). Además de esto se midió la estabilidad de fotocorriente, así como el tiempo de recombinación de los pares e^-/h^+ en donde todos los electrodos fabricados presentaron una buena estabilidad a excepción de la película de FeWO_4 en la cual se observa una disminución de la fotocorriente generada. La obtención del tiempo de recombinación se realizó mediante curvas de fotocorriente-tiempo, obteniendo 83 ± 7 , 32 ± 3 , 25 ± 4 , y 40 ± 1 s para los electrodos de CoWO_4 , NiWO_4 , CuWO_4 y FeWO_4 , respectivamente, siendo los resultados concordantes con lo obtenido por fotocorriente.

1.5.4. Síntesis de MWO_4 y aplicaciones

Se han reportado diversos métodos para la síntesis de CuWO_4 , entre ellos sol-gel como reportan Gupta *et al.* en 2019 [46] para la preparación del composito $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CuWO}_4$ donde se utilizaron como precursores CuCl_2 y Na_2WO_4 . Esta síntesis a diferencia del sol-gel convencional es por vía no hidrolítica, por lo que se hace en condiciones de reflujo a temperatura de 60°C y con la adición de metanol y ácido oxálico para la formación del gel. Por otro lado, se estudió además la síntesis del composito por método hidrotermal. El material sintetizado fue utilizado para estudiar la cinética de inactivación de bacterias de poblaciones mixtas en las que se incluye *E. coli* y *S. aureus* para las cuales se obtuvieron órdenes de reacción de 1.15 y 0.9 respectivamente; esto brinda al material otra aplicación además de las previamente mencionadas.

Para este material se ha encontrado su uso para la degradación de contaminantes, tal es el caso de Hang *et al.* [54] en 2021 estudio para el cual se degradó tetraciclina (TC) bajo luz visible. Se usó una solución de 250 mL del contaminante con una $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ a una temperatura controlada de 25°C y una carga de fotocatalizador de 0.05 g L^{-1} . Los experimentos se realizaron variando el pH de 3-9. Como resultados se obtuvo una degradación del 80% en 4 h y un pH de 6.

Otros materiales de tungstato empleados fueron los sintetizados por Wang *et al.* [55] en 2024 el cual consistió en un nanocomposito de $\text{ZnWO}_4/\text{NiWO}_4$ para la degradación de TC. Se sintetizaron utilizando métodos de síntesis hidrotermal empleando como precursores $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y Na_2WO_4 los cuales fueron disueltos en agua ultrapura y

transferidos a una autoclave para llevar a cabo la reacción a 180 °C por 12 h. Para la formación del nanocomposito se añadió $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y Na_2WO_4 en diferentes cantidades para preparar porciones del 15-25% en conjunto de ZnWO_4 previamente sintetizado. Para los experimentos se empleó una lámpara de tungsteno (200 W) para simulación de luz solar, se empleó un volumen de reacción de 50 mL y una carga de catalizador de 0.60 g L^{-1} y una solución de TC 20 mg L^{-1} .

La reacción se llevó a cabo en un tiempo de 120 min, encontrando que el composito de $\text{ZnWO}_4/\text{NiWO}_4$ -25% obtuvo un 90.7% de degradación, y siendo mayor comparado con la actividad fotocatalítica de los materiales individuales ZnWO_4 (63.7%) y NiWO_4 (66.7%). Asimismo, se observó que la eficiencia de degradación del composito aumenta conforme hay un incremento en el porcentaje de NiWO_4 añadido.

1.6. Análisis crítico de la literatura

Según la literatura existente, se ha estudiado la degradación de PRO y otros β -bloqueadores como el ATL mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea, con resultados que muestran una eficiencia de degradación alrededor del 96% y una mineralización cercana al 65% al emplear TiO_2 . Por otro lado, a través de la oxidación anódica (OA) con electrodos de Ti_4O_7 , se ha logrado una degradación del 90% y una mineralización del 72% de PRO, según las condiciones óptimas previamente establecidas por Ganiyu y colaboradores. Es importante señalar que, no se dispone de información relacionada con la degradación fotoelectrocatalítica de ninguno de estos compuestos. Por otra parte, se ha documentado que el proceso PEC es viables para la degradación de contaminantes emergentes como la tetraciclina empleando fotoánodos de MWO_4 los cuales son materiales que cuentan con buenas propiedades fotocatalíticas y electroquímicas. En este contexto, en el presente trabajo se propone la sinergia de dos procesos para la degradación y mineralización de PRO un medio acuoso. Se plantea la utilización del material CuWO_4 y ZnWO_4 , con la expectativa de lograr una mejor eficacia en comparación con los materiales utilizados en la literatura. Además, se propone una nueva forma de realizar la fabricación de los fotoánodos sobre un sustrato conductor de óxido de indio-estaño (ITO) mediante coprecipitación

secuenciado de drop-casting, método que no se ha reportado hasta la fecha para estos materiales.

1.7. Aportación científica

La aplicación del fotocatalizador CuWO_4 y ZnWO_4 como fotoánodo en un proceso fotoelectrocatalítico para la degradación completa y mineralización $\geq 70\%$ de propranolol en mezcla, además de la aplicación de técnicas de caracterización electroquímica que se pueda extender a otros materiales.

1.8. Hipótesis

Se obtiene una degradación completa y mineralización $\geq 70\%$ de propranolol en medio acuoso mediante fotoelectrocátalisis usando fotoánodos de MWO_4 ($\text{M} = \text{Zn}$ y Cu) sintetizados por método de coprecipitación.

1.9. Objetivos

1.9.1. Objetivo general

Degradar y mineralizar propranolol en medio acuoso mediante fotoelectrocátalisis usando fotoánodos de MWO_4 ($\text{M} = \text{Zn}$ y Cu) sintetizados por el método de coprecipitación.

1.9.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar MWO_4 ($\text{M} = \text{Zn}$ y Cu) por coprecipitación.
2. Determinar la caracterización estructural, morfológica, optoelectrónica y textural de los materiales obtenidos.
3. Depositar los materiales MWO_4 sobre sustrato ITO empleando la técnica drop-casting.
4. Caracterizar electroquímicamente los electrodos mediante voltamperometría cíclica y lineal, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.
5. Evaluar la actividad fotoelectrocatalítica mediante la degradación y mineralización de propranolol.

6. Realizar pruebas de reúso y estabilidad para los fotoelectrodos.

CAPITULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Procesos avanzados de oxidación

Los PAO están definidos como procesos que involucran la generación de radicales oxidantes como el radical $\text{HO}\cdot$, los cuales en suficiente cantidad pueden ayudar a la oxidación de contaminantes orgánicos en agua. A diferencia de los oxidantes comunes, como el cloro, que tienen la característica de desinfectar y descontaminar, los PAO son usados principalmente para la destrucción de compuestos orgánicos presentes en agua y transformarlos a productos menos tóxicos o no tóxicos [56].

2.1.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea ha sido estudiada durante las últimas épocas debido a su gran potencial para la resolución de problemáticas de índole ambiental [57]. Esta tecnología se describe como una reacción química catalizada por un semiconductor, el cual es expuesto a una fuente de radiación externa, en donde hay una generación de electrones y huecos (e^-/h^+), especies químicas que se encuentran localizadas en la superficie del material y producen reacciones de oxidación y reducción del medio [58].

La FH puede llevarse en diferentes medios (acuoso o gas) en la cual se llevan a cabo diferentes procesos (Figura 2) [59]:

- a. Transferencia de las especies en el medio hacia la superficie del catalizador.
- b. Adsorción de las especies.
- c. Reacciones redox en la superficie del catalizador.
- d. Desorción de los productos.
- e. Remoción de los productos de la interfase.

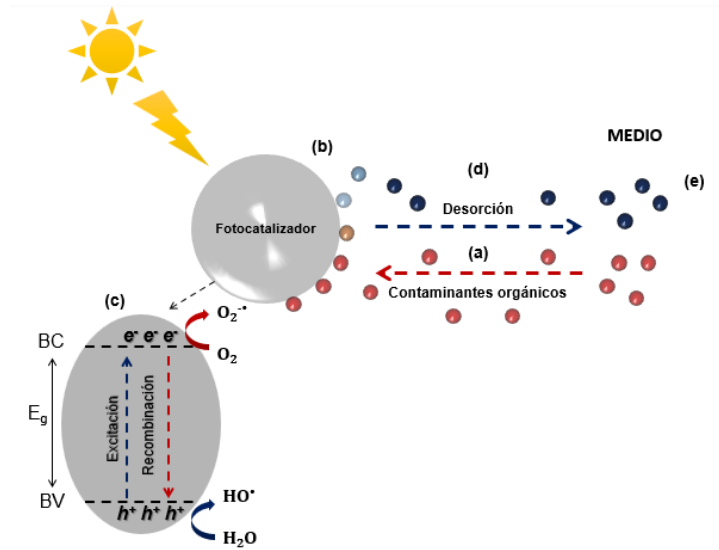
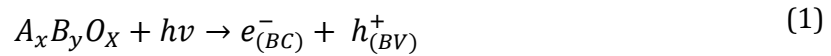
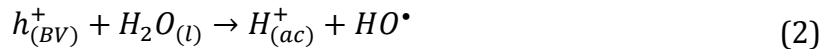


Figura 2. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogenea.

El mecanismo de la FH es principalmente descrito por la capacidad de los semiconductores de generar transportadores de cargas fotoinducidos mediante irradiación lumínica (fotones, $h\nu$) igual o mayor a la de su energía de banda prohibida (E_g), generando e^-/h^+ ^[60] (Ec. 1), en donde $A_xB_yO_z$ corresponde a un óxido binario^[61].



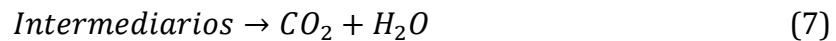
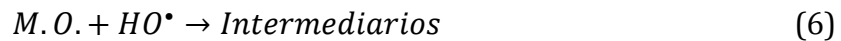
En la superficie del fotocatalizador ocurren reacciones de redox^[62] (Ec. 2-4).



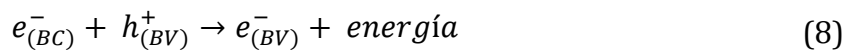
Asimismo, se pueden producir otros radicales como el radical hidroperoxilo ($HO_2^\bullet$) a partir de los protones presentes en el medio y el radical superóxido ($O_{2^{\bullet-}}$) (Ec. 5).



Los radicales hidroxilos son los encargados de oxidar la materia orgánica para llevarlos a productos inocuos (Ec. 6 y 7).



La eficiencia de este proceso se ve afectado debido a la recombinación de los pares e^-/h^+ o por radicales $HO^\bullet$ adsorbidos en la superficie del catalizador (Ec. 8 y 9).

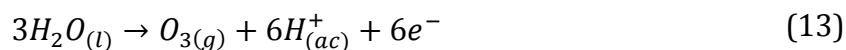
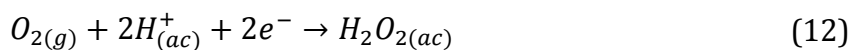
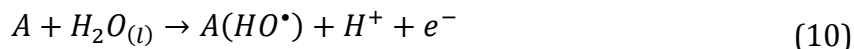


2.1.2. Oxidación anódica

Durante las últimas décadas, la oxidación anódica se ha mantenido como uno de los métodos disponibles para el tratamiento de agua residual debido a su gran eficiencia, siendo una tecnología segura con la posibilidad de la automatización, versatilidad y de fácil implementación [63] además de mantenerse como una de los procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO) más simples y amigables con el medio ambiente. Este proceso a diferencia del Fenton clásico o electro-Fenton, no depende de un cambio de pH para que se lleven a cabo las reacciones de oxidación correspondientes a este proceso.

Para la formación de especies oxidantes en tratamientos electroquímicos para agua residual se tienen que considerar tres puntos clave[64]:

- Oxidación directa de las especies sobre la superficie del ánodo (A) (Figura 3).
- Oxidación del agua para la formación de $HO^\bullet$ y otras especies reactivas de oxígeno (ROS) (Ec. 10) [65].
- Formación de H_2O_2 debido a la reducción del O_2 en el cátodo (Ec. 11) o la dimerización de los radicales $HO^\bullet$ (Ec. 12), además de la formación de otros oxidantes débiles producidos electroquímicamente (Ec. 13).



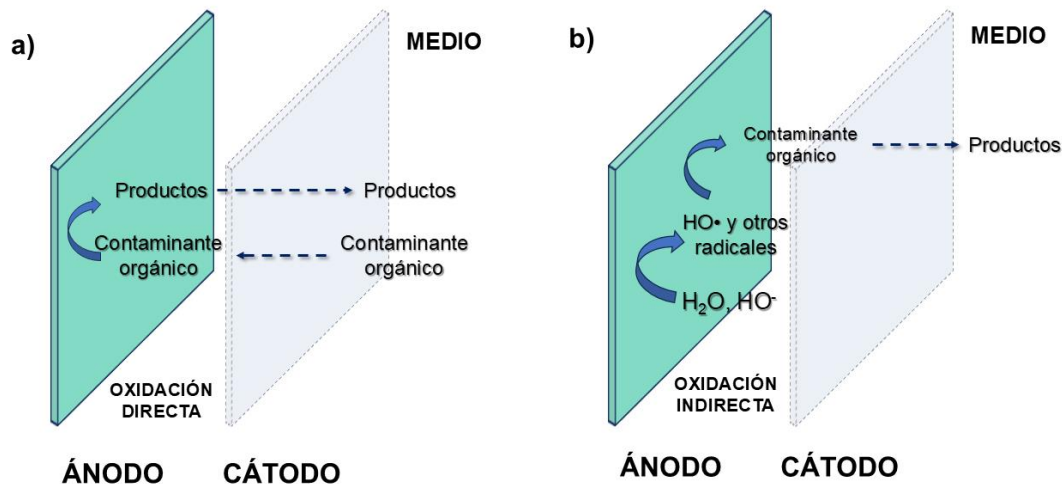
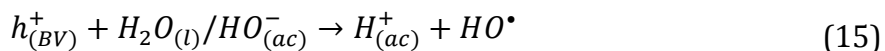
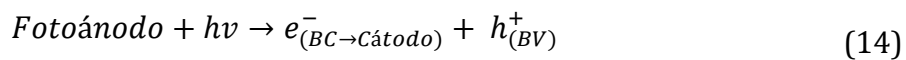


Figura 3. Oxidación anódica (a) directa (b) indirecta.

Parte de los factores importantes en este tipo de procesos es el material del que está hecho el electrodo, electrolitos y propiedades físicas y químicas que posea el agua de los efluentes ya sea pH, iones, fuerza iónica, etc.

2.1.3. Fotoelectrocatalisis

La PEC corresponde a la sinergia de los procesos de fotocatalisis heterogénea y la electrocatalisis. Estos sistemas se basan primero en la irradiación de luz sobre el ánodo el cual está compuesto por un semiconductor (llamado fotoánodo o ánodo bifuncional) seguido de la separación de cargas e^-/h^+ y la asistencia de un campo eléctrico externo (Ec. 14). Los h^+ presentes en el ánodo, HO• generados de forma fotocatalítica o electroquímica y las especies oxidantes generadas en el cátodo ($O_2^{\bullet-}$) (Ec. 15-17) serán las encargadas de degradar los compuestos orgánicos sobre la superficie del ánodo y cátodo o cerca de ellos ^[66] (Figura 4).



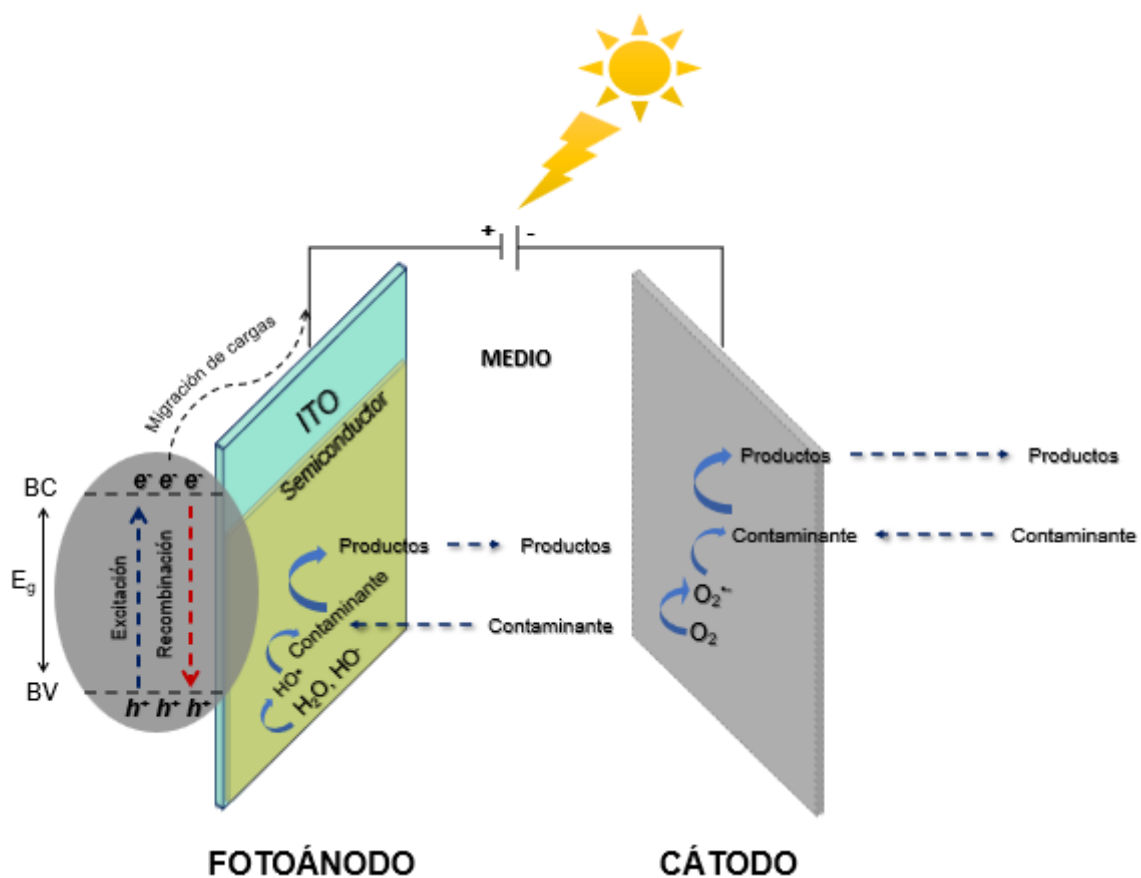


Figura 4. Proceso de fotoelectrocatalisis para la degradación de contaminantes.

Esta tecnología resulta más efectiva que la fotocatalisis para inhibir la recombinación de las especies fotogeneradas además de mejorar la actividad fotocatalítica. En comparación con la OA, se requiere un menor uso energético para la promover la separación de cargas fotogeneradas en el semiconductor y se pueden generar más especies oxidantes [67].

Un proceso PEC es afectado por diversos factores como la conductividad, pH, potencial aplicado, temperatura y la intensidad de luz empleada, así como el fotocatalizador empleado para llevar a cabo las reacciones de degradación y por tanto el cual definirá la eficiencia de este mismo.

2.2. Técnicas de caracterización fisicoquímica

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La DRX es una técnica no-destruktiva empleada para la caracterización de materiales cristalinos la cual provee información estructural como la cristalinidad, tamaño de cristal y parámetros de celda [68]. La técnica está basada en la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X sobre una muestra de naturaleza cristalina (con átomos que se encuentren organizados en un patrón regular y repetitivo) en donde los rayos son generados mediante un tubo catódico los cuales impactan sobre la muestra de forma directa [69]. La geometría de un difractómetro está conformada principalmente sobre la rotación del portamuestras por donde se encuentra el colimador de rayos X a cierto ángulo θ , mientras el detector de rayos X está montado sobre un goniómetro para recolectar la información de los rayos difractados el cual se encuentra rotando a un ángulo 2θ . Los patrones de difracción obtenidos como resultado van desde un ángulo 2θ de 5 a 90° [70].

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles para examinar y analizar la morfología, microestructura y composición elemental de una muestra [71].

La formación de imágenes depende en la adquisición de señales producidas por el haz de electrones y la interacción de estos sobre la muestra. Las interacciones pueden dividirse en dos categorías: elástica e inelásticas. Las primeras resultan de la desviación del haz incidente con el núcleo atómico de la especie analizada o por otros núcleos de energía similar; los electrones dispersos elásticamente reciben el nombre de electrones retrodispersados (BSE) y ayudan a la formación de la imagen de la muestra. Las dispersiones inelásticas se deben a unas diversas interacciones entre los electrones incidentes y los electrones presentes en los átomos de la muestra resultando en la excitación de estos mismos y generando los electrones secundarios (SE) los cuales pueden ayudar a la formación de la imagen y en análisis de la muestra [72].

El análisis de las muestras se da debido a un haz de electrones, el cual es menor a 10 nm y es colimado con ayuda de lentes para mantenerlo enfocado sobre la muestra. La formación de imagen se da punto a punto dependiendo de la aceleración de barrido que se esté aplicando. El detector es el encargado de recolectar las señales provenientes de los electrones emitidos y transformando la señal en una imagen a la cual se puede ajustar el contraste y la magnificación [73].

Los instrumentos SEM usualmente vienen acoplados a otro tipo de detectores que además de obtener una imagen, se puede obtener otro tipo de información. El detector de energía dispersiva de rayos X (EDXS) está hecho para recolectar información acerca de los rayos X generados a partir de la incidencia del haz primario sobre la superficie de la muestra, en donde los fotones emitidos presentan energías específicas a especies elementales en la muestra, le permite obtener información elemental de los materiales estudiados.

2.2.3. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis RDS)

La espectroscopía de reflectancia difusa (RDS) es una técnica empleada comúnmente para el estudio de catalizadores heterogéneos la cual está basada en la reflexión de la luz ultravioleta (UV), visible (Vis) e infrarrojo cercano (NIR) en una muestra en polvo[74].

La radiación UV y visible al momento de golpear contra una superficie, interactúa con la materia de diversas formas: puede ser transmitida, reflectada, absorbida o absorbida y emitida como fotoluminiscencia. Cuando se trabaja con muestras sólidas, la radiación reflectada se considera una multicomponente llamada reflectancia total (R_T) la cual corresponde a la suma de la reflectancia especular (R_s), superficial difusa (R_{DS}), retrodifusa (R_{RD}) y difusa (de volumen, R_V) [75] en donde este último componente es el que más interacciona con la muestra, llevándose así la mayor cantidad de información y es empleada para identificar los materiales, así como se representa en la Figura 5.

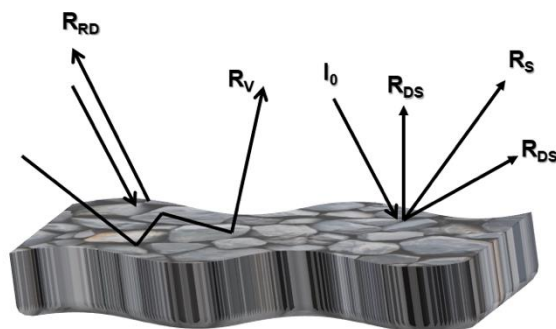


Figura 5. Diferentes modos de reflectancia presentes en la espectroscopía RDS.

La radiación dispersada proveniente de la muestra es colectada mediante una esfera de integración y detectada para su posterior análisis.

2.2.4. Fisisorción de N_2

La adsorción^a de gases es una herramienta empleada para la caracterización textural de sólidos porosos. La superficie de este sólido es llamado adsorbente mientras que las especies adsorbidas son llamados adsorbatos. La adsorción puede ser física (fisisorción) y química (quimisorción). En el caso de la fisisorción, fuerzas intermoleculares se encuentran involucradas como son las de van der Waals y fuerzas dipolo-dipolo entre el adsorbente y adsorbato. Los sistemas de adsorción están conformado por tres premisas: sólido, gas y el espacio de adsorción [76].

Los procesos de adsorción son estudiados mediante isotermas que representan la cantidad de adsorbato sobre el adsorbente en función de presiones parciales o concentraciones a una temperatura constante. De acuerdo con la IUPAC se pueden clasificar en seis tipos de isotermas las cuales se pueden relacionar a estructuras particulares de poros. Asimismo, la clasificación de los materiales porosos se da de acuerdo con su tamaño establecido también por la IUPAC: poros < 2 nm (microporos), poros de 2-50 nm (mesoporos) y poros > 50 nm (macroporos). La presencia de histéresis de adsorción nos otorga información acerca de la multicapa y procesos de condensación del gas sobre el material poroso^[77].

^a Enriquecimiento de moléculas, átomos o iones en la interfase o superficie.

2.2.5. Punto de carga cero (PCC)

Las partículas al estar suspendidas en agua adquieren una carga superficial la cual atrae contraiones formando una doble capa eléctrica. Los iones más comunes que modifican la carga superficial de estas partículas son H^+ y HO^- , los cuales son llamados iones determinadores de potencial, por lo que el pH es un parámetro importante para la definición del punto de carga cero^[78].

De esta forma, en el momento que las partículas sólidas se encuentran suspendidas en una solución con pH menor al PCC, la superficie adquiere una carga positiva ($pH < pH_{PCC}$), mientras que al incrementar el pH la superficie comienza a cargarse negativamente ($pH > pH_{PCC}$)^[79].

Por tanto, el PCC puede definirse como el punto de carga neta cero, o donde las cargas positivas y negativas se encuentran en equilibrio. La protonación y desprotonación de grupos hidroxilo se puede representar de la siguiente forma (Ec. 18) en donde MOH_2^+ y MO^- representan los sitios cargados en la superficie^[80].



Pequeños cambios en el pH pueden ocasionar un incremento o disminuir la interacción electrostática de los iones y la superficie del sólido, por lo que la medición de este parámetro permite el estudio del proceso de sorción de iones de un sólido y la solución en la que se encuentre suspendido.

2.2.6. Análisis termogravimétrico (ATG)

Se le conoce como análisis térmico a aquellas técnicas que miden una propiedad física de alguna sustancia o sus productos de reacción en función de un gradiente de temperatura controlado. El ATG es una técnica en la que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de temperatura para el cual se pueden encontrar tres diferentes análisis: ATG isotérmico, ATG cuasi-isotérmico y ATG dinámico^[81].

Para el caso de un análisis ATG dinámico en donde se lleva a cabo una rampa de temperatura controlada, la temperatura inicial (T_i) se define como la temperatura en la cual se comienza a registrar la pérdida de peso en la muestra, mientras que la

temperatura final (T_f) es donde alcanza la mayor pérdida de masa, teniendo así un intervalo de temperatura (ΔT) en donde la velocidad de calentamiento es lineal [82].

En términos generales, la estabilidad térmica se refiere a la capacidad de una sustancia o material para conservar sus propiedades sin alteraciones cuando se somete a un proceso de térmico. El ATG es una técnica muy útil para analizar el comportamiento térmico de los materiales en diversas condiciones experimentales.

2.2.7. Fotoluminiscencia (PL)

La PL es un proceso en el cual una molécula absorbe fotones en la región visible, excitando los electrones que se encuentran en estado basal a un estado excitado de mayor energía. Seguido de eso los electrones se recombinan pasando de nuevo a su estado basal, emitiendo fotones o energía, que es lo que se conoce como PL. Además de presentar la absorción, parte de la luz incidida es reflejada y otra parte es dispersada la cual se clasifica en dos tipos de dispersión: Rayleigh (de tipo elástica) y Raman (de tipo inelástica) [83,84]. La fluorescencia y la fosforescencia son otras formas especiales de fotoluminiscencia.

Los espectros de PL contienen información acerca de estructura de bandas y presencia de picos excitónicos, presencia de estados trampa o el grado de interacción electrón/fotón [85].

La PL ha sido utilizado en el campo de la fotocatalisis para entender la estructura electrónica, óptica y fotoquímica de los semiconductores además de dar información acerca de vacancias de oxígeno y defectos en la eficiencia del transporte de cargas.[76]

2.2.8. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica especializada en la medición de un cambio de frecuencia. Esta técnica mide ese cambio de frecuencia a partir de las dispersiones inelásticas de luz provenientes de cuando se le hace incidir un fotón primario a una muestra y se produce un fotón dispersado. La dispersión generada puede ser un fotón de más baja frecuencia que el incidente (Raman Stokes) o puede ser de mayor frecuencia (Raman anti-stokes). Generalmente, las mediciones Raman se basan en el

cambio de energía del fotón generado, además de que este cambio expresado en longitud de onda depende de la composición química de las moléculas [86].

Al igual que un equipo espectrofotométrico convencional, las mediciones de Raman se realizan empleando una fuente de radiación, un monocromador, un portamuestras y un detector, con la característica de que en comparación con técnicas como UV-Vis o Infrarrojo (IR), difiere el tipo de láser empleado (532, 630, 780 o 1064 nm) y el tipo de detección [87].

2.3. Técnicas de caracterización electroquímica

2.3.1. Voltamperometría cíclica (VC) y de barrido lineal (LSV)

La VC es una técnica empleada en la química electroanalítica para el estudio termodinámico y cinético de reacciones redox y de reacciones de transferencia de electrones, así como determinar comportamientos de adsorción de especies químicas sobre la superficie de electrodos. Es posible obtener información acerca de la reversibilidad del sistema estudiado, así como el número de electrones transferidos, constantes de velocidad, mecanismos de reacción y coeficientes de difusión de las especies electroactivas involucradas.

Este tipo de técnica da como resultados gráficos llamados voltamperogramas cíclicos, donde en el eje x representa el parámetro que es impuesto por el sistema (potencial aplicado, E) mientras que el eje y es la respuesta que corresponde a la corriente (i) [88]. Empleando los voltamperogramas cíclicos para la modificación del electrodo, el espesor de las capas superficiales y la cantidad de sustrato electrodepositado también pueden calcularse cuando se conoce la superficie del electrodo [76].

Al igual que la VC, en la LSV se impone un barrido de potencial sobre el electrodo de trabajo (WE), el cual puede estar dirigido a el lado catódico o anódico según sea el objetivo del estudio y como resultado se obtienen curvas de corriente-potencial [89].

2.3.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica de paso de potencial la cual genera gráficos corriente-tiempo a un potencial constante aplicado a un WE, el cual es mayor o menor

al potencial de circuito abierto (OCP)^b. La corriente anódica o catódica revela reacciones anódicas/catódicas que ocurren sobre un electrodo bajo una polarización ^[90].

Al momento de trabajar con electrodos modificados con fotocatalizadores, es posible obtener valores de fotocorriente para la medición del grado de separación de cargas. Estas mediciones se llevan a cabo en un medio electrolítico (como puede ser Na₂SO₄) bajo radiación UV-Vis o solar. Es posible comparar valores de fotocorriente a un potencial constante obtenidos en la oscuridad y bajo irradiación encendiendo y apagando la luz en intervalos de tiempo o compararlo con respecto a diferentes fotocatalizadores ^[76].

2.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La EIS es una técnica usada para el estudio de las propiedades eléctricas de materiales y electrodos. Una reacción electroquímica puede componerse en diversos procesos (transporte de masa, proceso de transferencia de cargas, adsorción) los cuales pueden suceder a diferentes tiempos o velocidades, por lo que el uso de esta técnica permite el análisis de mecanismos dependientes del tiempo a partir de la respuesta (corriente o potencial) del sistema electroquímico diferentes a frecuencias seleccionadas. La VC es comúnmente preferida a la EIS como técnica electroquímica de paso para el estudio cinético de reacciones químicas en donde se varía la velocidad de barrido de potencial ^[91].

En contraste, mientras que la VC donde todo el dominio de potencial se explora a una velocidad de barrido fijo, la EIS ofrece la ventaja de realizar las mediciones a diferentes potenciales. La impedancia de sistemas electroquímicos está dada por diversos elementos presentes en un circuito eléctrico: resistencia, capacitancia e inductancia ^[92]. La configuración de celda electroquímica comúnmente empleada es de tres electrodos (WE, RE y CE).

^b Potencial de un electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia en circuito abierto, en dónde no hay una corriente pasando por el electrodo de trabajo y un contraelectrodo.

2.4. Técnicas analíticas

2.4.1. Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)

La HPLC es una técnica cromatográfica empleada para la separación, identificación y cuantificación de los componentes de una mezcla. Un sistema HPLC se basa el uso de una fase estacionaria, una fase móvil y un detector. La muestra es inyectada a una columna de material poroso (fase estacionaria) y es transportada y bombeada a través de ella con ayuda de una fase líquida (fase móvil) a altas presiones. El principio de separación es debido a los procesos de adsorción y desorción del soluto sobre la fase estacionaria, basado en la afinidad que se tiene en esta misma ^[93].

Los principios de la cromatografía se basan en la (a) retención de las especies en la columna: también conocido como volumen de elución que corresponde a la cantidad de fase móvil necesaria para mover la muestra por la fase estacionaria. El tiempo de retención está definido como el tiempo que un componente es retenido en la fase estacionaria, (b) resolución: la capacidad de la columna de separar los picos cromatográficos dentro del cromatograma (c) sensibilidad: el cambio que se tiene en la señal con respecto a un incremento en la concentración de los analitos ^[94].

Existen diversos tipos de cromatografía de líquidos como lo es de fase normal, en donde la naturaleza de la fase estacionaria es polar (normalmente sílica gel soportada en placas de vidrio) mientras que la fase móvil es no polar; entre más polares sean los componentes del analito serán adsorbidos fuertemente sobre la fase estacionaria y, por el contrario, aquellos componentes menos polares serán desplazados en un menor tiempo de retención ^[95]. La cromatografía de fase reversa emplea comúnmente columnas o fases estacionarias de cadenas 8 o 18 carbonos (C₈ y C₁₈) que están enlazadas a sílica gel y se emplea como fase móvil solventes polares. Cuanto más lipofílicos sean los componentes de la muestra, más fuertemente serán retenidos por la fase estacionaria, por lo que será necesario disminuir la polaridad de la fase móvil para favorecer su elución ^[96].

Existen diferentes tipos de detectores los cuales son utilizados para sensar la presencia de un compuesto al terminar de pasar por la columna. El detector de UV-Vis

es el más comúnmente utilizado para aquellas especies que absorben en esas regiones del espectro. Existen dos diferentes tipos de detector UV: los que poseen una longitud de onda fija y los detectores de arreglo de diodos (DAD) que pueden leer una o más longitudes de onda generadas (Figura 6).

En un detector UV, la radiación generada a partir de una lámpara (generalmente deuterio) es dirigida hacia una ranura que pasa directo a una rejilla, en este caso un monocromador, en donde la luz se distribuye en sus respectivas longitudes de onda. Posteriormente, la rejilla rota para seleccionar solamente una longitud de onda, la cual pasa directamente a la muestra y posteriormente a una celda de detección o fotodiodo ^{98]}. En el caso de los DAD, se tiene un policromador que corresponde a un monocromador mejorado, permitiendo la selección de una o varias longitudes de onda a las cuales se desea hacer la medición. Además de esto, los DAD tienen un arreglo diferente al de un detector UV, en donde la luz pasa a través de la celda de la muestra para después ser dispersada al arreglo de diodos ^[98].

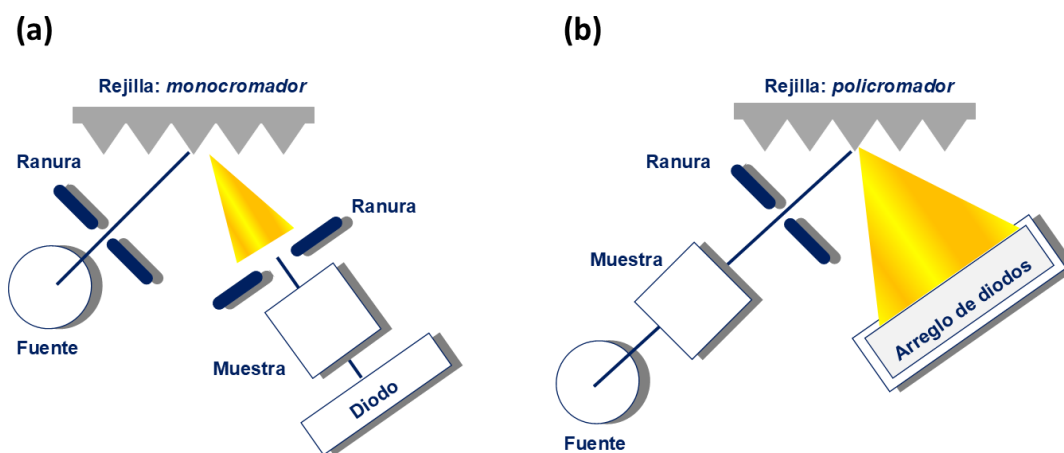


Figura 6. Comparación de los tipos de detector (a) UV y (b) arreglo de diodos.

2.4.2. Análisis del carbono orgánico total (COT)

La determinación del carbono orgánico total (COT) se lleva a cabo en diferentes áreas de investigación debido a que la información que brinda son parámetros en áreas de interés ambiental o industriales. La determinación del COT se utiliza para: (i) índice de contaminación del agua por compuestos orgánicos, (ii) caracterización química de

muestras, (iii) grado de humidificación de residuos, (iv) estimación del grado de carbono contenido en suelos y sedimentos y (v) estudio del ciclo del carbono en suelos y sistemas acuáticos. De esta forma el carbono puede ser determinado en matrices sólidas (sedimentos) o acuosas [99].

El carbono está presente en dos formas: (a) forma inorgánica (CI) la cual está relacionada a óxidos e hidróxidos de carbono (IV) a excepción de tetrahaluros de carbono. Esta especie de carbono se encuentra como CO_2 , ácido carbónico (H_2CO_3) o en su forma disociada, carbonato ácido (HCO_3^-) o carbonato (CO_3^{2-}). Esta especie de carbono puede estar disuelta o de forma particulada [100] (b) carbono orgánico (CO) el cual está presente en la materia orgánica (MO) representando un 60% del total. El agua proveniente de aguas residuales, mar o potable tienen diferentes contenidos MO en donde su contenido puede ser alóctono como son compuestos orgánicos provenientes de pesticidas, fármacos o PCP [101].

Hay tres formas de determinar el CO: (i) oxidación húmeda, (ii) combustión a temperaturas altas (400-600 °C) y (iii) remoción del CI mediante acidificación antes de la medición del contenido de carbono. Actualmente los analizadores de COT siguen el procedimiento que se presenta en la Figura 7 [102,103].

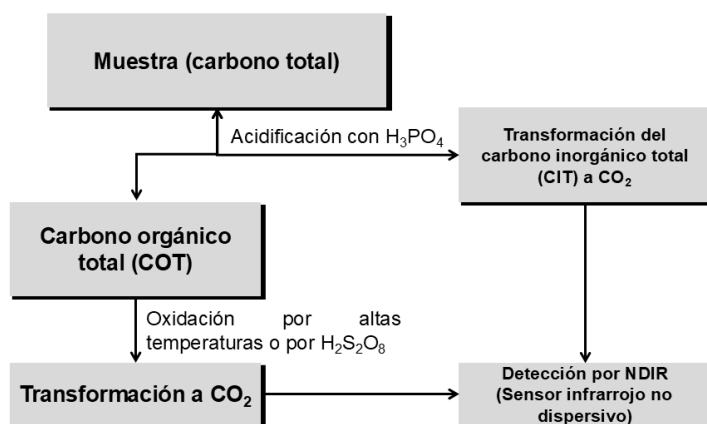


Figura 7. Diagrama del proceso de determinación de COT y CIT para muestras de acuosas.

2.4.3. Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Existen tres principales métodos espectrométricos para la identificación y cuantificación de elementos presentes en muestras: (i) espectrometría óptica, (ii) espectrometría de masas y (iii) espectrometría de rayos X. ICP-OES está basada en la emisión de radiación cuando los electrones de enlace de un átomo son promovidos a niveles de energía mayores al momento que estos son calentados en un plasma a altas temperaturas ^[104].

El plasma es una mezcla gaseosa eléctricamente conductora formada de cationes y electrones, que a diferencia de la espectroscopía de absorción atómica de flama (FAAS) en donde se emplea una flama de aproximadamente 2300 °C o empleando horno de grafito (GF-AAS) mediante calentamiento electrotérmico (3000°C) para la atomización de los átomos, al emplear ICP-OES, el plasma (10,000 K) es el encargado de atomizar y excitar los átomos dentro de una muestra. Dentro de la espectrometría, al plasma se le conoce como antorcha ^[105].

Las muestras son introducidas y transportadas por inducción a la antorcha mediante un flujo de gas inerte, generalmente argón a un flujo de 1 L min⁻¹. El tipo de muestra generalmente empleado en esta técnica es líquido, sin embargo, es posible determinar el contenido de metales en sólidos, los cuales deben de estar completamente disueltos para poder analizarse. Las ventajas que presenta el ICP con respecto a otras técnicas es el uso de altas temperaturas, mayores tiempos de residencia y hay una supresión de interferencias químicas y espectrales que se encuentran en AAS. La luz emitida por los átomos de los metales en la muestra es convertida en señal eléctrica para su posterior cuantificación ^[106].

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA

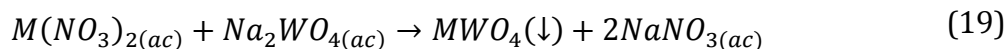
3.1. Reactivos

Se usaron estándares de propranolol ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) y propranolol (grado tableta, lote: IND9288) proporcionado para fines de investigación, tungstato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$), nitrato de cobre (II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \geq 99.5\%$), nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.5\%$), acetato de amonio ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, $\geq 98.0\%$), fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4 , $\geq 98.0\%$), ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%), acetonitrilo (grado HPLC), α -terpineol ($\sim 80\%$, mezcla isómeros), etilcelulosa, Nafion® (solución 5% m/m), ITO (óxido de indio-estaño, 15-25 Ω/sq) y FTO (óxido de estaño-flúor, 7 Ω/sq). Se utilizó agua ultrapura Millipore Synergy® (18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$, 25 °C) para la preparación de soluciones estándar y para experimentos en HPLC.

3.2. Experimental

3.2.1. Síntesis de MWO_4 por método de coprecipitación

Se preparó una solución de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.010 mol/0.030 mL agua bidestilada) (solución A) y dos soluciones (0.010 mol/0.030 mL) de las sales metálicas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ las cuales fueron preparadas por separado (solución B). Posteriormente, la solución A fue agregada por goteo a la solución B a temperatura ambiente, con agitación constante y sin ajustes de pH ^[107]. La reacción de precipitación llevada a cabo se describe a continuación (Ec. 19)



Una vez terminado, se dejó en agitación durante 10 min y se dejó reposar durante 24 h. Posteriormente, el precipitado fue centrifugado (Sorvall ST16, Thermo Scientific) y lavado cuatro veces con agua bidestilada para retirar impurezas, y se dejó secar en estufa a 70°C por 10 h. Finalmente, el polvo obtenido fue pulverizado y se calcinó en

horno tubular (GSL-1100x , MTI Corporation) con las condiciones describas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de calcinación para los materiales sintetizados

Material	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rampa (°C min ⁻¹)
ZnWO ₄	600	2	5
CuWO ₄	400	4	5

3.2.2. Caracterización de los materiales

3.2.2.1. Difracción de Rayos X

Los materiales sintetizados fueron analizados por DRX para identificar la fase cristalina formada y el tamaño de cristal en un difractómetro Bruker D2 Phaser. El intervalo de 2θ que se utilizó fue de 5° y 90° con un tamaño de paso de 0.05° ^[108]. El tamaño de cristalito para cada fotocatalizador se determinó mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 20).

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (20)$$

Donde k es el factor de forma del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, β corresponde a la anchura a media altura del pico más intenso y θ es el ángulo de difracción de mayor intensidad^[68].

3.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDXS)

La morfología, el tamaño de partícula, la composición química de los materiales y el grosor para los electrodos y los materiales en polvo se analizaron por microscopía electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDXS) usando un microscopio JEOL JSM-6490LV operado a 20 kV.

3.2.2.3. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

Las muestras se analizaron por UV-Vis-DRS en un espectrofotómetro Thermo Nicolet Evolution 300 con una esfera de integración (TFS-Praying Mantis) en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. A partir de este análisis y con base en la ecuación de Kubelka-Munk (Ec. 21) se calculó la E_g de los fotocatalizadores obtenidos.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (21)$$

Donde R es la reflectancia de la muestra. En la función de Kubelka-Munk modificada $(F(R)h\nu)^n$ en donde el valor de n puede ser $\frac{1}{2}$ o 2 dependiendo del tipo de transición electrónica que posea el material (directa o indirecta, respectivamente) y esto contra la energía de la luz absorbida asociada con una transición electrónica directa, se extrapola a $y = 0$, la línea recta obtenida hacia el eje de la abscisa, el valor de energía obtenido corresponde a la E_g .

3.2.2.4. Fisisorción de N_2

A partir de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 obtenidas por el equipo de la marca Micromeritics TriStar II Plus se calculó el área superficial mediante la aplicación del método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) se obtuvo el volumen y la distribución del tamaño de poro.

3.2.2.5. Punto de carga cero

El punto de carga cero correspondiente al pH en donde las cargas superficiales de los materiales se encuentran en equilibrio (cargas positivas y negativas). Estos valores se determinaron mediante la preparación de cinco soluciones de KCl 0.1 M, en las cuales se ajustó el pH a 2, 4, 6, 8, 10 y 12 con HCl 0.1 M o NaOH 0.1 M. Posteriormente se añadieron 0.2 g de catalizador y se dejó en agitación constante durante 48 h y a temperatura ambiente y transcurrido ese tiempo se midió el pH final. El punto de carga cero corresponde al punto en donde la curva de pH final corta a la de pH inicial^[79,109].

3.2.2.6. Análisis termogravimétrico

Se llevó a cabo un ATG para evaluar la estabilidad térmica y los cambios en el peso de los catalizadores. Las mediciones se realizaron utilizando un TGA SDT Q600 (TA Instruments) en un rango de temperatura de 25 a 1000 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹, en una atmósfera de aire y un flujo de 50 mL min⁻¹.

3.2.2.7. Espectroscopía Raman y fotoluminiscencia de los fotocatalizadores

Se llevaron a cabo los análisis de espectroscopía Raman y fotoluminiscencia de los materiales CuWO₄ y ZnWO₄ empleando como instrumento un espectrómetro dispersivo Jobin-Yvon LabRam HR 800, acoplado a un microscopio óptico Olympus BXFM. Para las medidas de PL fueron obtenidas empleando un láser de 325 nm mientras que para micro-Raman un láser de 532 nm.

3.2.3. Síntesis de los electrodos

Se llevaron a cabo tres diferentes métodos para la preparación de los electrodos. Inicialmente, los sustratos (ITO y FTO) fueron lavados por ultrasonido por cinco minutos empleando etanol, acetona y agua durante 5 min cada uno y secados a 60 °C por 20 min posterior a los lavados. A continuación, se describen los métodos por los cuales ambos materiales fueron depositados.

3.2.3.1. Metodología 1 – DC-EC

Se pesaron individualmente 200 mg de cada catalizador y 40 mg de etilcelulosa (EC) los cuales fueron pulverizados y mezclados con ayuda de un mortero. Posterior al mezclado, se añadieron 400 µL de etanol y 50 µl de α-terpineol y se homogeneizó la mezcla durante 10 min y después fue depositada sobre el sustrato cubriendo un área geométrica de 6.25 cm². Los electrodos resultantes fueron llevados a la estufa a 100 °C por 60 min para su secado y después se dejaron durante la noche a una temperatura de 40 °C.

3.2.3.2. Metodología 2– DC-NF

Se pesaron individualmente 200 mg de cada catalizador y se añadieron 400 μL de isopropanol y se llevó a un baño de ultrasonido por 20 min. Posteriormente se añadieron 45 μL de Nafion® (NF) y se sonicó durante otros 20 min. Una vez que la tinta se encontró lo más disperso posible, se tomaron 50 μL para cubrir un área geométrica 6.25 cm^2 sobre los sustratos. Se dejó secar al aire libre.

3.2.3.3. Metodología 3 – DC-CP

El método tres se llevó a cabo mediante la técnica de drop-casting ^[110–112] partiendo de los precursores de síntesis de los catalizadores descrito en el [apartado 3.2.1](#). Con ayuda de una micropipeta se tomaron 400 μL y se depositaron sobre el sustrato cubriendo un área geométrica de 6.25 cm^2 , se dejó secar con ayuda de una lámpara IR. Una vez obtenido el depósito se llevó a calcinar con las condiciones presentadas en la Tabla 2. Ambos electrodos fueron calcinados por un tiempo de 1 h.

Tabla 2. Condiciones de calcinado para los electrodos sintetizados.

Electrodo	Temperatura / Rampa 1	Temperatura / Rampa 2	Temperatura / Rampa 3
CuWO_4	67 °C / 1°C min ⁻¹	400 °C, / 1°C min ⁻¹	-
ZnWO_4	60 °C / 1°C min ⁻¹	100 °C, / 1°C min ⁻¹	600 °C, 1°C min ⁻¹

3.2.4. Caracterización electroquímica

3.2.4.1. Voltamperometría cíclica (VC) y de barrido lineal (LSV)

Estas pruebas se realizaron realizadas utilizando una celda convencional de tres electrodos: RE (Ag/AgCl, KCl 3.0 M), CE (Pt) y WE de trabajo (fotoánodo, área inmersa de 6.25 cm^2), en una solución de 100 mL de 50 mM de Na_2SO_4 como electrolito soporte. Se inicio aplicando un OCP en sentido de oxidación a una velocidad de barrido de 0.05 V s^{-1} en una ventana de potencial de -0.1 a 1.8 V vs Ag/AgCl. Estas pruebas se realizaron en un potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT100 (marca Metrohm).

3.2.4.2. Cronoamperometría y respuesta de fotocorriente transitoria

Para ambas pruebas se empleó el mismo arreglo de celda mencionado previamente. El volumen de celda fue de 100 mL en una solución de 50 mM de Na_2SO_4 . Las

cronoamperometrías fueron realizadas durante 4 horas a un potencial de 1.8 V aplicado al electrodo de ZnWO_4 y 1.4 V para el electrodo de CuWO_4 .

La fotocorriente generada se midió a circuito abierto, haciendo ciclos de iluminación y oscuridad de un minuto cada uno, durante 12 minutos de prueba (5 ciclos), utilizando un simulador solar (Lámpara Xe, 300 W, filtro IR). Ambas mediciones se realizaron en un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT100 (marca Metrohm).

3.2.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

3.2.4.3.1. Nyquist

Se realizó utilizando el mismo sistema electroquímico consistente en una celda de tres electrodos (WE: fotoánodo, RE: Ag/AgCl (sat) y CE: Pt). Para las primeras mediciones se realizaron bajo régimen estacionario utilizando como condiciones de frecuencia de 0.10 Hz a 1 MHz y como electrolito soporte se usó Na_2SO_4 50 mM. Para las pruebas de impedancia en presencia de luz se llevaron a cabo empleando una lámpara visible de 400-700 nm y con un tiempo de estabilización de la lámpara de 9 min.

En adición, se realizaron las mismas pruebas, pero bajo un potencial aplicado (E_{apl}) en donde se dejó un tiempo de estabilización de la lámpara de 9 min, una LSV hasta 1.4 V posterior a una cronoamperometría durante 10 min para estabilizar la corriente a ese mismo potencial y finalmente una EIS para la obtención del gráfico Nyquist. Estas últimas mediciones descritas fueron realizadas para conocer el efecto sinérgico de la luz y al aplicar un potencial sobre los fotoánodos. Estas mediciones fueron realizadas utilizando un potenciostato marca BioLogic (Source Instruments) modelo SP-150.

3.2.5. Desarrollo de método analítico para la determinación de PRO

Las condiciones de análisis ^[113–115] para el método cromatográfico realizado en un HPLC-DAD(YL 9110 Quaternary Pump). Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 3. El espectro de absorción del compuesto se obtuvo mediante espectroscopía UV-Vis (SPECORD 210 Plus UV/Vis) con un barrido de 360-200 nm y una velocidad de 1 nm s⁻¹. Se realizó una curva de calibración del PRO con 8

estándares a concentraciones desde 0.5 a 15 mg L⁻¹; los cuales fueron leídos a la longitud de onda correspondiente en cada uno de los equipos.

Tabla 3. Parámetros cromatográficos para cada método analítico.

Parámetro	Condiciones experimentales
Fase móvil (v/v)	KH ₂ PO ₄ (60 mM pH = 3.00), ACN, (60:40)
Columna	C18 Luna® (250 x 46 mm)
Detector	Arreglo de diodos
Temperatura (°C)	25.0
Flujo (mL min ⁻¹)	1.00
Volumen de inyección (μL)	20
Longitud de onda (nm)	214
Tiempo de retención (min)	3.8

3.2.6. Pruebas de degradación de PRO

3.2.6.1. Adsorción y FH

Se realizaron una serie de experimentos fotocatalíticos con los materiales sintetizados por el método de coprecipitación. El reactor consistió en una celda enchaquetada con temperatura controlada a 20 °C, el volumen de solución de contaminante fue de 100 mL con una concentración de 13 mg L⁻¹, se añadió una masa de catalizador de 1 g L⁻¹ y se mantuvo bajo agitación constante (Figura 8). El tiempo de reacción fue de 180 min con tomas de muestra cada 20 min para su medición en HPLC. Las muestras fueron centrifugadas y filtradas con filtros de 0.22 μm para remover partículas suspendidas de los catalizadores previo a su análisis por HPLC.

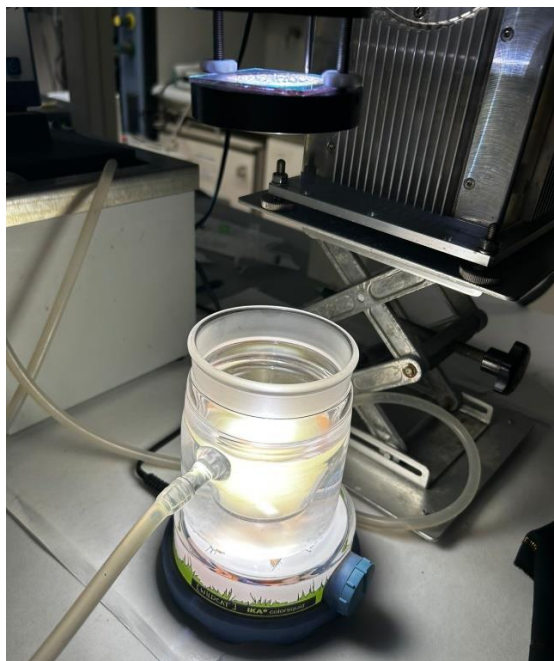


Figura 8. Reactor fotocatalítico empleado para la degradación de PRO.

Las condiciones experimentales específicas se presentan en la Tabla 4, en donde se variaron las condiciones de la lámpara empleada y el pH de la solución (pH natural y $\text{pH} > \text{pK}_a$). La fuente de radiación se posicionó 10 cm por encima de la solución para todos los experimentos realizados. Los experimentos de adsorción fueron realizados bajo las mismas condiciones previamente planteadas a excepción de la fuente de radiación.

Tabla 4. Experimentos fotocatalíticos realizados.

Experimento	Condiciones		
	Material	pH	Lámpara
1	ZnWO_4	5.10	LED azul*
2			Simulador solar**
3		9.50	LED azul
4			Simulador solar
5	CuWO_4	5.10	LED azul
6			Simulador solar
7		9.50	LED azul
8			Simulador solar

* 450-460 nm, 36 W

** Lámpara de Xe, 300 W, filtro de infrarrojo

3.2.6.2. Oxidación anódica (OA)

Los experimentos de OA se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos empleando como ánodo los electrodos sintetizados, un electrodo de Ag/AgCl como referencia y lámina de Pt como contra electrodo. La celda se mantuvo dentro de un baño de agua fría para controlar la temperatura a 20 °C, el volumen de solución de contaminante fue de 150 mL de con una concentración de 13 mg L⁻¹, y agitación constante (Figura 9). El tiempo de reacción fue de 180 min con tomas de muestra cada 20 min para su medición en HPLC. Las muestras fueron centrifugadas y filtradas con filtros de 0.45 µm para la eliminación de partículas suspendidas o impurezas del medio de reacción.

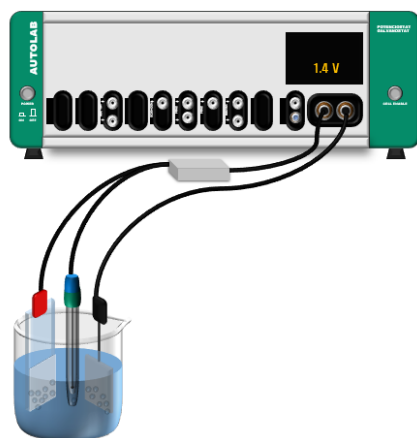


Figura 9. Reactor de OA empleado para la degradación de PRO.

Las condiciones de los experimentos realizados se presentan en la Tabla 5, en donde se evaluaron el material de los fotoánodos y el electrolito soporte. Para todos los experimentos se ajustó a pH 7.00 . Los experimentos de OA se realizaron a potencial controlado aplicando un potencial de 1.6 V. Para los experimentos se realizó una mezcla de sulfatos y cloruros para estudiar el efecto del electrolito soporte en el medio de reacción, además de la generación de otras especies oxidantes cloradas como ClO₄⁻ [116].

Tabla 5. Experimentos de oxidación anódica realizados.

Experimento	Condiciones		
	Electrodo (WE)	Electrolito soporte	Concentración (mM)
1	ITO/ZnWO ₄	Na ₂ SO ₄	50
2		SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	25, 10
3	ITO/CuWO ₄	Na ₂ SO ₄	50
4		SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	25, 10

3.2.6.3. Fotoelectrocatalisis (PEC)

Para llevar a cabo la degradación por fotoelectrocatalisis, se empleó una celda electroquímica de tres electrodos (CE: Pt, RE: Ag/AgCl, WE: fotoánodo) con un volumen de 150 mL, controlando la temperatura a 20 °C mediante un baño de agua y manteniendo una C₀ de PRO de 13 mg L⁻¹ (Figura 10). Se trabajó a un potencial controlado de 1.4 V, utilizando como electrolito soporte Na₂SO₄ 50 mM a pH 7.0. En contraste con OA, en estos experimentos se aplicó radiación visible en el rango de 400-700 nm, proporcionada por una lámpara LED de 100 W. Se emplearon los electrodos sintetizados en este trabajo experimental, asegurando agitación constante durante el proceso. El tiempo de reacción fue de 180 min, con muestreo cada 20 min para su análisis por HPLC. Antes del análisis, las muestras fueron filtradas con filtros de 0.45 µm para eliminar partículas suspendidas e impurezas del medio de reacción.



Figura 10. Reactor de PEC empleado para la degradación de PRO.

3.2.7. Determinación de carbono orgánico total (COT)

Para el seguimiento de la mineralización de PRO por fotocátalisis heterogénea se hizo la medición con ayuda de un TOC-VCSN analyzer (Shimadzu) Se tomaron muestras al inicio y final de cada uno de los experimentos anteriores; las muestras fueron filtradas con filtros de 0.22 μm previo a su análisis. Para hacer la medición más precisa, los experimentos se realizaron empleando una concentración del fármaco correspondiente a 10 mg L⁻¹ de COT.

3.2.8. Pruebas de reúso

Los electrodos fueron lavados con agua bidestilada y secados al aire libre al finalizar los experimentos de degradación, y se realizaron dos repeticiones de los experimentos que mejor respuesta fotoelectrocatalítica dieron bajo las mismas condiciones descritas en el [apartado 3.2.6.3](#). El desempeño de los electrodos se evaluó midiendo la eficiencia de degradación en comparación con el obtenido en la primera prueba realizada. Como parte de las pruebas de estabilidad química, se realizaron pruebas lixiviado de metales provenientes de los materiales fotocatalíticos las cuales fueron medidos por ICP-OES empleando un equipo Perkin Elmer NexIon 2000 para la lectura de las muestras. Para la cuantificación del contenido total del metal del catalizador, se llevó a cabo una digestión de las muestras solidas se pesaron 0.02 g de

los catalizadores y se añadió HNO_3 , HCl y HF en proporción 1:3:1 para un volumen de 5 mL. Se empleó un programa general de digestión por microondas a 240 °C y se utilizaron tubos de teflón UltraWave. Las muestras disueltas se aforaron a 10 mL empleando agua MilliQ.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS

4.1. Caracterización de los materiales

4.1.1. Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Derivado de la síntesis de los materiales previamente descrita en el punto 3.2.1., se obtuvieron dos polvos, uno de color blanco para ZnWO_4 y el otro color café para los materiales basados en CuWO_4 , los cuales fueron caracterizados mediante DRX de polvos en donde se obtuvieron los difractogramas presentes en la Figura 11.

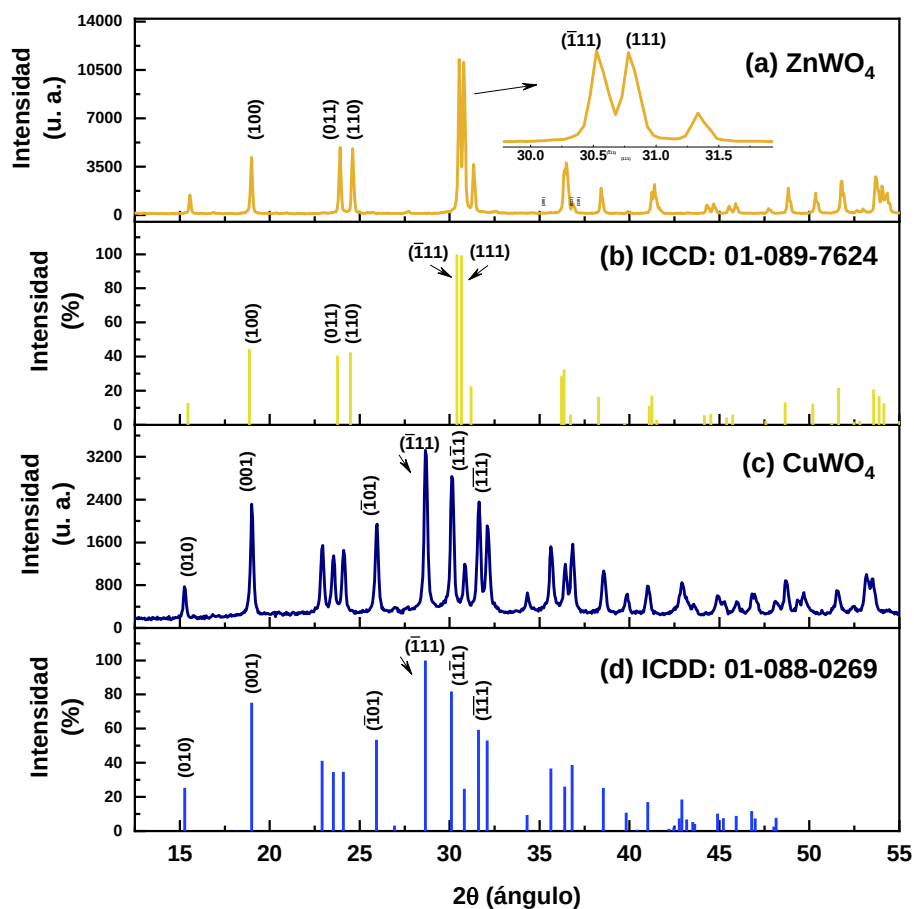


Figura 11. Patrón de difracción de los materiales obtenidos (a) ZnWO_4 , (b) ICCD de ZnWO_4 y (c) CuWO_4 y (d) ICCD de CuWO_4 .

El primer polvo de color blanco se identificó como ZnWO_4 , el cual presenta la fase cristalina monoclinica sanmartinita (ICDD 01-089-7624) con los planos

cristalográficos característicos (100), (011), (110), ($\bar{1}11$) y (111) ubicados en 2θ 18.87°, 23.77°, 24.48°, 30.40° y 30.65°. En el caso del polvo café fue identificado como CuWO_4 presentando una fase cristalina triclinica scheelita (ICDD 01-088-0269) y presentando los planos cristalográficos (010), (001), ($\bar{1}01$), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$) y ($\bar{1}\bar{1}1$) ubicados en 2θ 15.27°, 19.00°, 25.93°, 25.94°, 28.66° y 30.11°. Estas fases cristalográficas de ambos compuestos han sido reportadas por diversos autores como Lopez *et al.* ^[107] quienes sintetizaron MWO_4 (M= Ni, Co, Cu y Mn) por método de coprecipitación, los planos cristalinos obtenidos para CuWO_4 y concuerdan con los obtenidos en la presente investigación. Asimismo, Montini *et al.* ^[117] realizaron la síntesis de ZnWO_4 , obteniendo la fase y planos cristalinos correspondiente a la fase monoclinica.

El tamaño de cristalito para ambos sólidos se obtuvo empleando la ecuación de Scherrer (Ec. 20) a partir del pico de difracción de mayor intensidad, correspondiente al plano ($\bar{1}11$) para ambos materiales de CuWO_4 y ZnWO_4 estimando un valor de 37.95 y 49.54 nm, respectivamente, en donde el ZnWO_4 presenta un mayor tamaño de cristalito debido a su alta cristalinidad en comparación con el material de CuWO_4 . Se han reportado valores de 60 nm para el material de ZnWO_4 ^[121] obtenido el mismo método de síntesis empleado en esta investigación, mientras que el CuWO_4 presenta un tamaño estimado de 32 nm^[107].

4.1.2. Análisis morfológico de los catalizadores en polvo por SEM-EDXS

Para el estudio de la morfología, el tamaño de partícula, la composición química de los materiales en polvo se llevó a cabo el análisis de SEM-EDXS. En la Figura 12, se presentan las micrografías del ZnWO_4 , la morfología que presenta este material corresponde a poliedros no definidos con tamaño promedio de partícula de 215 nm y que forman aglomerados.

Diversos autores como Jaramillo-Páez ^[118] han reportado morfologías cuasi-esféricas y altamente aglomeradas con un tamaño de partícula (100-200 nm), siendo resultados similares a los obtenidos, en donde el material fue sintetizado por método sol-gel, empleando los mismos precursores de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2WO_4 . Asimismo, otros autores

reportan tamaños de partícula menores (47-64 nm) ^[119] empleando método coprecipitación para la síntesis del material en donde el tamaño se encuentra relacionado a la temperatura de calcinación utilizado, siendo que a mayor temperatura hay un incremento del tamaño de partícula y una mayor aglomeración de las mismas.

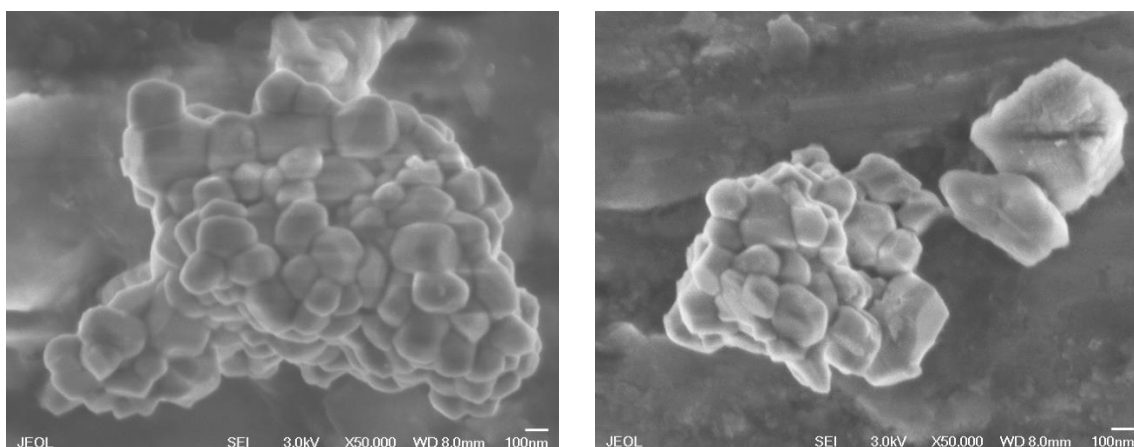


Figura 12. Imágenes SEM de ZnWO_4 a 50,000X.

En la Figura 13 se presentan las micrografías correspondientes al CuWO_4 , el cual presenta partículas aglomeradas, pero de menor tamaño (100 nm), en comparación con el ZnWO_4 . El aumento del tamaño de partícula se debe a la temperatura de calcinación utilizada, donde se tiene reportado por Souza *et al.* ^[120] un estudio del crecimiento de cristales de CuWO_4 sintetizados por método sonoquímico, encontrando que a una mayor temperatura, ocurre un crecimiento de los cristales del material.

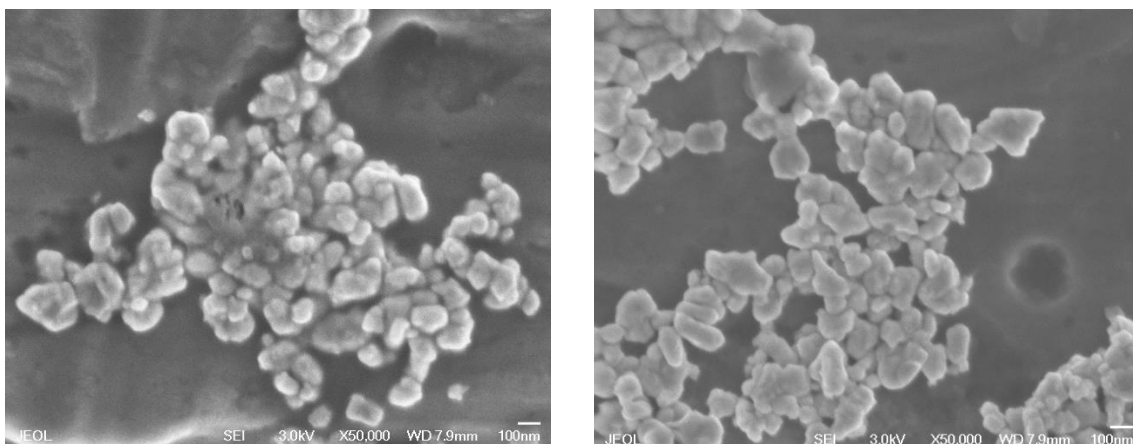


Figura 13. Imágenes SEM de CuWO_4 a 50,000X.

En la Figura 13 se presentan los resultados del análisis multielemental para ambos materiales, dónde se identifican los elementos Zn, W, O (Figura 13a) y Cu, W, O (Figura 13b). Resulta evidente en ambos casos la presencia de señales bien definidas para W y O, por lo que se puede asumir la formación del tungstato. Cabe mencionar que la señal de Al no es considerada en este análisis, ya que se atribuye al material del portamuestras utilizado.

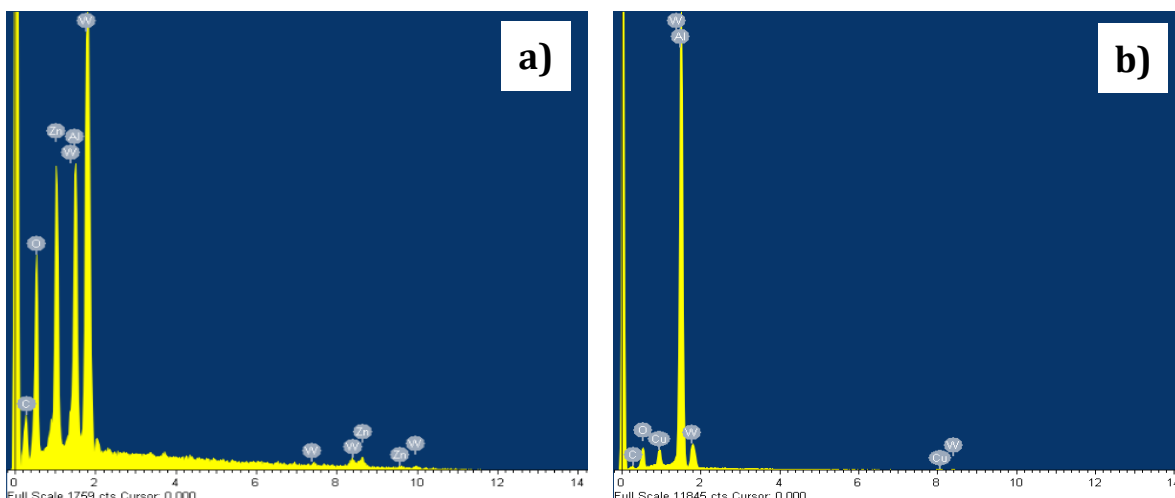


Figura 14. Espectros EDS de a) ZnWO_4 y b) CuWO_4 .

4.1.3. UV-Vis DRS

Para el estudio de la capacidad de absorción de luz de los fotocatalizadores sintetizados se llevó a cabo el análisis de espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa. En la Figura 14 se presenta el gráfico de Tauc obtenido, en el cual se extrapoló al eje x

para determinar la energía de banda prohibida. En este análisis, el CuWO_4 presenta un valor de E_g de 1.72 eV mientras que el fotocatalizador de ZnWO_4 tiene un valor de 3.08 eV. Esto indica que los materiales sintetizados absorben fotones a los 720 y 403 nm respectivamente. Esto significa que pueden activarse con luz dentro del rango del espectro visible.

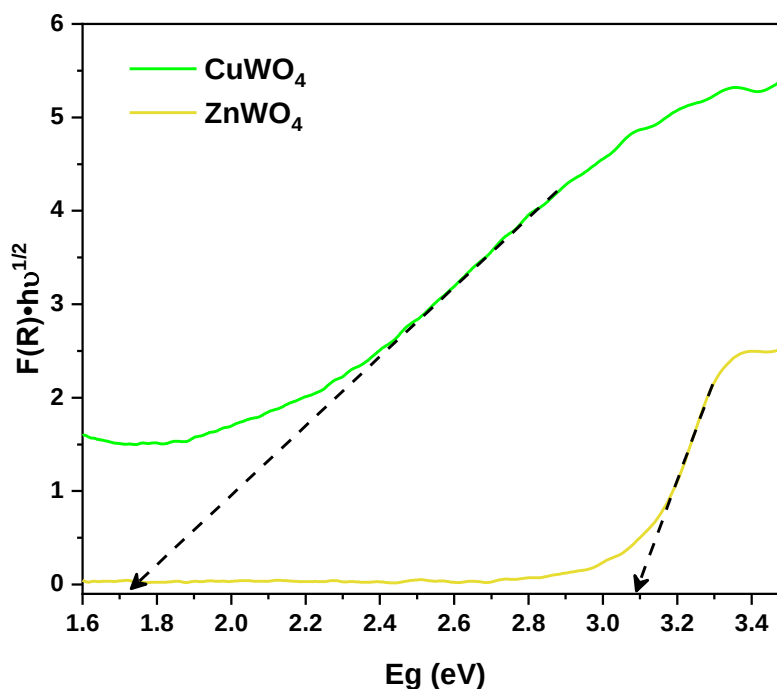


Figura 15. Gráfico de Tauc de CuWO_4 y ZnWO_4 .

De acuerdo con lo reportado en la literatura, el CuWO_4 presenta diferencias en su valor de energía de banda prohibida dependiendo del método de síntesis. Se han reportado valores de 2.2 eV mediante método hidrotermal ^[40] y de 2.0 eV por método de coprecipitación ^[44,46] por lo que los valores obtenidos en la síntesis planteada difieren con lo previamente encontrado por otros autores. Para el caso de ZnWO_4 se han obtenido valores similares bajo el mismo método de síntesis empleado en este trabajo, así como reporta Geetha et al. (2021) ^[121] donde obtuvieron un valor de 3.16 eV.

4.1.4. Propiedades texturales de los materiales mediante fisisorción de N_2

Se realizaron análisis de fisisorción de nitrógeno para la obtención de las propiedades texturales (área superficial, tamaño y volumen de poro) de los polvos MWO_4 . En la Figura 15 se presentan las isothermas de adsorción y desorción obtenidas, en el cuales se puede apreciar que el fotocatalizador CuWO_4 presenta una isoterma tipo IV de acuerdo con la IUPAC [77], relacionada a materiales mesoporosos y con una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. Por otra parte, el material de ZnWO_4 presenta una isoterma tipo III, correspondiente a materiales mesoporosos, pero con una interacción débil de adsorbato-adsorbente, lo que implica que la adsorción inicial es débil y ocurre principalmente por la atracción intermolecular del adsorbato consigo mismo (en este caso el N_2) en lugar de la afinidad con la superficie del adsorbente[76].

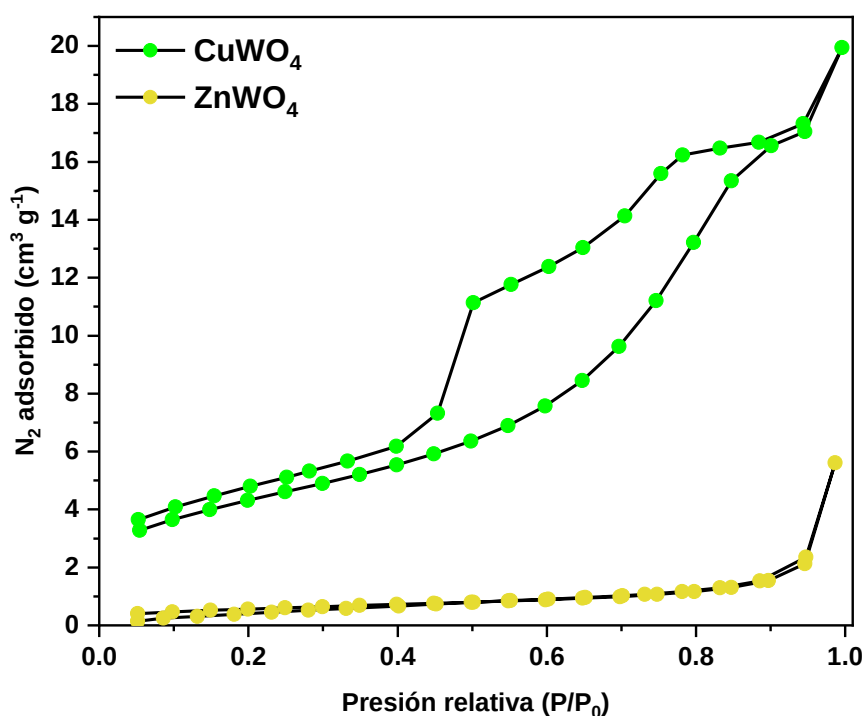


Figura 16. Isothermas de adsorción de los materiales CuWO_4 y ZnWO_4 sintetizados por coprecipitación.

Por otro lado, ambas isothermas presentan ciclos de histéresis, los cuales se encuentran relacionados a como se presenta la estructura de los poros de los materiales, y el cómo puede darse el mecanismo de adsorción del gas dentro de ellos. La isoterma de CuWO_4 presenta un ciclo de histéresis de tipo V de acuerdo con la IUPAC y la cual se

encuentra relacionada a un poro que se encuentran parcial o completamente bloqueados, mientras que la histéresis del ZnWO_4 es de tipo III, correspondiente a materiales mesoporosos con baja afinidad al adsorbato, en este caso el gas N_2 el cual es adsorbido de forma gradual y sin formación de una monocapa, además de que resulta en poros grandes pero de menor volumen^[77,122].

En la Tabla 6 se presentan los valores de las propiedades texturales obtenidas de estos análisis. El área superficial de CuWO_4 es más grande que la que presenta ZnWO_4 , por lo que se puede asumir que este presenta una mayor cantidad de sitios activos disponibles; por otro lado, se presenta también el tamaño y volumen de poro de ambos materiales; el ZnWO_4 presenta poros grandes y de menor volumen, correspondientes a lo observado en el ciclo de histéresis y con el tipo de material obtenido (mesoporosos, con baja interacción con el adsorbato), mientras que el CuWO_4 presenta poros más pequeños y con mayor capacidad de adsorción, lo cual se encuentra relacionado también a una mayor área superficial y por tanto una mayor cantidad de sitios activos, por lo que el CuWO_4 presentaría mejores propiedades y que puede asociarse a un mejor desempeño en el proceso de fotocátalisis, en donde al ser un sistema heterogéneo las reacciones de degradación de los contaminantes se llevan a cabo sobre la superficie del catalizador.

Tabla 6. Propiedades texturales de los fotocatalizadores sintetizados.

Fotocatalizador	*Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	**Tamaño de poro promedio (nm)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
CuWO_4	15.29	4.69	0.030
ZnWO_4	2.03	17.03	0.009

*Método BET

**Método BJH

4.1.5. Punto de carga cero (PCC)

En la Figura 16 se presentan el gráfico con los resultados del PCC de los materiales, para el cual, el valor de pH_{PCC} corresponde al punto en donde la curva de pH final corta a la de pH inicial, encontrando que el pH_{PCC} para el material de CuWO_4 es 5.00 mientras que para ZnWO_4 es de 7.43.

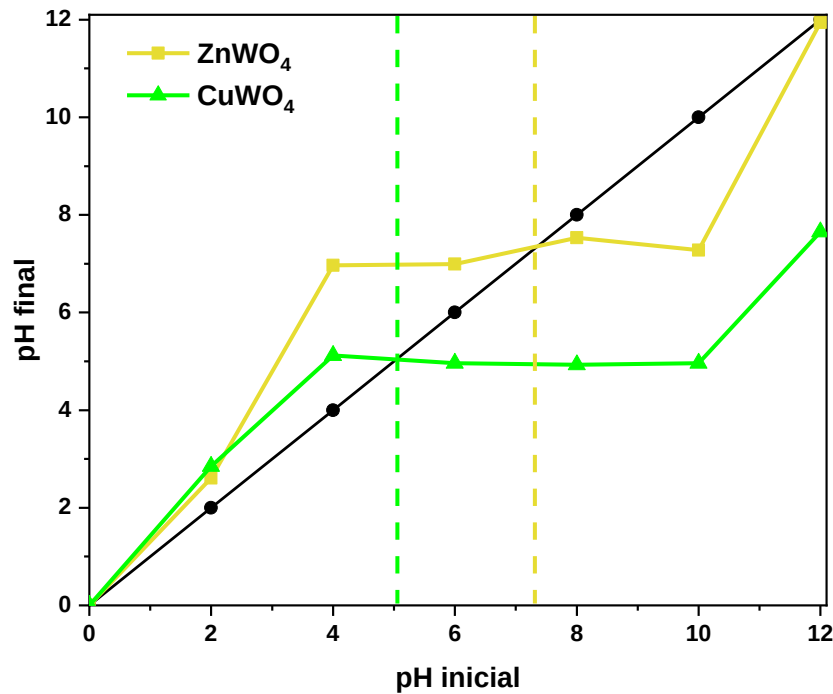


Figura 17. PCC de los fotocatalizadores MWO₄.

Estos valores están relacionados con las cargas sobre la superficie del catalizador, en donde hay equilibrio de las cargas positivas y negativas. Para el caso de ambos materiales, trabajar a pH menores de su pH_{PCC} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCC}}$), propicia un aumento en las cargas positivas encontradas sobre la superficie del material, mientras que un aumento de pH ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCC}}$) habría una disminución de las cargas positivas y un incremento en las cargas negativas.

Estos valores toman relevancia al momento de trabajar con fármacos con un pK_a definido como es el caso de PRO, cuyo valor es de 9.45, ya que permite predecir como será la interacción electrostática de ambas especies en el medio de reacción al momento de modificar el pH de la solución.

4.1.6. Análisis termogravimétrico (ATG)

En la Figura 17 se presentan las curvas de TGA para ambos fotocatalizadores. Se observa que ambos tienen una pérdida en masa del 6.23% a 150 °C, lo que está asociado principalmente a la eliminación de humedad en la muestra. A temperaturas intermedias (150-600 °C), ZnWO₄ presenta una pérdida del 4.53%, lo que puede

representar cambios en la estructura amorfa inicial (ZnWO_4) a una estructura con arreglo cristalino, así como la pérdida de otros componentes volátiles en la muestra. Por otro lado, el CuWO_4 presenta una etapa de pérdida de masa a los 450°C , lo cual puede ser atribuido a una descomposición en la muestra, cambios en la estructura del compuesto y/o pérdida de materia volátil. La pérdida total de masa para ambas muestras es de 10.59 y 11.49% de la masa inicial, indicando la alta estabilidad térmica de ambos compuestos y siendo comparable con lo reportado en la literatura [44,123].

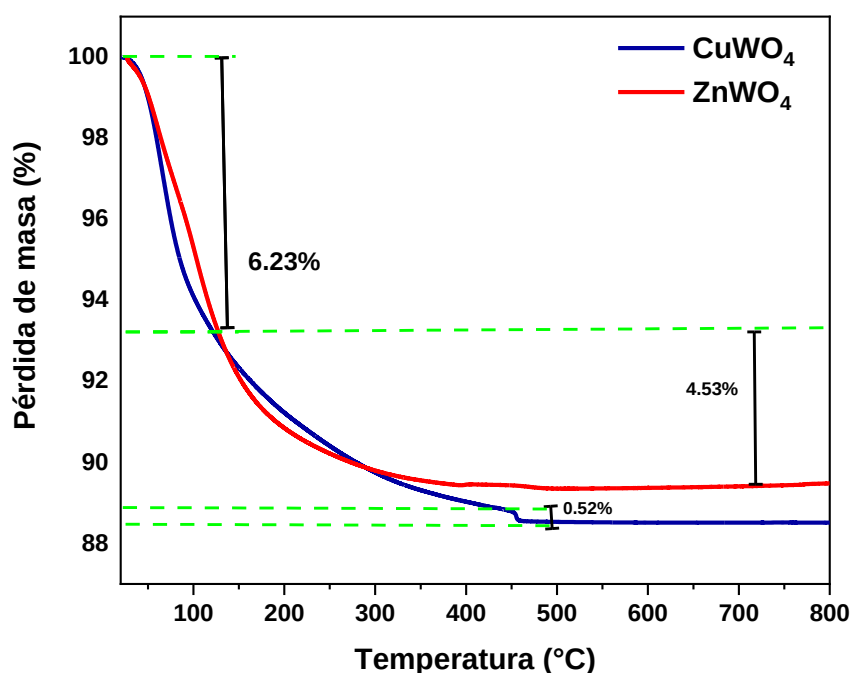


Figura 18. Curvas de TGA de los materiales sintetizados hasta 800°C .

4.1.7. Fotoluminiscencia (PL)

Se llevó a cabo el análisis de PL (Figura 18) de los catalizadores para evaluar la relación con la velocidad de recombinación de los portadores de carga (e^-/h^+). Para estos análisis se empleó como fuente de excitación un láser a 325 nm, en donde se encontró que el material de ZnWO_4 presenta dos picos de emisión en 460 y 558 nm, valores cercanos a lo reportado en literatura [124,125].

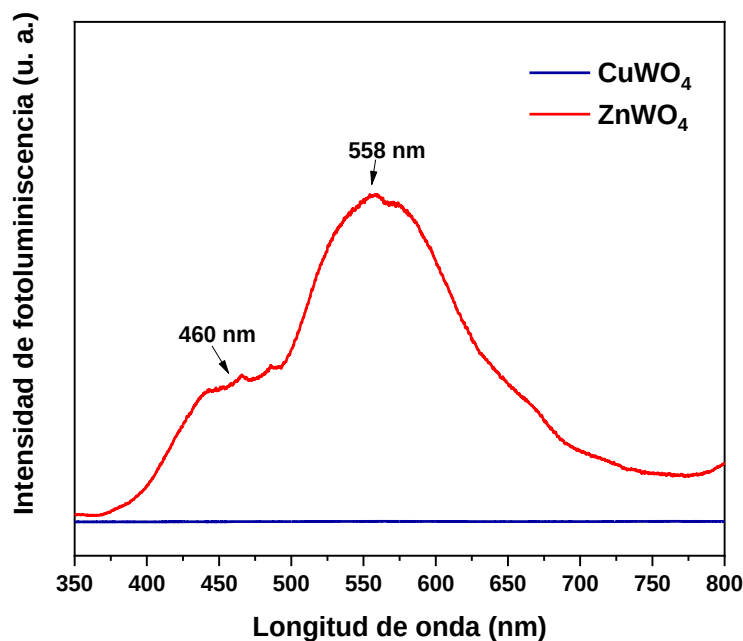


Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia (empleando un láser a 325 nm) de los materiales ZnWO_4 y CuWO_4 preparados por método de coprecipitación.

En el caso del catalizador CuWO_4 no se presentan picos de emisión, por lo que se puede concluir que el material no presenta fotoluminiscencia. De acuerdo con algunos autores, este comportamiento se puede atribuir a que factores como tamaño de partícula, cambios en morfología y estructura cristalina afectan a la fotoluminiscencia. Souza, *et al.* ^[120] estudiaron el efecto de la temperatura (100-500 °C) en el material de CuWO_4 y su correlación con la intensidad de la fotoluminiscencia, encontrando una mayor intensidad a una temperatura de 300°C y presentando un pico de emisión a 562 nm. Además, se encontró que a temperaturas de calcinación mayores a 400 °C la fotoluminiscencia se ve afectada de forma significativa. En este caso, a medida que aumenta la temperatura en el tratamiento térmico, el material va obteniendo una coloración más oscura, lo que provoca que absorba la radiación incida por el láser de excitación en lugar de emitirla y, por lo tanto, no presentar fotoluminiscencia.

Asimismo, en la Tabla 7 se presenta un resumen de los diferentes picos de emisión reportados por diversos autores para ambos materiales

Tabla 7. Propiedades de fotoluminiscencia reportados en literatura de los materiales sintetizados.

Fotocatalizador	$\lambda_{\text{excitación}}$, nm	$\lambda_{\text{emisión}}$, nm	T _{calcinado} , °C	Referencia
*CuWO ₄	325	-	400	Work
CuWO ₄	292	460	75	[126]
C-dots/CuWO ₄	350	460	200	[127]
CuWO ₄	350	562	300	[120]
		450	400	
		450	500	
CuWO ₄	270	475	500	[128]
*ZnWO ₄	325	450	600	Este
		558		trabajo
ZnWO ₄ /ZnO	272	476	650	[125]
ZnWO ₄	283	452, 482 ^a	700	[129]
		481 ^b	700	

*Resultados de este trabajo.
^aatmósfera de O₂
^batmósfera de aire

4.1.8. Espectroscopía Raman

Se estudiaron las propiedades estructurales de los materiales mediante espectroscopía Raman. En las Figuras 19a y 19b se presentan los modos vibracionales correspondientes a ambos materiales. Se ha reportado que los espectros Raman de tungstatos presentan sus modos vibracionales en dos clasificaciones: internos y externos y los cuales se encuentran relacionados a los diferentes clúster^c que presentan los materiales en su red cristalina [120]. El ZnWO₄ material presenta 36 modos vibracionales (Ec. 22)^[130].

$$\Gamma_{(Raman)+(Infrarrojo)} = (8A_g + 10B_g) + (8A_u + 10B_u) \quad (22)$$

Siendo las vibraciones externas las relacionadas a los octaedros [ZnO₆] mientras que los modos vibracionales internos están asociados a los octaedros [WO₆].

^c Conjunto de átomos o moléculas enlazados químicamente.

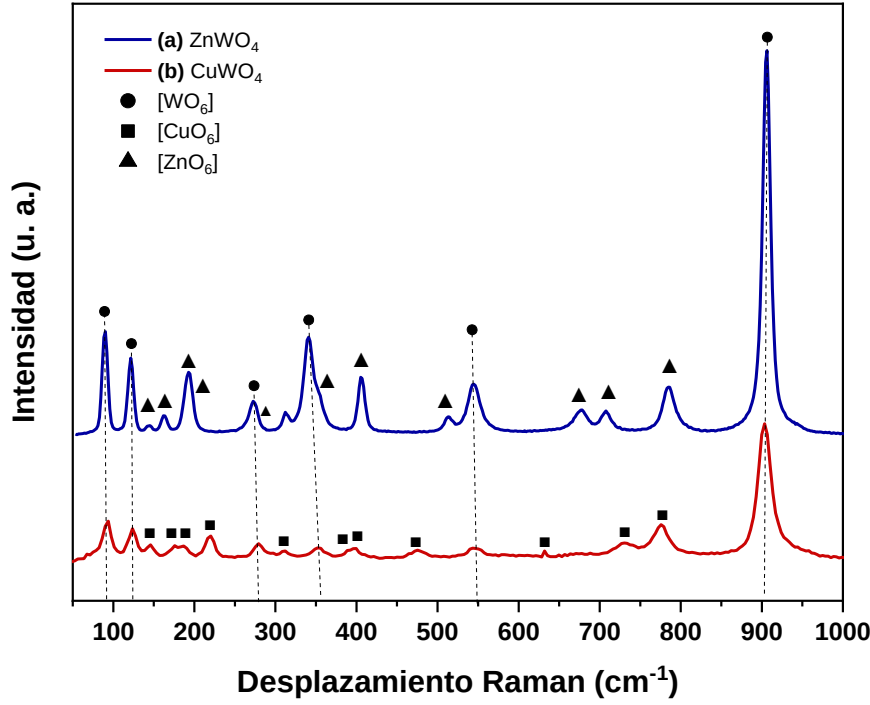


Figura 20. Espectro Raman de los materiales a) ZnWO_4 y b) CuWO_4 sintetizados por método de coprecipitación.

Para el caso de CuWO_4 presenta 36 modos vibracionales (Raman e infrarrojo) como se describe a continuación (Ec. 23)

$$\Gamma_{(\text{Raman})+(\text{Infrarrojo})} = (16A_g) + (16A_u) \quad (23)$$

Al igual que el material de ZnWO_4 , los octaedros $[\text{CuO}_6]$ presentes en la red cristalina están asociados a modos vibracionales internos y los octaedros $[\text{WO}_6]$ a vibraciones externas. Ambos materiales presentan una banda intensa en 900 cm^{-1} , la cual está asociada a estiramientos simétricos O-W-O, y la cual se encuentra presente en este tipo de materiales ^[131]. Las vibraciones internas están asociadas a enlaces fuertes y ocurren a desplazamientos más altos, por lo que es característico que los estiramientos asimétricos y simétricos de $[\text{WO}_6]$ presenten una mayor intensidad a los relacionados a los clústeres $[\text{ZnO}_6]$ y $[\text{CuO}_6]$ ^[132].

4.2. Caracterización de los electrodos

4.2.1. Deposición de los electrodos

A continuación, en la Figura 20 se presentan los fotoelectrodos obtenidos por deposición los catalizadores ZnWO_4 y CuWO_4 sobre sustratos ITO y FTO con los métodos de preparación 1 y 2 descritos previamente en el [apartado 3.2.3.](#)

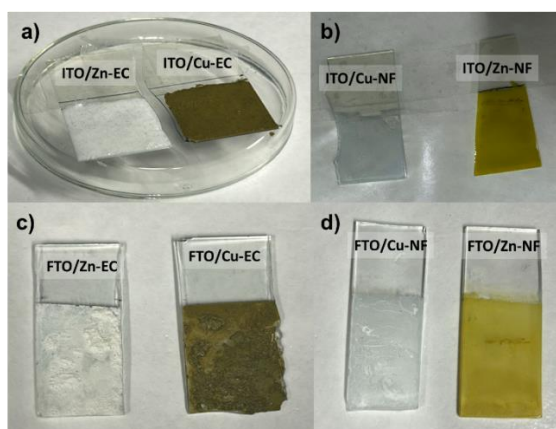


Figura 21. Electrodos sintetizados (a) empleando etilcelulosa (EC) como aglomerante y depositado sobre sustrato ITO, (b) Nafion® y depositado sobre sustrato ITO, (c) E C y depositado sobre sustrato FTO y (d) Nafion® y depositado sobre sustrato FTO. Etiqueta del electrodo: Sustrato/ M^{2+} -Aglomerante.

En la Figura 21 se presentan los fotoelectrodos sintetizados por el método 3 (sin aglomerante) sobre sustrato ITO, en donde se observa un depósito más uniforme. En todos los casos se estableció un área geométrica de 6.25 cm^2 .

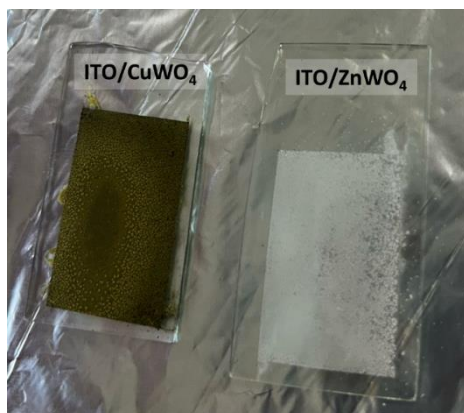


Figura 22. Fotoánodos preparados sobre sustrato ITO a partir de método drop-casting partiendo de la síntesis de coprecipitación de CuWO₄ y de ZnWO₄.

4.2.2. Análisis morfológico de los electrodos

Los electrodos preparados fueron analizados por SEM para la obtención de la morfología, tamaño de partícula, espesor de película, se empleó el detector EDS para la obtención del análisis multielemental. En la Figura 22 se presentan las micrografías de los depósitos de los fotocatalizadores a) ITO/Cu-EC y b) ITO/Zn-EC sobre el sustrato ITO, donde se observa que ambos materiales preservan su morfología inicial de partículas irregulares y altamente aglomeradas. Este resultado era esperado, ya que durante el proceso de depósito no se realizó ninguna modificación química que alterara su morfología.

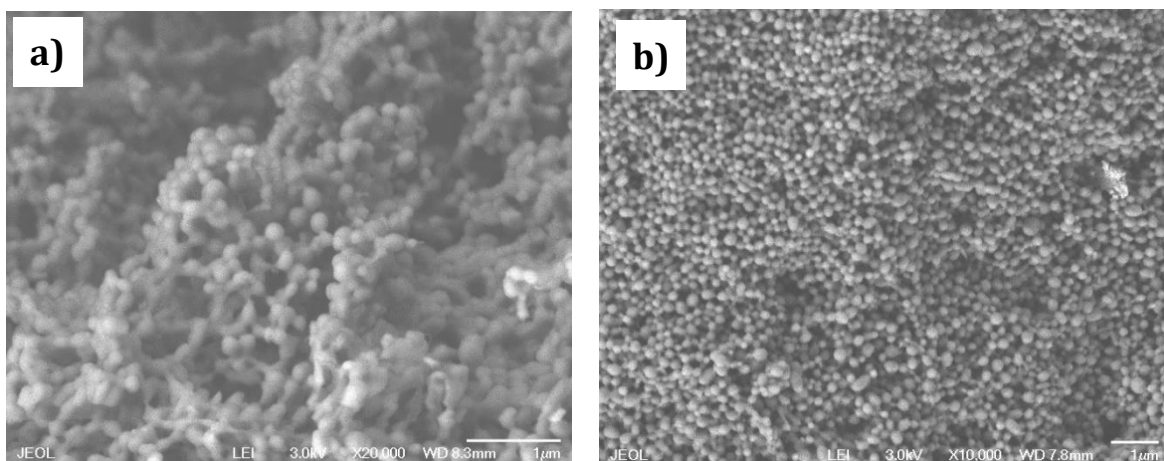


Figura 23. Imágenes SEM de los electrodos a) ITO/Cu-EC y b) ITO/Zn-EC a 50,000X.

El valor estimado de tamaño de partícula para los depósitos de ZnWO_4 fue de 197 nm mientras que para el de CuWO_4 fue de 185 nm. Este aumento en el fotocatalizador de CuWO_4 se atribuye principalmente al aglomeramiento de las partículas del catalizador al momento de preparar la tinta para los electrodos con EC. Además, se observa un recubrimiento homogéneo con una alta porosidad, resultante del efecto del aglomerante, por lo que esta morfología se puede considerar efectiva debido a la presencia de un gran número de sitios activos.

A continuación, en la Figura 23 se presentan los resultados del análisis multielemental de los depósitos ITO/M-Aglomerante de los electrodos sintetizados, en donde se presentan señales intensas de W y O correspondiente al WO_4^{2-} presente en los materiales, asimismo las señales de Zn y Cu, respectivamente.

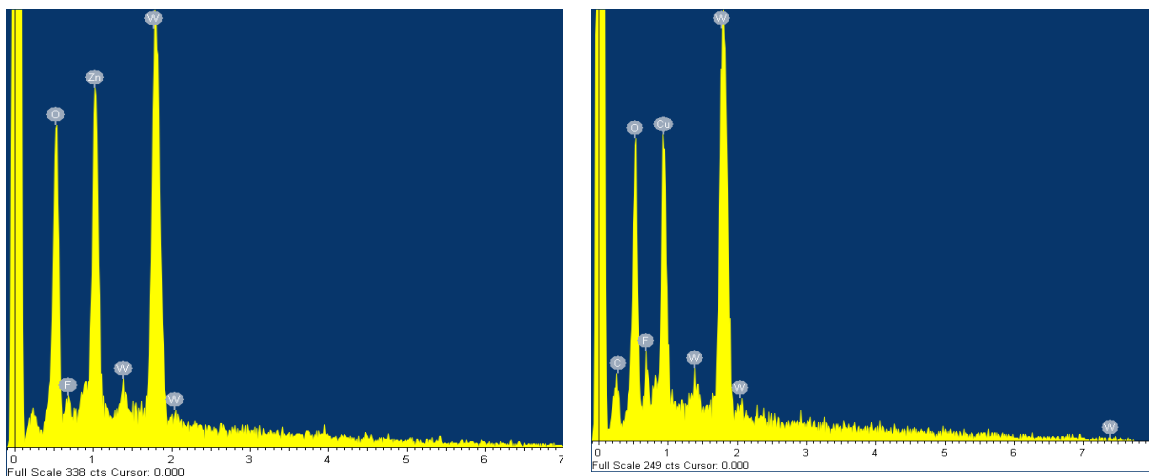


Figura 24. Espectros EDS de a) ITO/ZnWO₄ y b) ITO/CuWO₄.

4.2.3. Voltamperometría cíclica (VC)

En la Figura 24 se presentan las voltamperometrías cíclicas realizadas a los distintos electrodos preparados, observando el perfil electroquímico que presenta cada uno de ellos. A partir de los voltamperogramas obtenidos, se establece que los electrodos presentan una buena respuesta electroquímica debido a que no se observa una resistencia de carga. Además de esto, no se observan picos óxido-reducción dentro de la ventana potencial establecida para cada uno de los materiales.

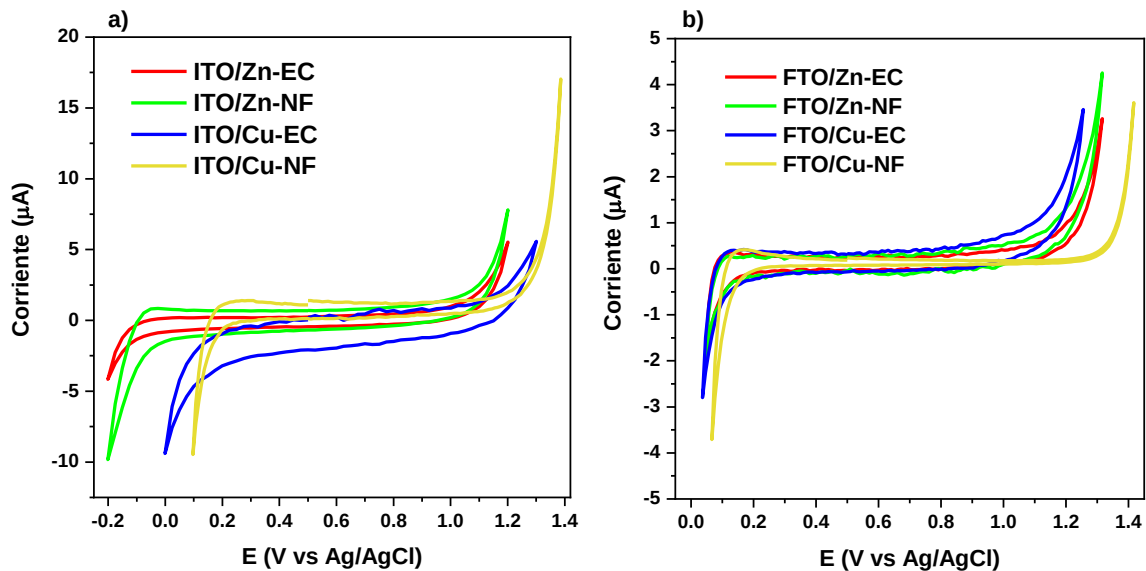
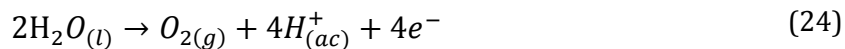
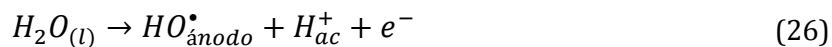


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos preparados. Se empleó Na_2SO_4 50 mM como electrolito soporte, en una ventana de potencial de -0.2 a 1.4 V y velocidad de barrido 0.05 V s^{-1} .

De este modo, los electrodos preparados presentan una ventana de potencial yendo desde los -0.2 a aproximadamente 1.3 V, donde se pueden observar las reacciones de reducción y oxidación del agua (Ec. 24 y 25) las cuales ocurren a partir de los potenciales 0.2 V en sentido catódico y 1.2 V en sentido anódico.



Mediante PEAO es posible alcanzar el potencial requerido para la formación de radicales $\text{HO}^\bullet$ sobre la superficie del ánodo $E^\circ_{(\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O})} = 2.8 \text{ V/EHN}^{[133]}$ mediante la oxidación del agua (Ec. 26)



Por lo que conocer en que potencial comienza esta reacción, nos permitirá trabajar cerca del potencial de formación de estas especies oxidantes y generarlas de forma electroquímica.

4.2.4. Cronoamperometría

En la Figura 25 se presentan los resultados obtenidos de la cronoamperometría de los electrodos sintetizados, en donde se observa que el electrodo de ITO/Zn-EC presenta una mayor densidad de corriente ($10 \mu\text{A cm}^{-2}$) en comparación con los otros electrodos sintetizados. Asimismo, esta configuración de electrodo al presentar una mayor corriente inicial indica que es un electrodo mayormente activo electroquímicamente, relacionado a una mayor transferencia de cargas.

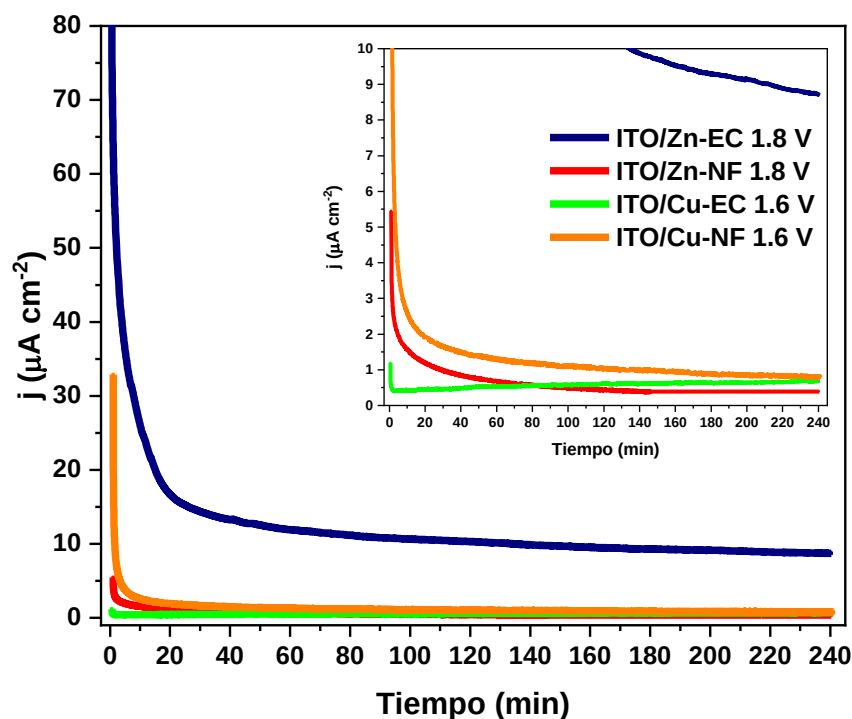


Figura 26. Cronoamperograma obtenido de los experimentos empleando cuatro fotoánodos distintos utilizando como medio electrolítico Na_2SO_4 50 mM y un potencial de 1.6 V y 1.8 V

El electrodo de ITO/Zn-NF presenta una corriente inicial menor a la del electrodo en donde se empleó EC como agente aglutinante, lo que sugiere que el NF esté otorgando cierta resistencia a la transferencia de cargas. Con respecto a los electrodos de CuWO_4 ambos presentan corrientes iniciales y finales más bajas, indicando que el material de Cu es menos activo electroquímicamente comparación con el de Zn.

Acerca del comportamiento de los cuatro electrodos con respecto al tiempo de reacción, se observa que todos alcanzan una corriente estable, lo cual puede representar un equilibrio entre la difusión de cargas.

4.2.5. Respuesta de fotocorriente transitoria

En las Figura 26 se presentan los resultados de las pruebas de respuesta de fotocorriente transitoria para los electrodos preparados por los métodos 1 y 2 sobre sustrato ITO y FTO. Dichas pruebas fueron realizadas para medir la corriente generada al iluminar el electrodo con dos fuentes de radiación diferentes (LED azul 450-460 nm y un simulador solar).

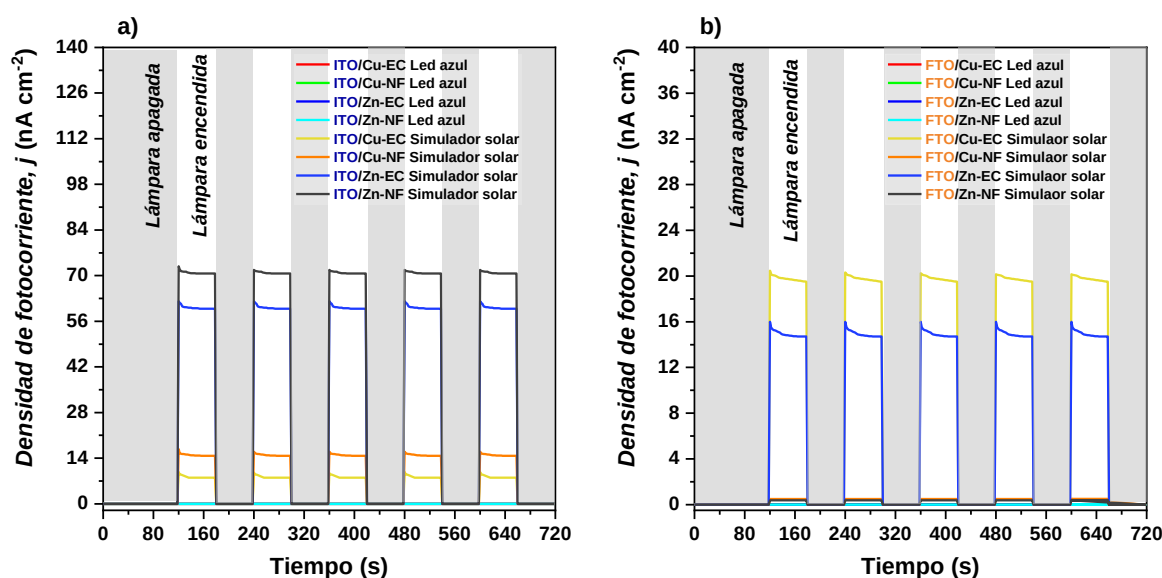


Figura 27. Gráficos de respuesta de fotocorriente transitoria de los materiales depositados sobre: a) ITO, b) FTO. Las mediciones fueron realizadas en un tiempo de 12 min utilizando como Na_2SO_4 50 mM. (EC: etilcelulosa, NF: Nafión®)

En todas las mediciones realizadas se registra un aumento en la fotocorriente al encender la fuente de radiación y la cual disminuye al momento de apagarla. En la Figura 26a se observa que cuando se irradia con un simulador solar el electrodo que presenta un mejor comportamiento de respuesta de fotocorriente es el ITO/Zn-NF, alcanzando hasta 70 nA cm^{-2} , además de presentar estabilidad en cada ciclo, lo que sugiere una buena separación de cargas, además que no hay una disminución

significativa de la corriente obtenida, lo que indica una buena estabilidad al ser iluminado. El electrodo ITO/Zn-EC empleando simulador solar presenta una densidad de fotocorriente generada de 60 nA cm^{-2} que al igual que el electrodo en donde se emplea NF como aglomerante, presenta una buena separación de cargas y alta estabilidad.

Para los electrodos de ITO/Cu-NF e ITO/Cu-EC presentan una densidad de fotocorriente de 14 y 7 nA cm^{-2} , siendo esta menor a la que presentan los electrodos de ZnWO_4 , lo que podría indicar una baja eficiencia en la separación de cargas y por tanto una alta recombinación de los pares e^-/h^+ generados.

Con respecto a los electrodos empleando como lámpara un LED azul, no se presenta fotocorriente, lo que indica que la lámpara no es apta para la activación de estos materiales de forma eficiente, tal como se presentó en los resultados de obtención de E_g , donde el ZnWO_4 presenta su activación a los 400 nm, siendo que la LED azul (rango de 450-460 nm) no cuenta con la energía necesaria para ser activado. En el caso electrodo de CuWO_4 no presenta fotocorriente debido a que presenta una energía de banda prohibida pequeña en comparación con la del electrodo de ZnWO_4 , lo cual provoca una mayor velocidad de recombinación.

En la Figura 26b se tienen las pruebas de fotocorriente, empleando como sustrato FTO. Al igual que las pruebas presentadas en la Figura 24a, los electrodos que presentan una mayor fotocorriente en comparación con los demás corresponden a las configuraciones de electrodos FTO/Zn-NF y FTO/Zn-EC ($j = 20$ y 16 nA cm^{-2}) mientras que las demás configuraciones presentan una densidad de fotocorriente $< 2 \text{ nA cm}^{-2}$.

En comparación de los electrodos empleando sustrato ITO y FTO, los electrodos con FTO presentan una menor respuesta de fotocorriente, lo que puede atribuirse a que el fotocatalizador no se encuentre bien adherido o tiene un contacto eléctrico deficiente con el sustrato, provocando que las cargas generadas no puedan transferirse eficientemente, lo que limita la corriente.

Además, comparando estos materiales con lo que se presenta en literatura, se tiene reportado que los fotoánodos de TiO_2 presentan valores de densidad de corriente

3.38 mA cm⁻²^[134], se ha encontrado que el material de CuWO₄ presenta una $j = 30 \mu\text{A cm}^{-2}$ al ser depositado mediante electrodeposición sobre FTO ^[135]. Asimismo, se presenta que el material de ZnWO₄ tiene una $j < 20 \mu\text{A cm}^{-2}$ al ser depositado sobre ITO ^[112,136] y en contra parte, se presenta el WO₃ el cual se tiene reportado valores de $j = 0.17$ a 0.03 mA cm^{-2} ^[40], en donde dicho aumento en la fotocorriente se debe al contacto directo que se tiene del fotocatalizador con el sustrato conductor.

Como se puede observar, pese a que se tiene una respuesta de los electrodos a la radicación, los valores son relativamente bajos, por lo que se estableció un tercer método de deposición (método 3) para ambos materiales, en el cual a diferencia de los preparados anteriormente, este método parte de la síntesis del material sin la adición de otros aditivos que podrían estar interfiriendo en la correcta separación de cargas pasivando de los materiales. Para estas pruebas se realizó una comparación de los tres métodos únicamente sobre sustrato ITO (Figura 27) que fue el sustrato que presentó una mayor respuesta de fotocorriente en las mediciones anteriores.

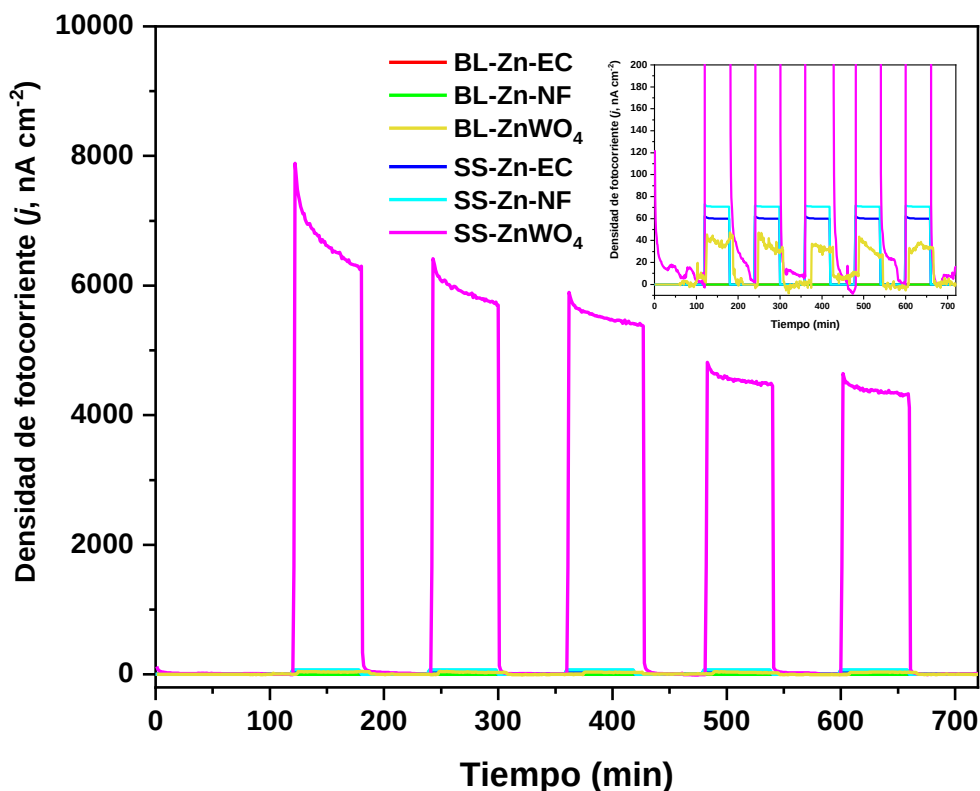


Figura 28. Comparación de la densidad de fotocorriente generada de los electrodos de ZnWO_4 preparados por diferentes métodos sobre sustrato ITO. Las mediciones fueron realizadas en un tiempo de 12 min. (EC: etilcelulosa, NF: Nafión®, BL: led azul, SS: simulador solar)

Como se observa en el gráfico, la respuesta en la densidad de fotocorriente aumenta significativamente ($j = 6000 \text{ nA cm}^{-2}$) en comparación con la obtenida empleando los métodos 1 y 2 en donde se utilizó NF (70 nA cm^{-2}) y EC (60 nA cm^{-2}) como agentes aglomerantes. La fotocorriente generada con este electrodo es estable a partir del tercer ciclo lo que sugiere una buena separación de cargas, además de indicar una buena estabilidad al ser iluminado.

Al momento de emplear la lámpara de 450 nm, con la cual se había concluido que no era apta para la activación del material de ZnWO_4 y con la cual no se habían reportado valores de densidad de fotocorriente, con la síntesis de los nuevos electrodos se observa una ligera respuesta de $j = 40 \text{ nA cm}^{-2}$, por lo se concluye que este aumento de la j infiere que, al no haber aditivos químicos sobre el depósito, permite que el efecto

foto de los catalizadores no sea pasivado y que, por tanto, exista una mayor adhesión sobre el sustrato, permitiendo una mejor y mayor separación de cargas.

4.2.6. EIS

4.2.6.1. Nyquist

La Figura 28 muestra los gráficos obtenidos de Nyquist de los electrodos fabricados, en dónde dichas pruebas se realizaron para conocer la resistencia a la transferencia de carga de ambos materiales, en donde hay una relación del tamaño proporcional del tamaño del arco/resistencia expresada en ohm (Ω). La Figura 28a presenta los resultados obtenidos de ITO/CuWO₄ en el cual se observa el efecto que tiene la luz sobre el material, obteniendo de esta forma un menor arco, y por tanto una menor impedancia (2000 Ω), en comparación con la misma prueba realizada en ausencia de luz, donde se alcanzan valores de 4000 Ω . Lima *et al.* (2022) [52] realizaron la síntesis de electrodos FTO/CuWO₄ mediante método hidrotermal seguido de un drop-casting, obteniendo valores de resistencia mayores a los 30,000 Ω bajo radiación visible, obteniendo de esta forma en esta investigación electrodos con mayor conductividad que los reportados en literatura.

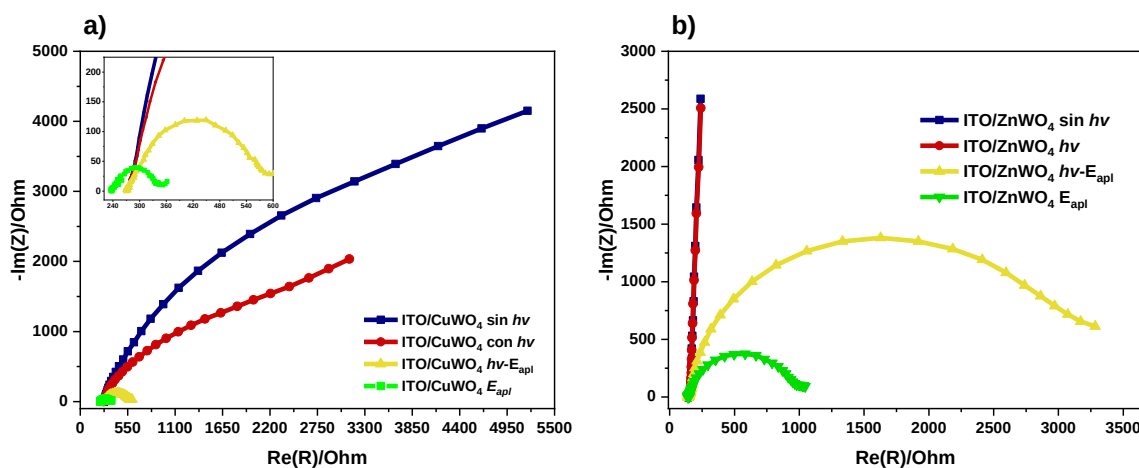


Figura 29. Gráficos Nyquist de (a) ITO/CuWO₄ y (b) ITO/ZnWO₄ en donde se emplearon diferentes condiciones (estado estacionario, en ausencia/presencia de hv y con potencial

aplicado). Los experimentos fueron realizados empleando como medio Na_2SO_4 50 mM, celda de tres electrodos y lámpara visible (400-700 nm).

Por otra parte, los electrodos ITO/ZnWO_4 presentaron una alta resistencia a la transferencia de carga, dónde se observa una pendiente muy pronunciada y pasando más de los 2500 Ω . Asimismo, se observa que la luz no tiene un efecto sobre el material. Zhang *et al.* (2023) ^[137] realizaron la fabricación de electrodos de FTO/ZnWO_4 y $\text{FTO}/\text{ZnWO}_4/\text{grafeno}$ y estudiaron su desempeño electroquímico mediante pruebas de impedancia, donde observaron que al momento de dopar el material, presentaba una menor resistencia óhmica en comparación con el material sin dopaje y por tanto, presentaba una mayor conductividad, siendo que el grafeno ayudaba a la transferencia de cargas.

Para ambos materiales se realizaron pruebas adicionales las cuales consistieron en aplicar un potencial de 1.4 V, correspondiente al empleado en las pruebas de degradación fotoelectrocatalíticas; para ambos casos se obtuvieron tamaños de arco menores, por lo que se tiene un mayor efecto en la transferencia de carga debido a que el potencial permite una mayor movilidad de estas mismas y presentan una buena conductividad, tal como se demostró en las pruebas de cronoamperometría.

4.3. Evaluación de las propiedades foto y electrocatalíticas de los materiales MWO_4

4.3.1. Método analítico

Se obtuvo el método analítico para la cuantificación e identificación del fármaco PRO mediante cromatografía de líquidos para el cual se utilizaron materiales de referencia certificados (MRC) ([apartado 3.1. Reactivos](#)). En la Figura 30 se presenta el cromatograma obtenido en donde el tiempo de retención (T_R) fue de 4.00 min.

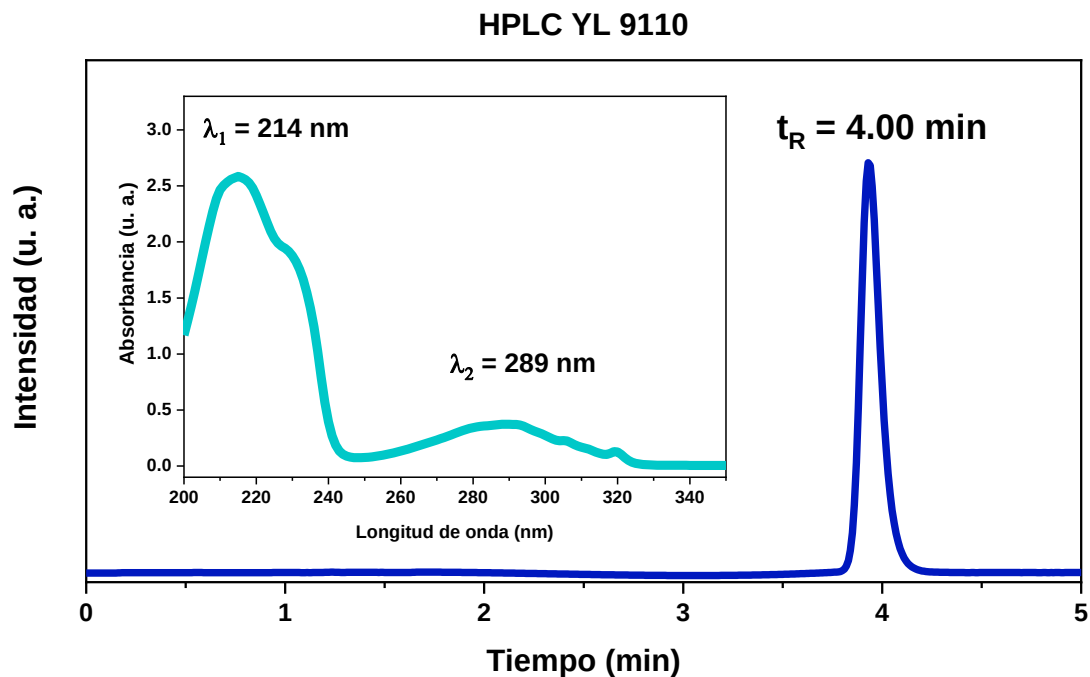


Figura 30. Cromatograma obtenido empleando el método cromatográfico previamente descrito en metodología. Inserto del espectro de absorción del fármaco a $\lambda_{\max} = 214$ nm.

Los parámetros analíticos para el método, así como la curva de calibración se encuentran en el apartado de [ANEXOS](#) (Figura 35 y Tabla 11).

4.3.2. Adsorción y fotocátesis heterogénea

En la Tabla 8 se presentan algunas de las propiedades de los fotocatalizadores en polvo sintetizados previamente.

Tabla 8. Propiedades estructurales, ópticas, texturales y químicas de los fotocatalizadores sintetizados.

Fotocatalizador	*Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño de partícula promedio (nm)	**Eg (eV)	***Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	****Tamaño de poro promedio (nm)	PCC
CuWO_4	37.95	215	1.72	15.23	4.67	5.00
ZnWO_4	49.54	100	3.08	2.03	17.02	7.43

*Ecuación de Scherrer

**Función Kubelka-Munk

***Método BET

Se realizaron experimentos control para medir la capacidad de adsorción (Figura 30) del contaminante PRO a pH natural (5.10) sobre los materiales fotocatalíticos en polvo durante 180 min, como se observa en el gráfico, la máxima adsorción se obtuvo a los 40 min con el material de CuWO_4 siendo del 10.10% de la concentración inicial mientras que el material de ZnWO_4 alcanza el equilibrio a los 30 min con un valor de 13.48%. Este material presenta una mayor capacidad de adsorción debido a que posee un tamaño de poro mayor (17.02 nm) en comparación al que presenta el material de CuWO_4 (4.67 nm).

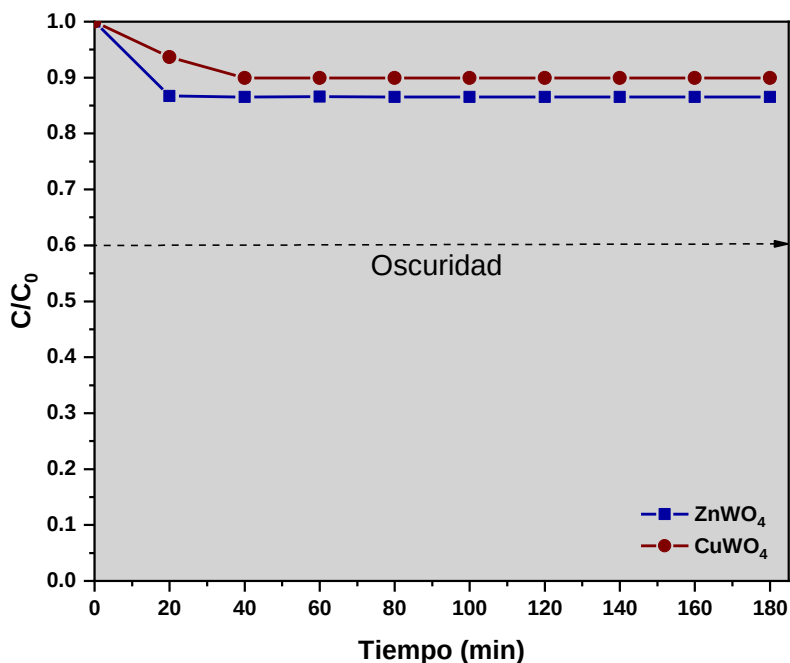


Figura 31. Adsorción de PRO sobre los materiales fotocatalíticos a pH natural (5.10). Se utilizó una $C_0 = 13 \text{ mg L}^{-1}$ durante 180 min. una carga de catalizador de 1.0 g L^{-1} en un volumen de 100 mL. Los experimentos se realizaron en ausencia de luz.

En las Figuras 31a y 32b se presentan los resultados de las pruebas fotocatalíticas en donde se emplearon dos lámparas y dos niveles de pH diferentes (pH natural y $\text{pH} > \text{pK}_a$), en donde se alcanzó una degradación de PRO del 68.87% empleando CuWO_4 a un pH 5.10 y empleando como fuente de radiación una lámpara LED azul. Al utilizar una lámpara con un espectro de 450-460 nm, permite la activación del material de

cobre el cual posee un valor de E_g de 1.07 eV. El punto de carga cero del material se encuentra a pH 5.00 por lo que el catalizador se encuentra ligeramente cargado negativa superficialmente, mientras que la molécula de PRO al estar protonado ($pK_a = 9.45$ [138]), se tiene una mejor interacción electrostática lo que mejora el proceso fotocatalítico ($PCC < pH < pK_a$).

En contraste, el fotocatalizador de $ZnWO_4$ no se ve favorecido al emplear una lámpara con una longitud de onda de 450-460 nm, debido a que su activación se encuentra cercano a los 400 nm. Por otra parte, el fotocatalizador se encuentra cargado positivamente de acuerdo con el pH de su punto de carga cero, por lo que a estas condiciones no se ve favorecido el proceso ($PCC > pH < pK_a$), obteniendo porcentajes de degradación del 19 y 22%.

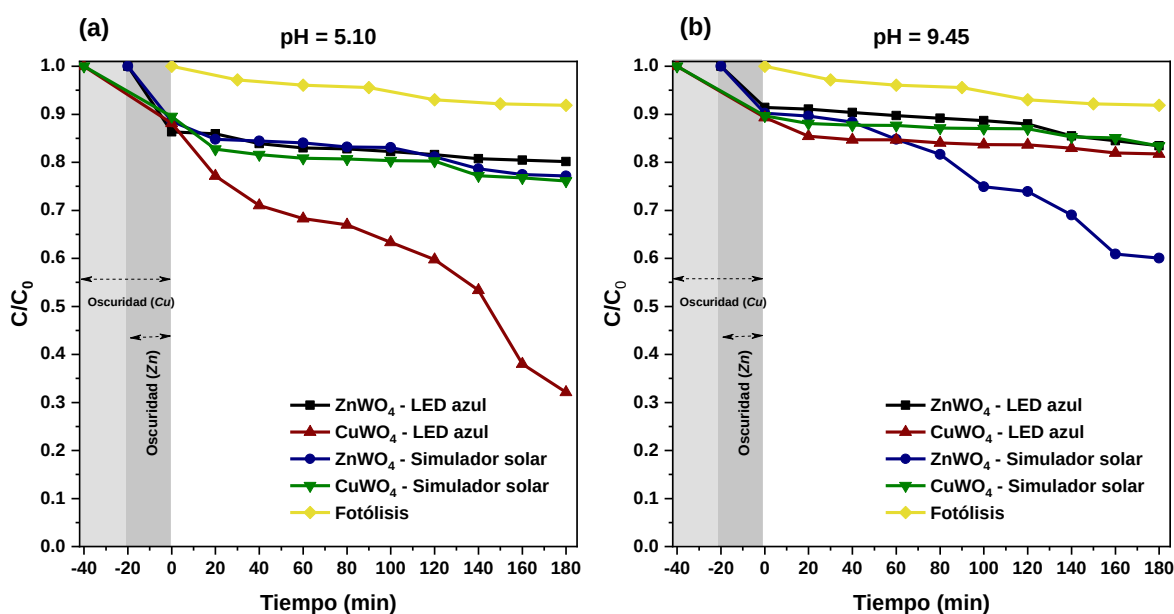


Figura 32. Pruebas de degradación fotocatalíticas empleando una lámpara azul (450-460 nm, 36 W) y un simulador solar (lámpara Xe, 300 W) (a) pH natural de la molécula propranolol (5.10) (b) pH = pK_a de la molécula.

En la Figura 31b, a pH 9.50 se obtuvo que el material que presenta el mejor proceso fotocatalítico es el material de $ZnWO_4$ con 40.00% de degradación de PRO empleando simulador solar como fuente de radiación. Asimismo, se tiene que el simulador solar tiene la energía necesaria para la activación de este material, sin embargo, la

intensidad de la lámpara es un parámetro importante por considerar para evitar el favorecimiento de los procesos de recombinación de los pares e^-/h^+ , lo que explicaría el bajo porcentaje de degradación para los diferentes niveles de pH. Asimismo, se tiene reportado en literatura que el CuWO_4 presenta inestabilidad por encima de pH 7.0 [40,42,134,139–141], por lo que el proceso de degradación del fármaco se ve afectado al momento de trabajar en pH básicos y se encontraría favorecido a pH ácidos o cercanos a la neutralidad. Se realizó como prueba control la fotólisis del compuesto con ambas lámparas, resultando en un 8.31 y 8.59% de degradación, determinando la radiación no tiene un efecto superior al que tiene la fotocatalisis en la degradación del fármaco y siendo estos valores cercanos a los reportados en literatura en donde la fotólisis del compuesto no supera el 9% de degradación^[142].

4.3.3. Oxidación anódica

Como prueba inicial, se realizó la capacidad de adsorción de PRO sobre los electrodos sintetizados por el método 3 (sin aglomerante) el cual se presenta como inserto en la Figura 32a. Los experimentos se llevaron a cabo durante 180 min, donde se encontró la máxima adsorción de 9.12% con los electrodos ITO/ZnWO_4 y de un 6.52% con ITO/CuWO_4 , ambos electrodos en un tiempo máximo de saturación de 20 min. Se tiene que los electrodos que poseen ZnWO_4 presentan una mayor capacidad de adsorción en comparación con los de CuWO_4 , tal cual se vio en las pruebas de adsorción de los materiales en polvo.

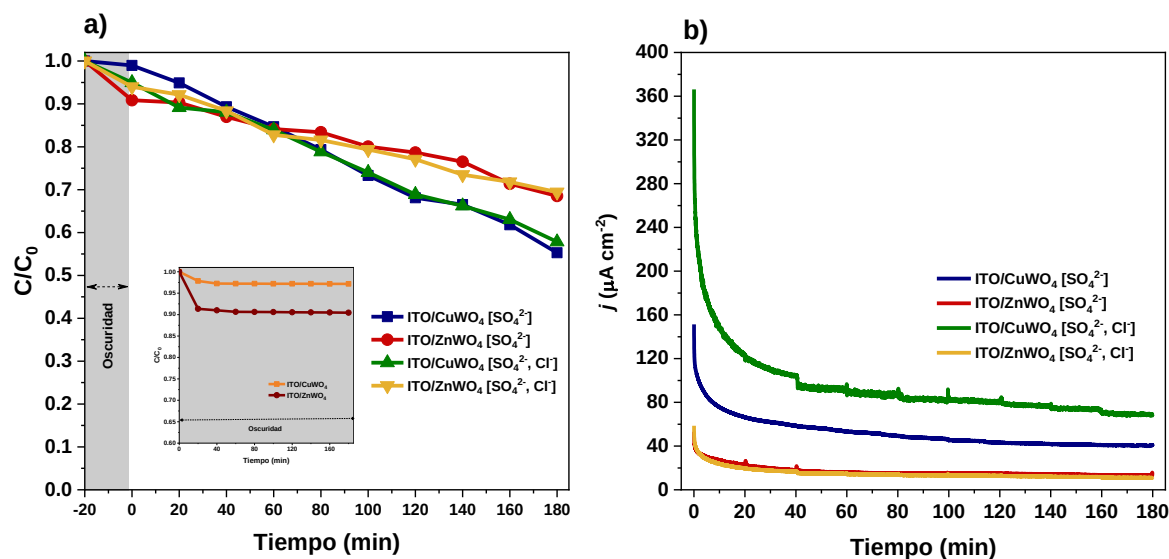


Figura 33. (a) degradación por OA de PRO (13 mgL⁻¹) durante 180 min utilizando electrodos ITO/ZnWO₄ e ITO/CuWO₄ con diferentes electrolitos soporte y aplicando 1.6 V. En inserto la adsorción de los electrodos, (b) seguimiento de la densidad de corriente durante las reacciones de degradación.

Las pruebas de degradación por OA se llevaron a cabo empleando una celda de tres electrodos (WE: fotoánodo, RE: Ag/AgCl y CE: Pt) empleando un potenciostato, aplicando un potencial de 1.6 V y una C_0 de PRO fue de 13 mg L⁻¹. En la Figura 32a se graficó el seguimiento de la degradación monitoreada por HPLC, mientras que en la figura 32b se obtuvo el seguimiento de la corriente por cronoamperometría. Para los resultados obtenidos empleando como medio electrolítico Na₂SO₄ 50 mM se alcanzó una eficiencia de degradación del 45.84% y 31.47% al emplear los electrodos ITO/CuWO₄ e ITO/ZnWO₄, respectivamente. Estos resultados se ven influenciados a la capacidad de transferencia de carga y conductividad que presentan ambos electrodos como se observa en el gráfico 32b, donde el electrodo compuesto por el material de Cu presenta una mejor conductividad (80 μA cm⁻²) y por tanto es mayormente activo electroquímicamente en comparación con el de Zn. Estos resultados concuerdan con los presentados en las pruebas de impedancia, en donde se demostró que los electrodos compuestos por el material de Zn presentaban una alta resistencia óhmica y, por tanto, una menor conductividad. En adición a estas pruebas, se estudió el efecto que tiene el electrolito soporte sobre la degradación, en dónde se obtuvo como

resultado una degradación del 43.62% y 30.58% respectivamente para los electrodos de Cu y Zn. El aumento en la corriente al emplear sales de cloruro implica que estas especies son más conductoras, permitiendo una mayor movilidad en las cargas. Sin embargo, no fue posible ver un aumento en la degradación, por lo que se concluye que no hay un efecto significativo entre usar un medio de sulfatos o uno en mezcla con cloruros.

4.3.4. Fotoelectrocatalisis

Las pruebas PEC se llevaron a cabo en el mismo sistema previamente descrito y empleando solamente medio sulfatos 50 mM como electrolito soporte y un potencial de 1.4 y 1.6 V. Similar a lo observado en las pruebas de oxidación anódica, los mayores resultados de degradación fueron obtenidos empleando ITO/CuWO₄ resultando en un 52.6% sobre los de ITO/ZnWO₄ representando un total del 43.2% (Figura 33a). Asimismo, se tiene que hay una mayor estabilidad en la corriente con el electrodo de Cu en comparación con el de Zn. La corriente inicial observada en el electrodo ITO/CuWO₄ (158 $\mu\text{A cm}^{-2}$) es comparable con la obtenida por OA a pesar de aplicar un menor potencial, por lo que esta degradación puede ser potenciada por el efecto de la radiación sobre el electrodo. Sin embargo, esto no se observa para el electrodo ITO/ZnWO₄ el cual tiene una menor corriente inicial (40 $\mu\text{A cm}^{-2}$), presentando mayor resistencia óhmica.

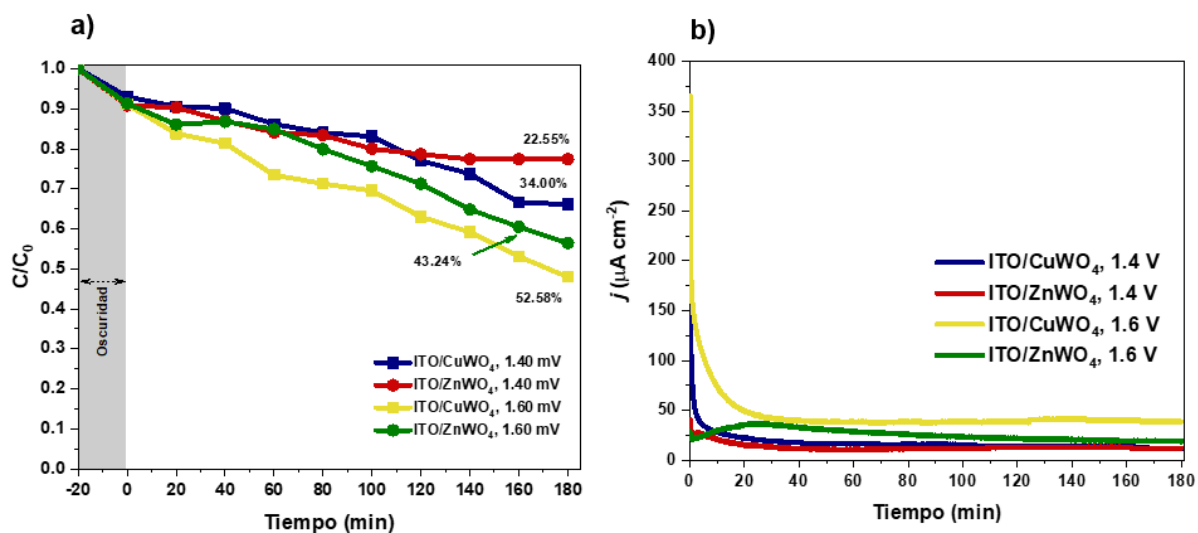


Figura 34. (a) degradación por PEC de PRO (13 mg L⁻¹) durante 180 min utilizando electrodos ITO/ZnWO₄ e ITO/CuWO₄ empleando lámpara visible (400-700 nm), Na₂SO₄ 50 mM y potencial de 1.4 y 1.6 V. (b) seguimiento de la densidad de corriente durante las reacciones de degradación.

4.3.5. Comparativa de los procesos avanzados de oxidación

De acuerdo con los resultados obtenidos en las distintas pruebas control y el desempeño de los electrodos de ITO/CuWO₄, se realizó una comparativa de los distintos procesos foto y electrocatalíticos, donde los resultados se muestran en la Figura 35. El proceso fotocatalítico alcanzó la tasa de degradación más alta, del 68,87 %, seguido del proceso PEC y de la oxidación anódica (47.98 % y 44.73 %, respectivamente). Los procesos electroquímicos se afectados principalmente por el área de contacto entre el electrodo y el contaminante en la solución, mientras que el proceso fotocatalítico proporciona un área de contacto mayor. Otro factor por considerar es la cantidad de catalizador utilizada durante la reacción; en el proceso de fotocatálisis heterogénea se utilizó una carga de catalizador de 1 g L⁻¹, mientras que los electrodos tienen una carga de catalizador de 50 mg en 150 mL de solución utilizada en el proceso de degradación.

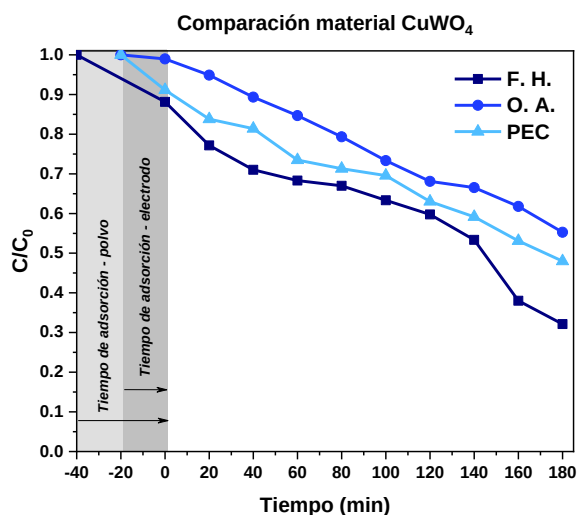


Figura 35. Gráfico comparativo de los distintos PAO en la degradación por PRO (13 mg L⁻¹) durante 180 min empleando el material y electrodo basado en CuWO₄.

Para comprender mejor el proceso fotoelectrocatalítico, se llevaron a cabo experimentos con un tiempo de reacción de 6 horas a las mejores condiciones señaladas en la Figura 36, lo que dio lugar a una mayor tasa de degradación, del 76.37 %.

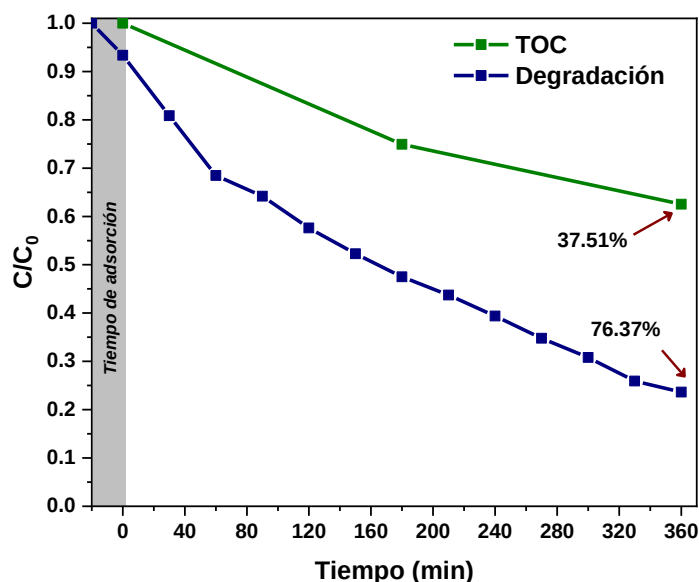


Figura 36. Degradación por PEC de PRO (13 mg L^{-1}) durante 360 min empleando las mejores condiciones de reacción: ITO/ CuWO_4 , lámpara visible (400-700 nm), Na_2SO_4 50 mM y 1.6 V.

En los experimentos fotocatalíticos, la degradación del PRO fue inferior a la alcanzada por PEC bajo las mejores condiciones experimentales. Esta diferencia puede atribuirse a que, en el sistema fotoelectrocatalítico, la aplicación de un potencial externo favorece la separación de los pares electrón-hueco generados por la radiación incidente, reduciendo su recombinación y aumentando la generación de especies oxidantes capaces de degradar la molécula.

4.3.6. Carbono orgánico total

En la Figura 37 se presentan los resultados de las pruebas de mineralización de PRO mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea, obteniendo como resultado una mineralización del 24.48% cuando se emplea el fotocatalizador ZnWO_4 en condiciones de pH 9.50 y simulador solar como fuente de radiación. Bajo condiciones de pH 5.10 no se observó una disminución de la mineralización, lo que indica que los productos generados de la degradación son altamente recalcitrantes, por lo que el proceso fotocatalítico no es lo suficientemente efectivo para la degradación y mineralización de esta molécula y sus intermediarios bajo las condiciones descritas previamente.

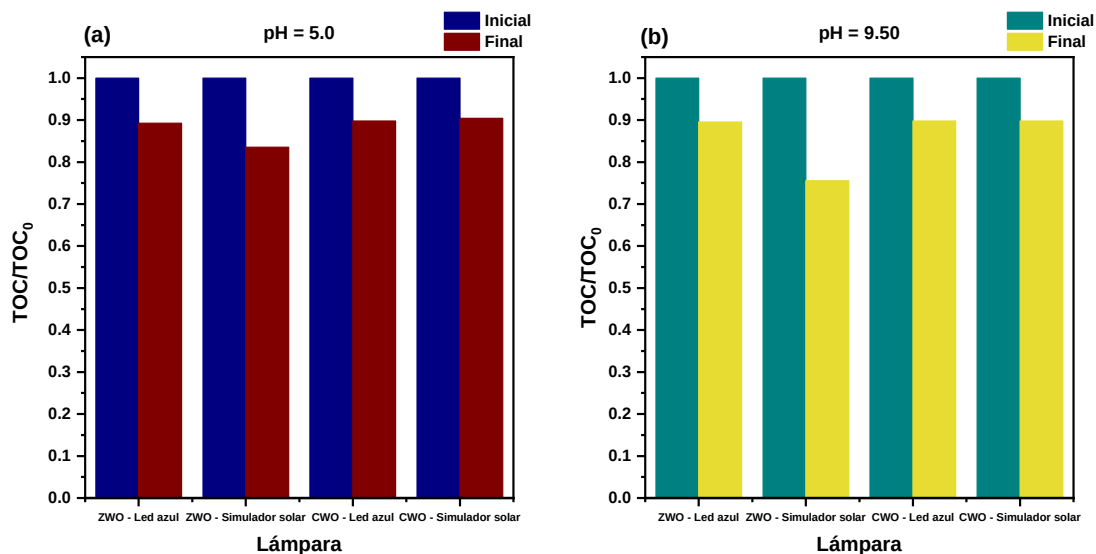


Figura 37. Pruebas de mineralización empleando una lámpara azul (450-460 nm) y un simulador solar (lámpara Xe, 300 W) (a) pH natural de la molécula propranolol (5.10) (b) pH = al pK_a de PRO.

Los resultados de mineralización obtenidos empleando el proceso fotoelectrocatalítico se observan en la Figura 36, donde se obtuvo un resultado del 37.51 % de mineralización en un lapso de 360 min. En comparación con los resultados con los obtenidos mediante fotocátalisis presentados en la Figura 37, se observa que el proceso PEC presenta una mayor capacidad de mineralización, debido a que, en los experimentos fotocatalíticos, el rango de porcentaje de mineralización fue del 10 al 25 %, dependiendo de las distintas condiciones de reacción: fuente de irradiación y del pH de trabajo.

Este comportamiento puede atribuirse a la aplicación del potencial eléctrico externo en el proceso PEC, el cual favorece la separación de los pares electrón-hueco y disminuye su recombinación, incrementando la producción de especies oxidantes altamente reactivas, que promueven una oxidación más profunda de los intermediarios generados durante la degradación del PRO. Sin embargo, debido a que la mineralización sea menor al porcentaje de degradación indica que aún persisten subproductos en la solución, por lo que el sistema requiere un mayor tiempo de

reacción para lograr obtener una mayor mineralización o un ajuste en los parámetros de operación.

4.3.7. Reúso y estabilidad química de los electrodos

Para llevar a cabo el estudio de estabilidad química de los materiales y de los electrodos, se analizaron las muestras en polvo mediante ICP-OES para conocer la concentración de cada metal. En la Tabla 9 se presenta un resumen los datos obtenidos de la digestión, así como su concentración en solución expresada en ppm. Las trazas de cobre están asociadas a posible contaminación durante la síntesis del catalizador.

Tabla 9. Concentración y porcentaje de los metales presentes en los fotocatalizadores.

Material	Concentración (ppm)			Porcentaje (%)		
	Zn	W	Cu	Zn	W	Cu
ZnWO ₄	276.14	760.30	ND	19.53	53.76	ND
CuWO ₄	0.32	762.09	281.47	0.02	54.54	20.14
ND: No detectado						

Los resultados obtenidos muestran que para ZnWO₄ el contenido de Zn (19.53 %) es ligeramente inferior al valor teórico (20.87 %), mientras que el contenido de W (53.76 %) también es menor que el esperado (58.70 %). Esta diferencia podría atribuirse a la presencia de impurezas durante el método de síntesis. En el caso de CuWO₄, el porcentaje experimental de Cu (20.14 %) es cercano al valor teórico composicional (20.40 %), sin embargo, el porcentaje de W (54.54 %) es inferior al valor teórico (59.04 %). La presencia de trazas de Zn en la muestra del material de CuWO₄ puede atribuirse a contaminación cruzada durante la preparación de las muestras.

Durante las reacciones de degradación fotoelectrocatalítica se tomaron alícuotas durante cada hora por tres horas para conocer la concentración de lixiviado de cada metal depositado sobre los electrodos en el medio de reacción, los resultados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Concentración de los metales lixiviados

Muestra-tiempo	Concentración (ppm)		
	Zn	W	Cu
ZnWO ₄ – T ₀	0.037	<0.75	ND
ZnWO ₄ – T ₆₀	0.921	13.62	ND
ZnWO ₄ – T ₁₂₀	1.148	14.53	ND
ZnWO ₄ – T ₁₈₀	1.367	15.47	ND
CuWO ₄ – T ₀	ND	<0.75	0.011
CuWO ₄ – T ₆₀	ND	14.12	0.222
CuWO ₄ – T ₁₂₀	ND	14.48	0.309

CuWO ₄ – T ₁₈₀	ND	14.67	0.376
ND: no detectado			

Se encontró que el Cu²⁺ del material de CuWO₄ presenta una menor concentración en solución tras 180 min de reacción, con una concentración máxima reportada de 0.376 ppm, representando solamente un 0.11% de la concentración inicial, mientras que el ZnWO₄ alcanzó una concentración de 1.367 ppm de Zn²⁺, siendo un porcentaje máximo de lixiviado del 0.50%. Estos valores indican que ambos materiales presentan una elevada estabilidad química, siendo el CuWO₄ ligeramente más resistente a la lixiviación del metal que el ZnWO₄, y por tanto presenta una mejor durabilidad durante las reacciones de degradación. En ambos casos, el W⁶⁺ presentó un porcentaje de lixiviado cercano al 2.00% presentando una mayor liberación del metal en solución acuosa, esto debido a la formación de tungstato solubles (WO₄²⁻), la cual aumenta en medios neutros y alcalinos [143].

De acuerdo con las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) ambos metales divalentes se encuentran por debajo de su límite máximo permisible de acuerdo con la NOM-001-SEMARNAT-2021, la cual establece concentraciones para Cu en ríos, embalses y zonas marinas de 4 mg L⁻¹, mientras que para Zn está establecido el límite en 10 mg L⁻¹.

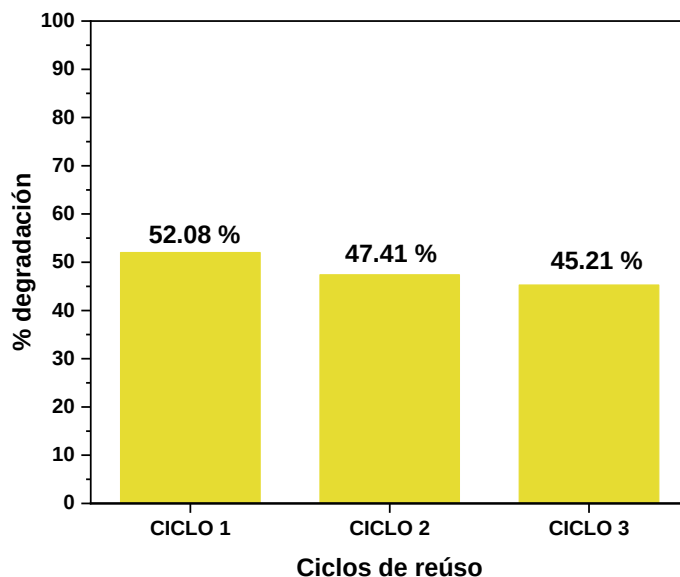


Figura 38. Ciclos de reúso para los electrodos de ITO/CuWO₄ en la degradación de PRO a las mejores condiciones de reacción, electrodo ITO/CuWO₄, lámpara visible (400-700 nm), Na₂SO₄ 50 mM y un potencial 1.60 V

Las pruebas de reúso se realizaron a partir de las mejores condiciones de reacción fotoelectrocatalítica descritas en la Figura 38 y las cuales fueron realizadas en un periodo de 180 min. El electrodo una actividad fotocatalítica estable durante tres ciclos consecutivos de reúso, observándose una disminución gradual del 13.2% respecto al primer ciclo realizado. La disminución en el porcentaje de degradación puede atribuirse a la adsorción del PRO sobre la superficie del electrodo provocando la inactivación de los sitios activos o del desprendimiento del fotocatalizador de la superficie del vidrio conductor.

5. CONCLUSIONES

Se lograron identificar a los materiales sintetizados como CuWO_4 y ZnWO_4 de acuerdo con los patrones de difracción, obteniendo las fases cristalinas triclinica (ICDD 01-088-0269) y monoclinica sanmartinita (ICDD 01-089-7624), respectivamente para cada material.

Los valores de E_g son 1.64 y 3.08 eV respectivamente para los materiales de CuWO_4 y ZnWO_4 , permitiendo su activación en el rango visible del espectro, donde el valor de E_g obtenido por el material de CuWO_4 es menor al reportado en literatura por otros métodos de síntesis.

De acuerdo con los resultados por fisisorción de N_2 , el CuWO_4 presenta un área superficial específica de $15.22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, además de poseer un tamaño de poro menor (4.69 nm) lo que lo convierte en un material con mejores propiedades al presentar una mayor cantidad de sitios activos en comparación con ZnWO_4 el cual presenta un área BET $2.083 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y tamaño de poro mayor (17.03 nm).

El PCC de los materiales fue de 5.00 y 7.43 para CuWO_4 y ZnWO_4 respectivamente. Al pH natural del contaminante (5.10), el material de Cu presenta interacción electrostática por diferencia de cargas con el contaminante, provocando un aumento en la degradación. Por otro lado, el material de Zn y la molécula de PRO presentan las mismas cargas positivas superficiales, ocasionando que no haya una interacción entre estas mismas.

La morfología de las partículas aglomeradas en ambos materiales en polvo, revelada por su naturaleza mesoporosa, sugiere un área de contacto limitada con el contaminante, lo que impacta negativamente en la eficiencia de la degradación. En comparación con lo observado al realizar los depósitos de los materiales sobre ITO, se observa una mayor aglomeración de las partículas, dada por el efecto de los aglomerantes utilizados, además de generar una superficie porosa, lo cual puede beneficiar a los procesos de degradación al tener una mayor área de contacto.

Mediante las pruebas de caracterización electroquímica, se demostró que todos los electrodos poseen conductividad de acuerdo con las voltamperometrías cíclicas, en las cuales se observó un aumento en la corriente a potenciales mayores a 1.4 V, en donde se encuentra la reacción de evolución de oxígeno. Sin embargo, bajo las mediciones de impedancia electroquímica y cronoamperometría, los electrodos con mayor estabilidad electroquímica, así como los mayormente electroquímicamente activos son los fabricados a partir de CuWO_4 , los cuales presentan una mayor densidad de corriente y una menor resistencia óhmica, siendo que los de preparados a partir de ZnWO_4 presentan resistencias por arriba de los 4000 Ω , además que se demostró que no hay influencia de la radiación sobre estos mismos.

La mayor eficiencia de degradación obtenido fue de 45.58% de degradación, empleando el electrodo de ITO/CuWO_4 bajo las condiciones de 1.6 V y empleando como medio electrolítico Na_2SO_4 50 mM. Estos resultados van acordes a los obtenidos mediante pruebas de impedancia, en donde hay un mayor efecto en la movilidad de las cargas, debido al potencial que se aplicó durante los experimentos y teniendo mayor efecto que al emplear radiación visible, en donde el efecto sinérgico de ambos procesos solamente fue de un 34.00%. Asimismo, no se determinó un efecto significativo al momento de usar diferentes sales como electrolito soporte.

Las pruebas de lixiviación de metales revelaron que los electrodos de ITO/CuWO_4 presentan una mayor estabilidad química en comparación con los de ITO/ZnWO_4 , sin embargo, en ambos materiales no se rebasan los límites de concentración máxima permisible de Cu y Zn en cuerpos de agua, de acuerdo con la NOM-001-SEMARNAT-2021.

BIBLIOGRAFÍA

1. Fn C, Mf M. Factors Affecting Water Pollution: A Review. *J Ecosyst Ecography*. 2017;07(01). doi:10.4172/2157-7625.1000225
2. Dwivedi AK. Researches in Water Pollution: A review. Vol. 4. 2017;4(1). doi:10.13140/RG.2.2.12094.08002
3. Wang Q, Yang Z. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. *Environ Pollut*. 2016;218:358–65. doi:10.1016/j.envpol.2016.07.011
4. Deblonde T, Cossu-Leguille C, Hartemann P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int J Hyg Environ Health*. 2011;214(6):442–8. doi:10.1016/j.ijheh.2011.08.002
5. Surface water - European Commission [Internet]. 2025 [citado el 13 de marzo de 2025]. Disponible en: https://environment.ec.europa.eu/topics/water/surface-water_en
6. Bunting SY, Lapworth DJ, Crane EJ, Grima-Olmedo J, Koroša A, Kuczyńska A, et al. Emerging organic compounds in European groundwater. *Environ Pollut*. 2021;269:115945. doi:10.1016/j.envpol.2020.115945
7. Sousa JCG, Ribeiro AR, Barbosa MO, Ribeiro C, Tiritan ME, Pereira MFR, et al. Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers. *Sci Total Environ*. 2019;649:1083–95. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.309
8. Abdulrazaq Y, Abdulsalam A, Larayetan Rotimi A, Aliyu Abdulbasit A, Clifford O, Abdulazeez Abdulsalam O, et al. Classification, Potential Routes and Risk of Emerging Pollutants/Contaminant. En: Nuro A, editor. *Emerging Contaminants* [Internet]. IntechOpen; 2021 [citado el 30 de enero de 2025]. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/emerging-contaminants/classification-potential-routes-and-risk-of-emerging-pollutants-contaminant> doi:10.5772/intechopen.94447
9. Mehinto AC, Hill EM, Tyler CR. Uptake and Biological Effects of Environmentally Relevant Concentrations of the Nonsteroidal Anti-inflammatory Pharmaceutical Diclofenac in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Sci Technol*. 2010;44(6):2176–82. doi:10.1021/es903702m
10. Orimolade BO, Zwane BN, Koiki BA, Tshwenya L, Peleyeju GM, Mabuba N, et al. Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/BiVO₄/MnO₂ anode: Kinetics, intermediate products and degradation pathway studies. *J Environ Chem Eng*. 2020;8(1):103607. doi:10.1016/j.jece.2019.103607

11. Wu M, Xiang J, Que C, Chen F, Xu G. Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China. *Chemosphere*. 2015;138:486–93. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.07.002
12. Rivera-Jaimes JA, Postigo C, Melgoza-Alemán RM, Aceña J, Barceló D, López De Alda M. Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. *Sci Total Environ*. 2018;613–614:1263–74. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.134
13. Krishnakumar S, Singh DSH, Godson PS, Thanga SG. Emerging pollutants: impact on environment, management, and challenges. *Environ Sci Pollut Res*. 2022;29(48):72309–11. doi:10.1007/s11356-022-22859-3
14. Yi M, Sheng Q, Sui Q, Lu H. β -blockers in the environment: Distribution, transformation, and ecotoxicity. *Environ Pollut*. 2020;266:115269. doi:10.1016/j.envpol.2020.115269
15. Píram A, Salvador A, Verne C, Herbreteau B, Faure R. Photolysis of β -blockers in environmental waters. *Chemosphere*. 2008;73(8):1265–71. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.018
16. Al Aukidy M, Verlicchi P, Jelic A, Petrovic M, Barcelò D. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. *Sci Total Environ*. 2012;438:15–25. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.061
17. Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Res*. 2007;41(5):1001–12. doi:10.1016/j.watres.2006.12.017
18. Biel-Maeso M, Corada-Fernández C, Lara-Martín PA. Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Environ Pollut*. 2018;235:312–21. doi:10.1016/j.envpol.2017.12.085
19. Maurer M, Escher B, Richle P, Schaffner C, Alder A. Elimination of β -blockers in sewage treatment plants. *Water Res*. 2007;41(7):1614–22. doi:10.1016/j.watres.2007.01.004
20. Gavrilescu M, Demnerová K, Aamand J, Agathos S, Fava F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnol*. 2015;32(1):147–56. doi:10.1016/j.nbt.2014.01.001
21. Yang J, Wang E, Zhou S, Yang Q. Effects of (R)- and (S)-propranolol hydrochloride enantiomers on the resonance Rayleigh scattering spectra with erythrosine B as probe and their analytical applications. *Talanta*. 2015;134:754–60. doi:10.1016/j.talanta.2014.12.030

22. Ruiz Caballero R, Ávila González R, González Lavaut JA. Propranolol y sus ésteres: detección y resolución enantiomérica. Vol. 32. 1998;32(2):130–9.
23. Salud S de. gob.mx [Internet]. [citado el 30 de enero de 2025]. 183. En México, 40 millones de personas presentan hipertensión arterial. Disponible en: <http://www.gob.mx/salud/prensa/183-en-mexico-40-millones-de-personas-presentan-hipertension-arterial>
24. Salud S de. gob.mx [Internet]. [citado el 30 de enero de 2025]. Atención oportuna, fundamental para prevenir y atender enfermedades cardiovasculares. Disponible en: <http://www.gob.mx/salud/es/articulos/atencion-oportuna-fundamental-para-prevenir-y-atender-enfermedades-cardiovasculares?idiom=es>
25. Sabidó M, Hohenberger T, Grassi G. Pharmacological intervention in hypertension using beta-blockers: Real-world evidence for long-term effectiveness. *Pharmacol Res.* 2018;130:191–7. doi:10.1016/j.phrs.2018.01.010
26. Yan Y, An W, Mei S, Zhu Q, Li C, Yang L, et al. Real-world research on beta-blocker usage trends in China and safety exploration based on the FDA Adverse Event Reporting System (FAERS). *BMC Pharmacol Toxicol.* 2024;25(1):86. doi:10.1186/s40360-024-00815-w
27. Zhou Y, Meng J, Zhang M, Chen S, He B, Zhao H, et al. Which type of pollutants need to be controlled with priority in wastewater treatment plants: Traditional or emerging pollutants? *Environ Int.* 2019;131:104982. doi:10.1016/j.envint.2019.104982
28. Rout PR, Zhang TC, Bhunia P, Surampalli RY. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Sci Total Environ.* 2021;753:141990. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141990
29. Zhang QH, Yang WN, Ngo HH, Guo WS, Jin PK, Dzakupasu M, et al. Current status of urban wastewater treatment plants in China. *Environ Int.* 2016;92–93:11–22. doi:10.1016/j.envint.2016.03.024
30. Wei Z, Liang F, Liu Y, Luo W, Wang J, Yao W, et al. Photoelectrocatalytic degradation of phenol-containing wastewater by TiO₂/g-C₃N₄ hybrid heterostructure thin film. *Appl Catal B Environ.* 2017;201:600–6. doi:10.1016/j.apcatb.2016.09.003
31. Suhadolnik L, Pohar A, Likozar B, Čeh M. Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO₂-nanotube fixed-bed microreactor. *Chem Eng J.* 2016;303:292–301. doi:10.1016/j.cej.2016.06.027

32. Su Y fan, Wang GB, Kuo DTF, Chang M ling, Shih Y hsin. Photoelectrocatalytic degradation of the antibiotic sulfamethoxazole using TiO₂/Ti photoanode. Appl Catal B Environ. 2016;186:184–92. doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.003
33. Özcan L, Mutlu T, Yurdakal S. Photoelectrocatalytic Degradation of Paraquat by Pt Loaded TiO₂ Nanotubes on Ti Anodes. Materials. 2018;11(9):1715. doi:10.3390/ma11091715
34. Wu S, Hu YH. A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics. Chem Eng J. 2021;409:127739. doi:10.1016/j.cej.2020.127739
35. Marinho BA, Suhadolnik L, Likozar B, Huš M, Marinko Ž, Čeh M. Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous media: Analytical methods, mechanisms, simulations, catalysts and reactors. J Clean Prod. 2022;343:131061. doi:10.1016/j.jclepro.2022.131061
36. Suhadolnik L, Pohar A, Novak U, Likozar B, Mihelič A, Čeh M. Continuous photocatalytic, electrocatalytic and photo-electrocatalytic degradation of a reactive textile dye for wastewater-treatment processes: Batch, microreactor and scaled-up operation. J Ind Eng Chem. 2019;72:178–88. doi:10.1016/j.jiec.2018.12.017
37. Wang S, Chen P, Yun J, Hu Y, Wang L. An Electrochemically Treated BiVO₄ Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. Angew Chem Int Ed. 2017;56(29):8500–4. doi:10.1002/anie.201703491
38. Xie Y. Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode. Electrochimica Acta. 2006;51(17):3399–406. doi:10.1016/j.electacta.2005.10.003
39. Da Silva MR, Dall’Antonia LH, Scalvi LVA, Dos Santos DI, Ruggiero LO, Urbano A. Deposition and characterization of BiVO₄ thin films and evaluation as photoanodes for methylene blue degradation. J Solid State Electrochem. 2012;16(10):3267–74. doi:10.1007/s10008-012-1765-9
40. Yourey JE, Bartlett BM. Electrochemical deposition and photoelectrochemistry of CuWO₄, a promising photoanode for water oxidation. J Mater Chem. 2011;21(21):7651. doi:10.1039/c1jm11259g
41. Raizada P, Sharma S, Kumar A, Singh P, Parwaz Khan AA, Asiri AM. Performance improvement strategies of CuWO₄ photocatalyst for hydrogen generation and pollutant degradation. J Environ Chem Eng. 2020;8(5):104230. doi:10.1016/j.jece.2020.104230

42. Lhermitte CR, Bartlett BM. Advancing the Chemistry of CuWO_4 for Photoelectrochemical Water Oxidation. *Acc Chem Res.* 2016;49(6):1121–9. doi:10.1021/acs.accounts.6b00045
43. Khyzhun OYu, Strunskus T, Cramm S, Solonin YuM. Electronic structure of CuWO_4 : XPS, XES and NEXAFS studies. *J Alloys Compd.* 2005;389(1–2):14–20. doi:10.1016/j.jallcom.2004.08.013
44. Ahmed MA, Khalil MH, Abdel-Ghany HA, El-Gharbawy SA. Preparation and characterization of CuWO_4 nanoparticles. *Inorg Nano-Met Chem.* 2021;51(4):492–9. doi:10.1080/24701556.2020.1793778
45. García-Pérez UM, Martínez-de La Cruz A, Peral J. Transition metal tungstates synthesized by co-precipitation method: Basic photocatalytic properties. *Electrochimica Acta.* 2012;81:227–32. doi:10.1016/j.electacta.2012.07.045
46. Gupta R. Kinetic study of Z-scheme $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CuWO}_4$ photocatalyst towards solar light inactivation of mixed populated bacteria. 2019.
47. Ponkshe A, Thakur P. Significant mineralization of beta blockers Propranolol and Atenolol by TiO_2 induced photocatalysis. *Mater Today Proc.* 2019;18:1162–75. doi:10.1016/j.matpr.2019.06.577
48. Bhatia V, Dhir A, Ray AK. Photocatalytic degradation of atenolol with graphene oxide/zinc oxide composite: Optimization of process parameters using statistical method. *J Photochem Photobiol Chem.* 2021;409:113136. doi:10.1016/j.jphotochem.2021.113136
49. Ramasamy B, Jeyadharmanarajan J, Chinnaiyan P. Novel organic assisted Ag-ZnO photocatalyst for atenolol and acetaminophen photocatalytic degradation under visible radiation: performance and reaction mechanism. *Environ Sci Pollut Res.* 2021;28(29):39637–47. doi:10.1007/s11356-021-13532-2
50. Giordani T, Dose J, Kuskoski Y, Schultz J, Mangrich AS, De Mello JMM, et al. Photocatalytic degradation of propranolol hydrochloride using Nd- TiO_2 nanoparticles under UV and visible light. *J Mater Res.* 2021;36(7):1584–99. doi:10.1557/s43578-021-00207-4
51. Ganiyu SO, Oturan N, Raffy S, Esposito G, Van Hullebusch ED, Cretin M, et al. Use of Sub-stoichiometric Titanium Oxide as a Ceramic Electrode in Anodic Oxidation and Electro-Fenton Degradation of the Beta-blocker Propranolol: Degradation Kinetics and Mineralization Pathway. *Electrochimica Acta.* 2017;242:344–54. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.047
52. Lima AEB, Assis M, Resende ALS, Santos HLS, Mascaro LH, Longo E, et al. $\text{CuWO}_4/\text{MnWO}_4$ heterojunction thin film with improved photoelectrochemical

- and photocatalytic properties using simulated solar irradiation. *J Solid State Electrochem.* 2022;26(4):997–1011. doi:10.1007/s10008-022-05143-9
53. Costa MJDS, Lima AEB, Ribeiro EP, Costa GDS, Longo E, Da Luz GE, et al. Transition metal tungstates AWO₄ (A²⁺ = Fe, Co, Ni, and Cu) thin films and their photoelectrochemical behavior as photoanode for photocatalytic applications. *J Appl Electrochem.* 2023;53(7):1349–67. doi:10.1007/s10800-023-01851-w
 54. My Hang TT, Thao Vy NH, Hanh NT, Pham TD, Hoang Yen LT. Facile synthesis of copper tungstate (CuWO₄) for novel photocatalytic degradation of tetracycline under visible light. *Sustain Chem Pharm.* 2021;21:100407. doi:10.1016/j.scp.2021.100407
 55. Wang X, Lin S, Cui N, Qi K, Liu S yuan, Khan I. Synthesis of ZnWO₄/NiWO₄ photocatalysts and their application in tetracycline hydrochloride degradation and antibacterial activities. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2024;157:105408. doi:10.1016/j.jtice.2024.105408
 56. Deng Y, Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollut Rep.* 2015;1(3):167–76. doi:10.1007/s40726-015-0015-z
 57. Muñoz-Batista MJ, Luque R. Heterogeneous Photocatalysis. *ChemEngineering.* 2021;5(2):26. doi:10.3390/chemengineering5020026
 58. Ibhadon A, Fitzpatrick P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts.* 2013;3(1):189–218. doi:10.3390/catal3010189
 59. Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today.* 1999;53(1):115–29. doi:10.1016/S0920-5861(99)00107-8
 60. Ahmed SN, Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology.* 2018;29(34):342001. doi:10.1088/1361-6528/aac6ea
 61. Thongam DD, Chaturvedi H. Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis. *Nano Express.* 2021;2(1):012005. doi:10.1088/2632-959X/abeb8d
 62. Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renew Sustain Energy Rev.* 2018;81:536–51. doi:10.1016/j.rser.2017.08.020
 63. Jiang Y, Zhao H, Liang J, Yue L, Li T, Luo Y, et al. Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review. *Electrochem Commun.* 2021;123:106912. doi:10.1016/j.elecom.2020.106912

64. Sirés I, Brillas E, Oturan MA, Rodrigo MA, Panizza M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ Sci Pollut Res.* 2014;21(14):8336–67. doi:10.1007/s11356-014-2783-1
65. Moreira FC, Boaventura RAR, Brillas E, Vilar VJP. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl Catal B Environ.* 2017;202:217–61. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.037
66. Li T, Zhang P, He H, Wang Z, Tu X, Dionysiou DD. Highly efficient photoelectrocatalytic degradation of cefotaxime sodium on the MoSe₂/TiO₂ nanotubes photoanode with abundant oxygen vacancies. *J Solid State Chem.* 2021;303:122455. doi:10.1016/j.jssc.2021.122455
67. Ganiyu SO, Martínez-Huitle CA, Oturan MA. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. *Curr Opin Electrochem.* 2021;27:100678. doi:10.1016/j.coelec.2020.100678
68. Bunaciu AA, Udriștioiu EG, Aboul-Enein HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem.* 2015;45(4):289–99. doi:10.1080/10408347.2014.949616
69. Ameh ES. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *Int J Adv Manuf Technol.* 2019;105(7–8):3289–302. doi:10.1007/s00170-019-04508-1
70. Ali A, Chiang YW, Santos RM. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals.* 2022;12(2):205. doi:10.3390/min12020205
71. Ali A, Zhang N, Santos RM. Mineral Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review of the Fundamentals, Advancements, and Research Directions. *Appl Sci.* 2023;13(23):12600. doi:10.3390/app132312600
72. Zhou W, Apkarian RP, Wang ZL, Joy D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy.
73. Mohammed A, Abdullah A. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW.
74. Weckhuysen BM, Schoonheydt RA. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts.
75. Picollo M, Aceto M, Vitorino T. UV-Vis spectroscopy. *Phys Sci Rev.* 2019;4(4):20180008. doi:10.1515/psr-2018-0008

76. Yurdakal S, Garlisi C, Özcan L, Bellardita M, Palmisano G. (Photo)catalyst Characterization Techniques. En: Heterogeneous Photocatalysis [Internet]. Elsevier; 2019 [citado el 12 de febrero de 2025]. p. 87–152. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444640154000043> doi:10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3
77. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl Chem. 2015;87(9–10):1051–69. doi:10.1515/pac-2014-1117
78. Gulicovski JJ, Čerović LS, Milonjić SK. Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina. Mater Manuf Process. 2008;23(6):615–9. doi:10.1080/10426910802160668
79. Amaringo Villa FA. Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrónico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. Rev Investig Agrar Ambient. 2013;4(2):27. doi:10.22490/21456453.982
80. Cristiano E, Hu YJ, Sigfried M, Kaplan D, Nitsche H. A Comparison of Point of Zero Charge Measurement Methodology. Clays Clay Miner. 2011;59(2):107–15. doi:10.1346/CCMN.2011.0590201
81. Saadatkhah N, Carillo Garcia A, Ackermann S, Leclerc P, Latifi M, Samih S, et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. Can J Chem Eng. 2020;98(1):34–43. doi:10.1002/cjce.23673
82. Faraldos M (Ed), Goberna C (Ed). Técnicas de análisis y caracterización de materiales (2a. ed.).
83. Munson CA, Gottfried JL, De Lucia FC, McNesby KL, Miziolek AW. Laser-based Detection Methods of Explosives. En: Counterterrorist Detection Techniques of Explosives [Internet]. Elsevier; 2007 [citado el 13 de febrero de 2025]. p. 279–321. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444522047500298> doi:10.1016/B978-044452204-7/50029-8
84. Aoki T. Photoluminescence Spectroscopy. En: Characterization of Materials. 1a ed. John Wiley & Sons; 2012. p. 681–8.
85. Abdi-Jalebi M, Ibrahim Dar M, Sadhanala A, Johansson EMJ, Pazoki M. Optical absorption and photoluminescence spectroscopy. En: Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials [Internet]. Elsevier; 2020 [citado el 13 de febrero de 2025]. p. 49–79. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128147276000037> doi:10.1016/B978-0-12-814727-6.00003-7

86. Rostron P, Gaber S, Gaber D. Raman Spectroscopy, Review. *Int J Eng Tech Res IJETR*. 2016;6(1).
87. Lyon LA, Keating CD, Fox AP, Baker BE. Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 1998;70:341–61.
88. Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ*. 2018;95(2):197–206. doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361
89. Parker VD. Chapter 3 Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. En: *Comprehensive Chemical Kinetics* [Internet]. Elsevier; 1986 [citado el 13 de febrero de 2025]. p. 145–202. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S006980400870027X> doi:10.1016/S0069-8040(08)70027-X
90. Wang J, Zeng H. Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals. *Adv Colloid Interface Sci*. 2021;288:102346. doi:10.1016/j.cis.2020.102346
91. Wang S, Zhang J, Gharbi O, Vivier V, Gao M, Orazem ME. Electrochemical impedance spectroscopy. *Nat Rev Methods Primer*. 2021;1(1):41. doi:10.1038/s43586-021-00039-w
92. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications [Internet]. New York, NY: Springer New York; 2014 [citado el 13 de febrero de 2025]. Disponible en: <https://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-8933-7> doi:10.1007/978-1-4614-8933-7
93. Bhardwaj SK, Dwivedi K, Agarwal DD. Review Article A Review: HPLC Method Development and Validation.
94. Colin H, Guiochon G. Introduction to reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A*. 1977;141(3):289–312. doi:10.1016/S0021-9673(00)93537-4
95. Aguilar MI. Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography.
96. Blum MF. High performance liquid chromatography. 2014.
97. Swartz M. HPLC DETECTORS: A BRIEF REVIEW. *J Liq Chromatogr Relat Technol*. 2010;33(9–12):1130–50. doi:10.1080/10826076.2010.484356
98. Choi H. Advantages of Photodiode Array.
99. Bisutti I, Hilke I, Raessler M. Determination of total organic carbon – an overview of current methods. *TrAC Trends Anal Chem*. 2004;23(10–11):716–26. doi:10.1016/j.trac.2004.09.003

100. Barcelona MJ. TOC Determinations in Ground Water. *Groundwater*. 1984;22(1):18–24. doi:10.1111/j.1745-6584.1984.tb01471.x
101. Urbansky ET. Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. *J Environ Monit*. 2001;3(1):102–12. doi:10.1039/b006564l
102. Nelson DW, Sommers LE. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. En: Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour PN, Tabatabai MA, et al., editores. *SSSA Book Series* [Internet]. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy; 2018 [citado el 21 de febrero de 2025]. p. 961–1010. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.2136/sssabookser5.3.c34> doi:10.2136/sssabookser5.3.c34
103. Nieuwenhuize J, Maas YEM, Middelburg JJ. Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. *Mar Chem*. 1994;45(3):217–24. doi:10.1016/0304-4203(94)90005-1
104. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. Principles of instrumental analysis. 6. ed., International student ed. Belmont, Calif: Thomson, Brooks/Cole; 2007. 1039 p.
105. Settle FA. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall PTR; 1997.
106. Sneddon J, Vincent MD. ICP-OES and ICP-MS for the Determination of Metals: Application to Oysters. *Anal Lett*. 2008;41(8):1291–303. doi:10.1080/00032710802013991
107. López XA, Fuentes AF, Zaragoza MM, Díaz Guillén JA, Gutiérrez JS, Ortiz AL, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of MWO₄ (M = Ni, Co, Cu and Mn) tungstates. *Int J Hydrog Energy*. 2016;41(48):23312–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.10.117
108. Maya-Treviño ML, Villanueva-Rodríguez M, Guzmán-Mar JL, Hinojosa-Reyes L, Hernández-Ramírez A. Comparison of the solar photocatalytic activity of ZnO-Fe₂O₃ and ZnO-Fe₀ on 2,4-D degradation in a CPC reactor. *Photochem Photobiol Sci*. 2015;14(3):543–9. doi:10.1039/c4pp00274a
109. Franks GV, Meagher L. The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*. 2003;214(1–3):99–110. doi:10.1016/S0927-7757(02)00366-7
110. Eslamian M, Soltani-Kordshuli F. Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films. *J Coat Technol Res*. 2018;15(2):271–80. doi:10.1007/s11998-017-9975-9

111. Kamble VS, Zemase RK, Gupta RH, Aghav BD, Shaikh SA, Pawara JM, et al. Improved toxic NO₂ gas sensing response of Cu-doped ZnO thin-film sensors derived by simple co-precipitation route. *Opt Mater.* 2022;131:112706. doi:10.1016/j.optmat.2022.112706
112. Leonard KC, Nam KM, Lee HC, Kang SH, Park HS, Bard AJ. ZnWO₄ /WO₃ Composite for Improving Photoelectrochemical Water Oxidation. *J Phys Chem C.* 2013;117(31):15901–10. doi:10.1021/jp403506q
113. Imam SS, Ahad A, Aqil M, Sultana Y, Ali A. A validated RP-HPLC method for simultaneous determination of propranolol and valsartan in bulk drug and gel formulation. *J Pharm Bioallied Sci.* 2013;5(1):61. doi:10.4103/0975-7406.106573
114. Modamio P, Lastra CF, Mariño EL. Error structure for the HPLC analysis for atenolol, metoprolol and propranolol: a useful weighting method in parameter estimation1. *J Pharm Biomed Anal.* 1998;17(3):507–13. doi:10.1016/S0731-7085(97)00236-7
115. Modamio P, Lastra CF, Montejo O, Marifio EL. Development and validation of liquid chromatography methods for the quantitation of propranolol, metoprolol, atenolol and bisoprolol: Application in solution stability studies. *Int J Pharm.* 1996;130(1):137–40. doi:10.1016/0378-5173(95)04257-1
116. Chaplin BP. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Env Sci Process Impacts.* 2014;16(6):1182–203. doi:10.1039/C3EM00679D
117. Montini T, Gombac V, Hameed A, Felisari L, Adami G, Fornasiero P. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates. *Chem Phys Lett.* 2010;498(1–3):113–9. doi:10.1016/j.cplett.2010.08.026
118. Jaramillo-Páez C, Navío JA, Puga F, Hidalgo MC. Sol-gel synthesis of ZnWO₄-(ZnO) composite materials. Characterization and photocatalytic properties. *J Photochem Photobiol Chem.* 2021;404:112962. doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112962
119. Geetha GV, Sivakumar R, Sanjeeviraja C, Ganesh V. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ZnWO₄ catalyst prepared by a simple co-precipitation technique. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2021;97(3):572–80. doi:10.1007/s10971-021-05480-7
120. Souza ELS, Sczancoski JC, Nogueira IC, Almeida MAP, Orlandi MO, Li MS, et al. Structural evolution, growth mechanism and photoluminescence properties of CuWO₄ nanocrystals. *Ultrason Sonochem.* 2017;38:256–70. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.03.007

121. Abubakar HL, Tijani JO, Abdulkareem SA, Mann A, Mustapha S. A review on the applications of zinc tungstate (ZnWO₄) photocatalyst for wastewater treatment. *Heliyon*. 2022;8(7):e09964. doi:10.1016/j.heliyon.2022.e09964
122. Xu L, Zhang J, Ding J, Liu T, Shi G, Li X, et al. Pore Structure and Fractal Characteristics of Different Shale Lithofacies in the Dalong Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform. *Minerals*. 2020;10(1):72. doi:10.3390/min10010072
123. K SK, J PG, Ghanem MA, B DPR, Gutturu RR, Joo SW. Constructing graphene oxide-wrapped wolframite-type 3D cube-like CuWO₄ composite as a promising redox-active electrode for battery-type supercapacitors. *Ceram Int*. 2024;50(18, Part B):34270–82. doi:10.1016/j.ceramint.2024.06.246
124. Heiba ZK, Farag NM, Abozied AM, Badawi A, Mohamed MB. The Influence of CdS on the Structural and Optical Properties of Nano ZnWO₄. *ECS J Solid State Sci Technol*. 2024;13(7):073004. doi:10.1149/2162-8777/ad5dfc
125. Jiang X, Zhao X, Duan L, Shen H, Liu H, Hou T, et al. Enhanced photoluminescence and photocatalytic activity of ZnO-ZnWO₄ nanocomposites synthesized by a precipitation method. *Ceram Int*. 2016;42(14):15160–5. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.098
126. Pourmortazavi SM, Rahimi-Nasrabadi M, Khalilian-Shalamzari M, Ghaeni HR, Hajimirsadeghi SS. Facile Chemical Synthesis and Characterization of Copper Tungstate Nanoparticles. *J Inorg Organomet Polym Mater*. 2014;24(2):333–9. doi:10.1007/s10904-013-9970-2
127. ReddyPrasad P, Naidoo EB. Ultrasonic synthesis of high fluorescent C-dots and modified with CuWO₄ nanocomposite for effective photocatalytic activity. *J Mol Struct*. 2015;1098:146–52. doi:10.1016/j.molstruc.2015.05.043
128. Tang Y, Rong N, Liu F, Chu M, Dong H, Zhang Y, et al. Enhancement of the photoelectrochemical performance of CuWO₄ films for water splitting by hydrogen treatment. *Appl Surf Sci*. 2016;361:133–40. doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.129
129. Li M, Meng Q, Li S, Li F, Zhu Q, Kim BN, et al. Photoluminescent and photocatalytic ZnWO₄ nanorods via controlled hydrothermal reaction. *Ceram Int*. 2019;45(8):10746–55. doi:10.1016/j.ceramint.2019.02.148
130. de Araújo LNM, Sousa BS, de Araújo AGF, Monção RM, Feitor MC, Sczancoski JC, et al. ZnWO₄ nanocrystals prepared by thermal plasma processing. *J Mater Sci*. 2023;58(16):6944–71. doi:10.1007/s10853-023-08444-0
131. Pinatti IM, Nogueira IC, Pereira WS, Pereira PFS, Gonçalves RF, Varela JA, et al. Structural and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped α -Ag₂ WO₄

- synthesized by the green coprecipitation methodology. *Dalton Trans.* 2015;44(40):17673–85. doi:10.1039/C5DT01997D
132. Zhang Q, Xu L, Tang X, Huang F, Wu X, Li Y, et al. Electronic structure, Raman spectra, and microwave dielectric properties of Co-substituted ZnWO₄ ceramics. *J Alloys Compd.* 2021;874:159928. doi:10.1016/j.jallcom.2021.159928
 133. Oturan MA, Brillas E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications: Port *Electrochimica Acta.* 2007;25(1):1–18. doi:10.4152/pea.200701001
 134. Yurdakal S, Garlisi C, Özcan L, Bellardita M, Palmisano G. Chapter 4 - (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. En: Marci G, Palmisano L, editores. *Heterogeneous Photocatalysis* [Internet]. Elsevier; 2019 [citado el 10 de diciembre de 2024]. p. 87–152. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444640154000043> doi:10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3
 135. Ma Z, Linnenberg O, Rokicinska A, Kustrowski P, Slabon A. Augmenting the Photocurrent of CuWO₄ Photoanodes by Heat Treatment in the Nitrogen Atmosphere. *J Phys Chem C.* 2018;122(34):19281–8. doi:10.1021/acs.jpcc.8b02828
 136. Fu H, Lin J, Zhang L, Zhu Y. Photocatalytic activities of a novel ZnWO₄ catalyst prepared by a hydrothermal process. *Appl Catal Gen.* 2006;306:58–67. doi:10.1016/j.apcata.2006.03.040
 137. Zhang L, Wang Z, Wang L, Xing Y, Zhang Y. Preparation of ZnWO₄/graphene composites and its electrochemical properties for lithium-ion batteries. *Mater Lett.* 2013;108:9–12. doi:10.1016/j.matlet.2013.06.094
 138. Chang ED, Town RM, Owen SF, Hogstrand C, Bury NR. Effect of Water pH on the Uptake of Acidic (Ibuprofen) and Basic (Propranolol) Drugs in a Fish Gill Cell Culture Model. *Environ Sci Technol.* 2021;55(10):6848–56. doi:10.1021/acs.est.0c06803
 139. Yourey JE, Kurtz JB, Bartlett BM. Water Oxidation on a CuWO₄–WO₃ Composite Electrode in the Presence of [Fe(CN)₆]³⁻: Toward Solar Z-Scheme Water Splitting at Zero Bias. *J Phys Chem C.* 2012;116(4):3200–5. doi:10.1021/jp211409x
 140. Vignesh K, Priyanka R, Hariharan R, Rajarajan M, Suganthi A. Fabrication of CdS and CuWO₄ modified TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light irradiation. *J Ind Eng Chem.* 2014;20(2):435–43. doi:10.1016/j.jiec.2013.04.038

141. Yourey JE, Pyper KJ, Kurtz JB, Bartlett BM. Chemical Stability of CuWO_4 for Photoelectrochemical Water Oxidation. *J Phys Chem C*. 2013;117(17):8708–18. doi:10.1021/jp402048b
142. Romero V, De La Cruz N, Dantas RF, Marco P, Giménez J, Esplugas S. Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol. *Catal Today*. 2011;161(1):115–20. doi:10.1016/j.cattod.2010.09.026
143. Wang XS, Timofeev A, Williams-Jones AE, Shang LB, Bi XW. An experimental study of the solubility and speciation of tungsten in NaCl-bearing aqueous solutions at 250, 300, and 350 °C. *Geochim Cosmochim Acta*. 2019;265:313–29. doi:10.1016/j.gca.2019.09.013
144. DOF - Diario Oficial de la Federación [Internet]. [citado el 3 de abril de 2025]. Disponible en: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gsc.tab=0

ANEXOS

1. Curva de calibración y parámetros estadísticos

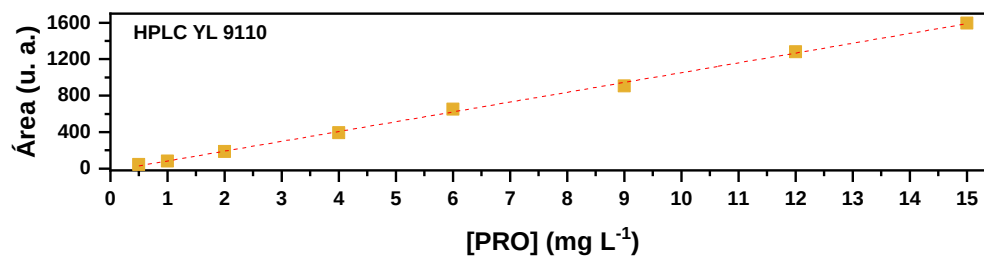


Figura 39. Curva de calibración obtenida mediante el uso del equipo HPLC YL 9110.

Parámetro	
Rango (mg L ⁻¹)	0.5-15
Intercepto, a	-24
Pendiente, b	108
Coeficiente de Pearson, r	0.9993
Límite de detección, LOD (mg L ⁻¹)	0.136
Límite de cuantificación, LOQ (mg L ⁻¹)	0.454