

Universidad Autónoma De Baja California
Facultad De Ingeniería Arquitectura Y Diseño



“Síntesis y Caracterización de Nanocompuestos de
B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para la Aplicación de Fotodegradación de
Tetraciclina Utilizando Luz Visible”

Tesis para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Keren Hapuc Fonseca Flores

Dirigida por:

Director de tesis: Dr. Raúl Avilés Monreal

Codirector de tesis: Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez

Ensenada, Baja California. Junio de 2025



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
 FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



“Síntesis y Caracterización de Nanocompuestos de B – TiO₂/Fe₃O₄ para la Aplicación de Fotodegradación de Tetraciclina Utilizando Luz Visible”

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Ingeniero en Nanotecnología

PRESENTA

Keren Hapuc Fonseca Flores

366317

A quien el Comité de Tesis autoriza el trabajo terminal, después de haber efectuado una revisión minuciosa del mismo y de acuerdo con el Art. 19 del R.G.E.P.E.P, las y los señores profesores emiten los siguientes votos aprobatorios mediante rubrica:

Dr. Raúl Avilés Monreal
Director

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez
Codirector

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza
Sinodal

Dr. Guillermo Amaya Parra
Sinodal

Dra. Eunice Vargas Viveros
Sinodal

“Por la Realización Plena del Ser”

C.c.p.- Archivo
 C.c.p.- Minutario

“Por la Realización Plena del Ser”

Resumen de la tesis que presenta Keren Hapuc Fonseca Flores como requisito parcial para la obtención del título de Ingeniero en Nanotecnología.

Síntesis y Caracterización de Nanocompuestos de B – TiO₂/Fe₃O₄ para la Aplicación de Fotodegradación de Tetraciclina Utilizando Luz Visible

Resumen aprobado por:



Dr. Raúl Avilés Monreal
Director



Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez
Codirector

Actualmente, la contaminación del agua por residuos farmacéuticos, especialmente antibióticos, representa un problema ambiental urgente debido a su persistencia en el medio y su capacidad para inducir resistencia bacteriana. La tetraciclina es uno de los fármacos más utilizados y detectados en cuerpos de agua. Como alternativa a los métodos de tratamiento convencionales, la fotocatalisis heterogénea surge como una estrategia prometedora para eliminar este tipo de fármacos. En este trabajo se sintetizaron nanocompuestos de B – TiO₂/Fe₃O₄ mediante un tratamiento térmico reductor asistido con NaBH₄ de TiO₂, seguido de una coprecipitación controlada para incorporar diferentes proporciones de Fe₃O₄ (12.5 %, 25 % y 50 %). Las muestras fueron caracterizadas por SEM, TEM, XRD, XPS y UV-Vis. Los espectros UV-Vis muestran una disminución progresiva de la banda de energía prohibida, mejorando significativa la absorción de luz visible. Se evaluó la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos mediante la degradación de tetraciclina (20 ppm) bajo irradiación con luz visible con y sin adición de H₂O₂. los porcentajes de degradación obtenidos fueron de 82.6 % para TiO₂, 85.5 % para B – TiO₂, y 90.9 %, 89.5 % y 88.8 % para los nanocompuestos B – TiO₂/Fe₃O₄ al 12.5 %, 25 % y 50 %, respectivamente. En presencia de H₂O₂, los nanocompuestos de B – TiO₂/Fe₃O₄ al 12.5 %, 25 % y 50 %, alcanzaron una mayor eficiencia, con degradaciones de 92.5 %, 96.8 % y 97.5 %. Se calcularon las constantes de velocidad asociados a la degradación de tetraciclina. En función de los resultados obtenidos es posible proponer los nanocompuestos sintetizados como eficientes agentes catalizadores para la eliminación de tetraciclina presente en agua utilizando luz visible

Palabras Clave: Nanocompuesto, B – TiO₂, Fe₃O₄, fotodegradación, tetraciclina, Oxido de titanio negro, TiO₂:Ti⁺³.

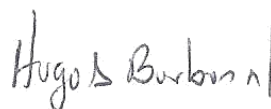
Abstract of the thesis presented by Keren Hapuc Fonseca Flores as a partial requirement to obtain the degree of Engineer in Nanotechnology.

Synthesis and Characterization of B – TiO_2/Fe_3O_4 Nanocomposites for the Photodegradation of Tetracycline under Visible Light

Abstract approved by:



Dr. Raúl Avilés Monreal
Director



Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez
Codirector

Today, water pollution from pharmaceutical residues, especially antibiotics, represents an urgent environmental problem due to their persistence in the environment and ability to induce bacterial resistance. Among these contaminants, tetracycline is one of the most widely used and detected in water bodies. As an alternative to conventional treatment methods, heterogeneous photocatalysis emerges as a promising strategy for eliminating this type of drug. In this work, $B - TiO_2/Fe_3O_4$ nanocomposites were synthesized by a reducing heat treatment assisted with $NaBH_4$, followed by a controlled coprecipitation to incorporate different proportions of Fe_3O_4 (12.5%, 25%, and 50%). SEM, TEM, XRD, XPS, and UV-Vis characterized the samples. Optical analyses demonstrated a progressive decrease in the band gap, significantly improving visible light absorption. This property was reflected in its photocatalytic activity, which was evaluated by the degradation of the antibiotic tetracycline (20 ppm) under visible light irradiation with and without the addition of H_2O_2 . The degradation percentages obtained were 82.6% for TiO_2 , 85.5% for $B - TiO_2$, and 90.9%, 89.5%, and 88.8% for the $B - TiO_2/Fe_3O_4$ nanocomposites at 12.5%, 25%, and 50%, respectively. In the presence of H_2O_2 , the $B - TiO_2/Fe_3O_4$ nanocomposites at 12.5%, 25%, and 50% achieved higher efficiency, with degradations of 92.5%, 96.8%, and 97.5%. The rate constants associated with tetracycline degradation were calculated. Based on the results obtained, it is possible to propose the synthesised nanocomposites as efficient catalytic agents for removing tetracycline from water using visible light.

Keywords: Nanocomposite, B – TiO₂, Fe₃O₄, Photodegradation, Tetracycline, Black titanium oxide, TiO₂:Ti⁺³.

Dedicatoria

A mi familia, pilar fundamental en cada paso de este camino.

A mis padres, Guadalupe Francisca Flores Grajeda y Luis Teodoro Fonseca Sandez, por su amor incondicional, su apoyo constante y por enseñarme, con su ejemplo, el valor del esfuerzo, la humildad y la perseverancia.

A mi hermana mayor, Angélica Jiménez Sandez, por ser mi inspiración; por demostrarme que nunca es tarde para luchar por nuestros sueños y por impulsarme

A mis hermanos mayores, Gerardo Silvestre Valdivia Flores y Guillermo Valdivia Flores, por cuidarme, acompañarme y apoyarme en cada etapa de mi vida.

A mi hermano Isaac Valdivia Flores, por siempre estar pendiente de mí, por su cariño y por interesarse genuinamente en mi carrera.

A mi hermano Miguel Ángel Rodríguez Flores, por siempre escucharme con atención y alentarme con sus palabras sinceras, incluso en los momentos más difíciles.

Y a mi novio, Alan Torres Ramírez, con quien compartí esta etapa universitaria. Gracias por caminar a mi lado, por el apoyo mutuo, por la motivación en los momentos difíciles y por crecer juntos en este viaje académico y personal.

Gracias a todos ustedes, este logro no solo es mío, sino también de cada uno que estuvo presente en el proceso.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a quienes hicieron posible la realización de este trabajo de tesis y que formaron parte esencial de mi formación profesional.

Al Dr. Raúl Avilés Monreal, director de esta tesis, por su valiosa guía, orientación y apoyo durante el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez, codirector de esta tesis, por su acompañamiento, sugerencias y disposición en cada etapa del trabajo.

Al Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza, por haberme sugerido realizar una tesis, por brindarme la oportunidad de acercarme al equipo de trabajo en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (CNyN-UNAM).

A quienes me brindaron su apoyo en las caracterizaciones realizadas durante este trabajo: al Ing. Israel Gradilla (SEM), a la M.C. Eloísa Aparicio Ceja (XRD) y al Dr. David Domínguez (XPS).

Agradezco también a todos los profesores del cuerpo colegiado de la carrera de Ingeniería en Nanotecnología, quienes me han formado académica y profesionalmente, transmitiéndome no solo conocimientos, sino también valores que llevaré conmigo siempre.

A Jesús Nava, por su apoyo en el laboratorio, su disposición y compañerismo; y a Alan Torres Ramírez, por su ayuda en el laboratorio y su presencia constante.

A mis compañeros de carrera, por acompañarme en esta etapa con su apoyo, entusiasmo y palabras de aliento. En especial a Víctor Cervantes, Denise Hernández y Andrea Velasco, por su amistad sincera y constante motivación.

A todos ustedes, gracias por ser parte de este camino.

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Marco Teórico	3
2.1 Contaminación del agua	3
2.1.1 Tetraciclina.....	4
2.2 Fundamentos de Fotocatálisis	6
2.2.1 Cinética química	8
2.3 Nanocatalizadores	10
2.3.1 Oxido de Titanio	11
2.3.2 Oxido de Titanio Negro.....	12
2.3.3 Óxido de Hierro	13
2.3.3 Nanocompuestos.....	16
2.4 Avances en la fotodegradación de fármacos.....	17
Capítulo 3. Hipótesis y objetivos	19
3.1 Hipótesis.....	19
3.2 Objetivos	19
3.2.1 Objetivo general	19
3.2.2 Objetivos específicos.....	19
Capítulo 4. Metodología.....	20
4.1 Materiales.....	20
4.2 Métodos.	20
4.2.1 Síntesis de nanopartículas de B-TiO ₂	20
4.2.2 Síntesis de nanocompuesto de B-TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	21
4.3 Caracterizaciones morfológicas.....	23
4.3.1 Microscopía electrónica de barrido y transmisión	23
4.4 Caracterizaciones estructurales.	23
4.4.1 Difracción de rayos X	23
4.5 Evaluación de composición elemental y estados de oxidación.....	23
4.5.1 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x	23
4.6 Análisis de propiedades ópticas y banda de energía prohibida.	24
4.6.1 Espectroscopía UV-Vis	24
4.7 Fotodegradación de Tetraciclina.	24

Capítulo 5. Resultados y discusiones.....	25
5.1 Propiedades morfológicas.....	25
5.2 Propiedades estructurales.....	33
5.3 Evaluación de la composición elemental y estados de oxidación.....	35
5.4 Propiedades ópticas y estudio de banda de energía prohibida.....	37
5.5 Evaluación de las propiedades fotocatalíticas.....	39
5.6 Cinética química de degradación.....	42
Capítulo 6. Conclusiones.....	47
Referencias.....	48
Apéndice.....	55
1 Técnicas de Caracterización.....	55
1.1 Microscopía electrónica.....	55
1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	59
1.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	60
1.4 Espectroscopía UV-Vis.....	62

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de la molécula de Tetraciclina [18].....	5
Figura 2. Representación esquemática de la banda prohibida de materiales aislantes, semiconductores y conductores [28].....	7
Figura 3. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea. El fotocatalizador se irradia con una fuente de luz de energía igual o superior a su energía de banda prohibida [32].....	8
Figura 4. <i>Aumento del área superficial con la reducción del tamaño de partícula: de material en bulto a nanopartículas [42].</i>	11
Figura 5. Celda unitaria del Oxido de Titanio en sus distintas fases cristalinas, (a)rutilo, (b) anatasa y (c)brookita [46].....	12
Figura 6. Estructura cristalina de la magnetita. (A) Coordinación tetraédrica y octaédrica dentro de la estructura de la magnetita, donde los círculos rojos representan los iones Fe^{3+} en los sitios tetraédricos, los círculos azules representan los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios	

octaédricos, y los círculos verdes representan los átomos de oxígeno. (B) Representación de la celda unitaria de la magnetita [57].	16
Figura 7. Representación esquemática de la ruta de síntesis utilizada para $B - TiO_2$.	21
Figura 8. Representación esquemática de la ruta de síntesis utilizada para $B - TiO_2/Fe_3O_4$ a diferentes proporciones de Fe_3O_4 del 12.5 %, 25 % y 50 %.	22
Figura 9. Micrografías SEM y espectro EDS del TiO_2 , (a–b) Imágenes obtenidas a 15 kV con aumentos de 10,000x y 20,000x, respectivamente. (c) Espectro EDS que muestra la composición elemental del material.	27
Figura 10. Micrografías SEM y espectro EDS del B- TiO_2 . (a–b) Imágenes adquiridas a 15 kV con aumentos de 10,000x y 20,000x. (c) Espectro EDS correspondiente, donde se identifican los elementos presentes en la muestra.	28
Figura 11. Micrografías SEM y espectro EDS del nanocompuesto B- TiO_2/Fe_3O_4 . (a–b) Imágenes tomadas a 15 kV con aumentos de 10,000x y 20,000x. (c) Espectro EDS que confirma la presencia de los elementos característicos del nanocompuesto.	29
Figura 12. Micrografía TEM de las muestras de TiO_2 .	31
Figura 13. Micrografía TEM de las muestras de $B - TiO_2$.	31
Figura 14. Micrografía TEM de las muestras $B - TiO_2/Fe_3O_4$ 12.5 %.	32
Figura 15. Micrografía TEM de las muestras $B - TiO_2/Fe_3O_4$ 25 %.	32
Figura 16. Micrografía TEM de las muestras $B - TiO_2/Fe_3O_4$ 50 %.	33
Figura 17. Patrones de DRX de las muestras de TiO_2 , B- TiO_2 y nanocompuestos B- TiO_2/Fe_3O_4 .	34
Figura 18. Espectros de XPS de TiO_2 , B- TiO_2 y nanocompuestos B- TiO_2/Fe_3O_4 con diferentes contenidos de Fe_3O_4 sintetizados.	36
Figura 19. Espectros XPS de alta resolución: regiones a) Ti 2p, b) O 1s para TiO_2 y c) región Fe 2p del nanocompuesto B- TiO_2/Fe_3O_4 50%.	37
Figura 20. a) Espectros de absorción UV-Vis de TiO_2 , B- TiO_2 y nanocompuestos B- TiO_2/Fe_3O_4 (12.5 %, 25 %, 50 %) sintetizados. b) Curvas obtenidas utilizando el método propuesto por Tauc.	39

Figura 21. Espectros de absorbanca UV-Vis de tetraciclina durante su fotodegradación bajo luz visible, catalizada por: a) TiO_2 , b) $B-TiO_2$, y nanocompuestos $B-TiO_2/Fe_3O_4$ con proporciones de Fe_3O_4 de c) 12.5 %, d) 25 % y e) 50 %, sin H_2O_2 ; f)–h) mismas condiciones utilizando H_2O_2 .	41
Figura 22. Curvas de degradación de tetraciclina expresadas como C/C0 en función del tiempo: a) Fotocatálisis bajo luz visible sin H_2O_2 para TiO_2 P25, $B-TiO_2$ y nanocompuestos de $B-TiO_2/Fe_3O_4$; b) Fotocatálisis asistida con H_2O_2 , favoreciendo la reacción Foto-Fenton para los nanocompuestos de $B-TiO_2/Fe_3O_4$ sintetizados.	44
Figura 23. Ajuste cinético de primer orden para la degradación de tetraciclina bajo irradiación con luz visible, utilizando TiO_2 P25, $B-TiO_2$ y nanocompuestos $B-TiO_2/Fe_3O_4$, con y sin adición de H_2O_2 .	46
Figura 24. Representación esquemática de las partes de los microscopios electrónicos. a) Microscopio electrónico de Transmisión (TEM), b) Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) [70].	58
Figura 25. Representación esquemática simplificada de las partes de un equipo de Difracción de Rayos X [81].	60
Figura 26. Esquema de un espectrómetro de fotoelectrones emitidos por rayos X típico [85].	61
Figura 27. Representación esquemática del diseño general de un espectrofotómetro de haz único con diseño de haz dividido [90].	63

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1. Forma general para las reacciones químicas de primer orden, donde A es el reactivo cuya concentración disminuye con el tiempo.....	10
Ecuación 2. Desarrollo matemático de la ley de velocidad para una reacción de primer orden, desde la representación de la reacción hasta su forma integrada lineal [39]	10
Ecuación 3. Reacción de reducción del óxido de titanio con borohidruro de sodio para la formación de óxido de titanio negro.	13
Ecuación 4. Reacción química de co-precipitación para la síntesis de magnetita.	15

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición elemental determinada por EDS de las muestras de <i>TiO₂, B – TiO₂</i> y <i>B – TiO₂/Fe₃O₄</i>	29
Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos del modelo de primer orden para la degradación de tetraciclina catalizada por los materiales obtenidos con luz visible.	46

Capítulo 1. Introducción

Actualmente la contaminación de los cuerpos de agua por residuos farmacéuticos, especialmente antibióticos, constituye un problema ambiental crítico a nivel global, debido a que la presencia de antibióticos en cuerpos de agua puede fomentar el desarrollo de resistencia antimicrobiana, lo que representa un riesgo grave para la salud pública y los ecosistemas acuáticos [1]. Entre 2000 y 2015 se ha registrado un incremento del 65% de la dosis diaria de antibióticos consumida en el mundo [2]. En china se utilizan hasta 180, 0000 toneladas de antibióticos por año incluyendo el uso sanitario y agrícola [3]. El grupo de fármacos conocido como las tetraciclinas son de los antibióticos más comúnmente utilizados en la acuicultura, la agricultura y en la salud humana, debido a su bajo costo, alta calidad y pureza, sin embargo, a pesar de presentar varias ventajas, se ha convertido en un problema ambiental [4]. Las tetraciclinas llegan al ambiente de dos formas principalmente por medio de la orina y heces de los consumidores humanos o animales o por medio de la industria farmacéutica que no desecha adecuadamente los residuos [5]. Además, las tetraciclinas por su estructura química compleja, son resistentes a la biodegradación y pueden persistir en el medio ambiente durante largos periodos, poseen un importante potencial para inducir resistencia bacteriana, incluso a bajas concentraciones, generando efectos nocivos tanto en los ecosistemas acuáticos como en la salud humana [6]. Es por ello que su eliminación mediante métodos convencionales de tratamiento de aguas resulta insuficiente. A pesar de los avances en tecnologías de tratamiento de agua, los métodos convencionales, como la coagulación-floculación, presentan limitaciones significativas en términos de costo, eficiencia y generación de subproductos tóxicos, por lo que es necesario desarrollar soluciones más sostenibles y efectivas para la remediación de estos contaminantes [7].

En este contexto, la fotocatalisis se presenta como una alternativa prometedora para abordar esta problemática. En particular, un nanocompuesto de $B - TiO_2/Fe_3O_4$ representa una innovación tecnológica con alto potencial, ya que combina las

propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio oscurecido, capaz de aprovechar la luz visible, con la magnetita, que puede ser utilizado con H_2O_2 para desarrollar procesos Fenton. Mejorando la eficiencia del tratamiento al utilizar una fuente de energía limpia y abundante como la luz solar.

El presente proyecto tiene como objetivo sintetizar y evaluar las propiedades fotocatalíticas de nanocompuestos de B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ en la fotodegradación del fármaco tetraciclina bajo luz visible, con la finalidad de contribuir al desarrollo de tecnologías avanzadas y ambientalmente responsables para el tratamiento de aguas residuales.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Contaminación del agua

El agua es un recurso de vital importancia para sostener actividades agrícolas, industriales y económicas [8]. El agua cubre aproximadamente el 70% de la superficie terrestre, sin embargo, el acceso a agua dulce es limitado, generando escases de agua debido a la contaminación sea un problema mundial que afecta incluso a países con suficientes recursos hídricos [9].

La contaminación del agua se produce por distintas fuentes que incluyen aguas residuales domésticas e industriales, actividades agrícolas y mineras, vertidos de petróleo, residuos sólidos, colorantes y desechos farmacéuticos [10]. Estos últimos forman parte de los llamados contaminantes emergentes (CE) los cuales se han detectado de forma predominante en sistemas acuáticos como ríos, lagos, aguas subterráneas y agua potable, lo que supone riesgos significativos para los organismos terrestres y acuáticos [11]; los desechos farmacéuticos se encuentran comúnmente en concentraciones que varían entre los ng/L a g/L . [12].

Unos de los productos farmacéuticos más ampliamente utilizados son los antibióticos, los cuales se utilizan en la medicina humana y en la ganadería, en 2020 la industria ganadera utilizó aproximadamente 160,000 toneladas de antibióticos, lo que supone un problema ya que solo un pequeño porcentaje del medicamento puede metabolizarse, generando que entre el 20 y 90 % de los antibióticos consumidos se excreten en las heces o la orina, y estos terminan en las aguas residuales, contribuyendo en la contaminación del agua [13]. El descartar antibióticos a largo plazo en el medio ambiente ha contribuido a que las bacterias generen genes resistentes al antibiótico por medio de autorreplicación y la transferencia horizontal de genes [14].

En estudios recientes se ha demostrado la presencia de antibióticos en cuerpos de agua potable lo que plantea una amenaza para la salud humana y los ecosistemas acuáticos. En periodos comprendidos entre 2018 a 2023 se encontró la presencia

de antibióticos en ríos, lagos y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, en aguas residuales hospitalarias no tratadas y en efluentes de industrias farmacéuticas en diferentes países, como Nigeria, China, Brasil, España y México las concentraciones más altas detectadas en muestras de aguas superficiales fueron de 3180 ng/L , $365.05 \text{ } \mu\text{g/L}$, 4630 ng/L , 200 ng/L y 760 ng/L respectivamente [15].

2.1.1 Tetraciclina

La tetraciclina es un antibiótico ampliamente utilizado debido a su capacidad para inhibir la síntesis proteica en bacterias y ha sido ampliamente utilizado desde hace seis décadas, a partir de su descubrimiento por Benjamín Minge Duggar en 1948 y, siendo de los antibióticos más utilizados, después de las sulfonamidas [16], [17]. La tetraciclina es un compuesto químico molecular que pertenece a una familia de antibióticos que comparten una estructura base, formada por un sistema de cuatro anillos (A, B, C y D) que proporcionan estabilidad y versatilidad química a la molécula (Figura 1). Además, la estructura de la tetraciclina incluye regiones funcionales propias de la molécula entre las que se incluyen: Región superior periférica, la Región inferior periférica la cual está caracterizada por grupos hidroxilo, ceto-enol y carbonilo; estos grupos funcionales son esenciales para formar enlaces de coordinación con iones metálicos y para mantener la estabilidad estructural de la molécula [18].

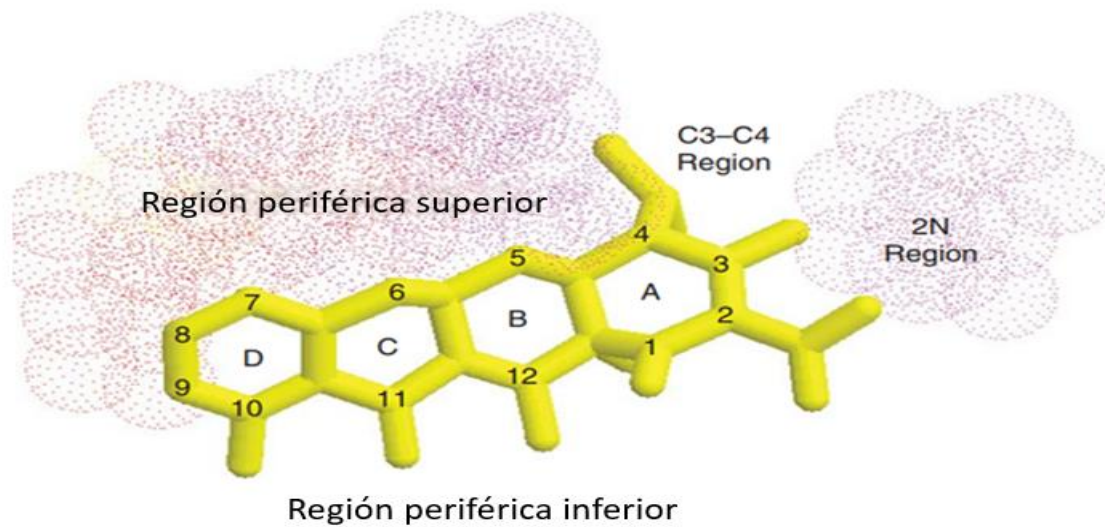


Figura 1. Estructura de la molécula de Tetraciclina [18].

La contaminación por antibióticos se ha convertido en una preocupación creciente debido a su uso generalizado y su persistencia en el medio ambiente [19]. La Tetraciclina se encuentra comúnmente en aguas residuales, tanto urbanas como agrícolas, debido a su uso extensivo en medicina humana, veterinaria y en la agricultura para el tratamiento de enfermedades en animales y como promotor de crecimiento [20]. Como resultado, la tetraciclina puede llegar a cuerpos de agua a través del desecho de medicamentos no utilizados, excreciones animales o el lavado de residuos agrícolas [21]. Además, la presencia de tetraciclina en el agua puede generar resistencia a los antibióticos. Los organismos acuáticos, como bacterias y otros microorganismos, pueden desarrollar resistencia a este antibiótico a través de la exposición prolongada, lo que reduce la eficacia de la tetraciclina y otros antibióticos en el tratamiento de infecciones humanas y animales [22]. Por tanto, la contaminación por tetraciclina también plantea riesgos para la biodiversidad acuática, ya que su presencia puede alterar el equilibrio ecológico de los ecosistemas. estudios recientes han mostrado que la tetraciclina puede afectar negativamente a organismos acuáticos como peces y microorganismos, alterando su capacidad para desarrollarse y reproducirse [23].

2.2 Fundamentos de Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso que utiliza la luz como fuente de energía para activar un material conocido como fotocatalizador, donde generalmente se utilizan semiconductores. Los materiales semiconductores presentan una región denominada banda prohibida de energía prohibida, la cual corresponde a un intervalo de energía en el que no existen niveles disponibles para los electrones. Esta banda se extiende desde la parte superior de la banda de valencia hasta la inferior de la banda de conducción (Figura 2), impidiendo la recombinación inmediata entre el electrón excitado y el hueco (carga positiva virtual) generado. Cuando ocurre la excitación electrónica a través de esta banda prohibida, se dispone de un intervalo de tiempo suficiente para que el par electrón-hueco se transfiera hacia las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor, facilitando así procesos de transferencia de carga esenciales en aplicaciones fotocatalíticas [24], [25] .

En la fotocatálisis los materiales semiconductores absorben fotones de una longitud de onda de igual o mayor energía que su banda de energía prohibida, lo cual provoca la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción generando portadores de carga, pares electrón-hueco en el proceso. La separación de estos portadores de carga permite que los electrones y huecos resultantes participen en reacciones de reducción-oxidación en la superficie del fotocatalizador (Figura 3) [26].

La fotocatálisis permite eliminar los contaminantes presentes en agua por medio de la oxidación de los contaminantes, esta oxidación puede ser directa o indirecta. En la oxidación directa, el proceso de oxidación es llevado a cabo por los huecos fotogenerados directamente en la superficie del fotocatalizador. Después de la absorción de luz y la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, los huecos (h^+) generados en la banda de valencia se localizan en la superficie del fotocatalizador, donde participan en reacciones de oxidación. El hueco fotogenerado en la superficie puede oxidar directamente una especie

adsorbida en la superficie del fotocatalizador. Mientras que, en la fotocátalisis indirecta, el hueco fotogenerado en la banda de valencia del fotocatalizador no participa directamente en la oxidación de los contaminantes. En lugar de eso, el hueco se asocia con el agua o con grupos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, como los grupos hidroxilo (OH^-), formando radicales hidroxilos, que posteriormente reaccionan con los contaminantes [27].

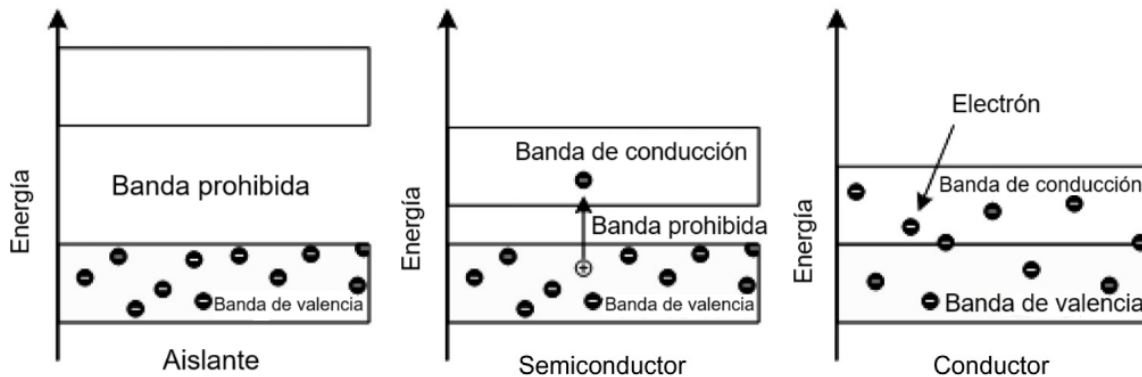


Figura 2. Representación esquemática de la banda prohibida de materiales aislantes, semiconductores y conductores [28].

Existen dos tipos principales de fotocátalisis: homogénea y heterogénea. En la fotocátalisis homogénea, el fotocatalizador está disuelto en la misma fase que los reactivos (generalmente en una solución líquida), y las reacciones fotoquímicas tienen lugar en toda la solución [29]. Por otro lado, en la fotocátalisis heterogénea, el fotocatalizador se encuentra en una fase sólida y está en contacto con un medio líquido o gaseoso, donde las reacciones de oxidación o reducción ocurren en la superficie del fotocatalizador [30]. La fotocátalisis heterogénea es superior a la fotocátalisis homogénea en la mayoría de los casos debido a una mayor estabilidad, fácil separación y a la reciclabilidad de los fotocatalizadores [31].

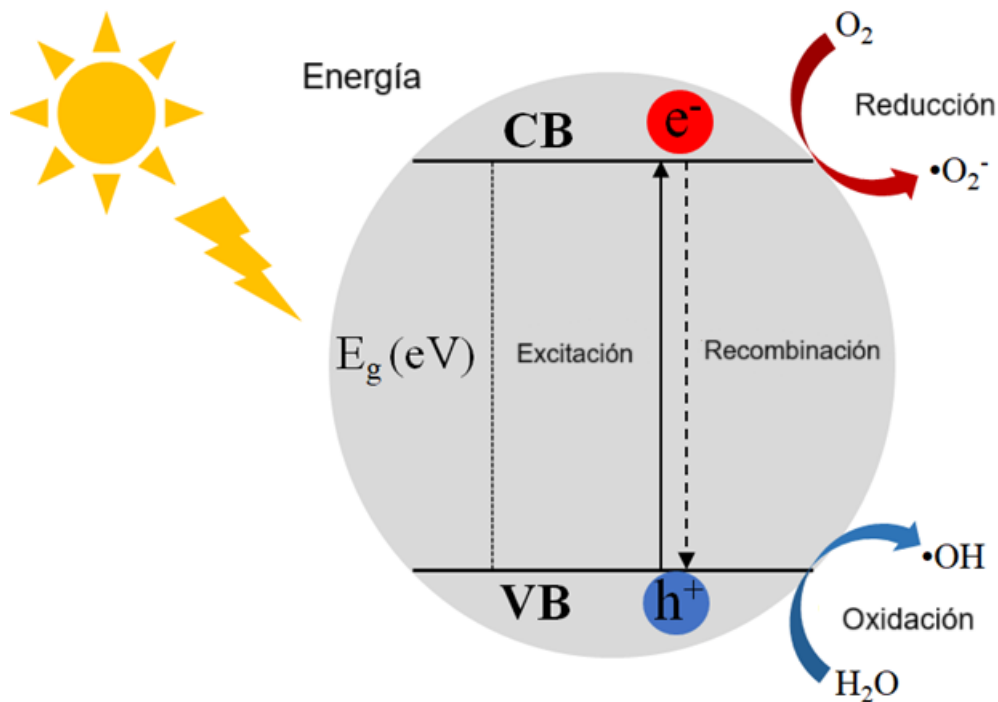


Figura 3. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogenea. El fotocatalizador se irradia con una fuente de luz de energía igual o superior a su energía de banda prohibida [32].

2.2.1 Cinética química

La cinética química se encarga de estudiar las velocidades a las que ocurren las reacciones químicas, así como también los factores que influyen en las reacciones y los mecanismos mediante los cuales los reactivos se transforman en productos; comprender estos aspectos es esencial para el control y optimización de diversos procesos, desde la síntesis industrial de compuestos hasta la degradación de contaminantes presentes en el medio ambiente [33].

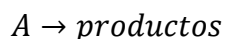
La velocidad de una reacción química describe qué tan rápido se transforman los reactivos en productos a lo largo del tiempo. La velocidad de reacción es la variación de la concentración de un reactivo o producto respecto al tiempo, y se expresa comúnmente en unidades como $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. [34].

En cinética química se estudian los factores que pueden influir en la velocidad de una reacción química, ya que estos factores pueden modificar la frecuencia y la efectividad de las colisiones entre las moléculas. Uno de los principales factores a considerar es la concentración de los reactivos, al incrementarla, se eleva la probabilidad de colisión entre las especies reaccionantes lo que aumenta la velocidad de reacción. Otro factor determinante es la temperatura, al haber un incremento de temperatura en el sistema, la energía cinética de las partículas también aumenta, favoreciendo de esta forma colisiones más energéticas y facilitando que se supere la barrera energética necesaria para que ocurra la reacción. Asimismo, la presencia de catalizadores puede acelerar significativamente una reacción al proporcionar una vía alterna con menor energía de activación, sin consumirse en el proceso. Finalmente, en sistemas heterogéneos, la velocidad de reacción puede aumentar al incrementar la superficie de contacto, ya que esto permite disponer de más sitios activos para la reacción [35] [36].

Para representar la velocidad de una reacción química, se utilizan las leyes de velocidad las cuales expresan mediante ecuaciones matemáticas cómo varía la velocidad de una reacción en función de la concentración de los reactivos. En estas ecuaciones, las concentraciones se elevan a un exponente, conocido como el orden de reacción, que indica cuánto influye cada reactivo en la velocidad de la reacción. Si es de primer orden, la velocidad es proporcional a la concentración del reactivo, si es de segundo orden, la velocidad depende del cuadrado de la concentración [37].

Una reacción de primer orden es aquella cuya velocidad depende linealmente de la concentración de un solo reactivo (ecuación 1). La velocidad de reacción de una reacción química de primer orden se expresa en la ecuación 2, primero se presenta la ecuación diferencial relacionada con la velocidad y posteriormente la ecuación logarítmica, donde A representa el reactivo, $[A]_0$ es su concentración inicial en el tiempo $t = 0$, $[A]_t$ es la concentración en un tiempo determinado t , y k es la constante de velocidad de la reacción. Al graficar la ecuación logarítmica se puede graficar teniendo $\ln[A]_t$ contra el tiempo, obteniendo una línea recta cuya pendiente

es igual a $-k$. Este comportamiento permite determinar experimentalmente la constante de velocidad a partir de datos cinéticos [38].



Ecuación 1. Forma general para las reacciones químicas de primer orden, donde A es el reactivo cuya concentración disminuye con el tiempo.

La ley de la velocidad para una reacción de primer orden se expresa como:

$$\text{rapidez} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt \Rightarrow \ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

Ecuación 2. Desarrollo matemático de la ley de velocidad para una reacción de primer orden, desde la representación de la reacción hasta su forma integrada lineal [39].

2.3 Nanocatalizadores

Los nanocatalizadores son materiales en forma de nanopartículas que se utilizan para acelerar reacciones químicas. Sus dimensiones a escala nanométrica de 1 a 100 nm, facilitan un mejor contacto entre los reactivos y el catalizador, lo que proporciona ventajas similares a las observadas en la catálisis homogénea, al tiempo que se conserva la recuperabilidad de los catalizadores heterogéneos [40].

Debido a su pequeño tamaño y gran área de superficial, los nanocatalizadores, a diferencia de los catalizadores en bulto, ofrecen propiedades catalíticas únicas que pueden mejorar la velocidad de reacción y la selectividad en comparación con los catalizadores convencionales. Esta mayor área superficial permite que haya más sitios activos para que interactúen los reactivos. Además, pueden presentar funcionalidades adicionales, como actividad fotocatalítica y magnetismo, lo que los convierte en candidatos interesantes para aplicaciones en procesos químicos y ambientales (Figura 4) [41].

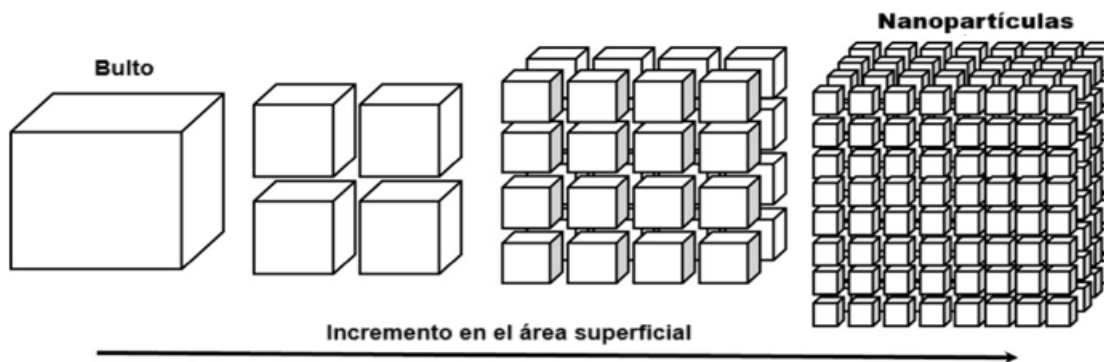


Figura 4. Aumento del área superficial con la reducción del tamaño de partícula: de material en bulto a nanopartículas [42].

2.3.1 Óxido de Titanio

El óxido de titanio (TiO_2) es un óxido de metal de transición y un material semiconductor con una banda de energía prohibida de ~ 3.2 eV que tiene aplicaciones en cosméticos, medicina, alimentos, dispositivos electrónicos y fotocatalisis, debido a su disponibilidad, bajo costo, baja toxicidad, alta estabilidad química y a su capacidad para generar especies reactivas de oxígeno (ROS) bajo irradiación con luz UV y, siendo el TiO_2 uno de los materiales más estudiados [43].

El TiO_2 presenta tres fases cristalinas principales: anatasa, rutilo y brookita, que pueden ser obtenidas dependiendo de las condiciones de síntesis. Además, la estructura cristalina de los materiales tiene un gran impacto en sus propiedades físicas y químicas de los nanomateriales, que influye en aplicaciones como la fotocatalisis. (Figura 5) [44].

Por otra parte, el óxido de titanio presenta algunas limitaciones cuando es aplicado como un catalizador en la fotodegradación, Por ejemplo, su banda de energía prohibida limita su utilización a excitación con luz de mayor energía (UV), reduciendo su eficiencia bajo luz visible, siendo una característica negativa al utilizar la luz del sol, ya que solo del 4-5 % de la luz solar es UV, además, el TiO_2 presenta

una rápida recombinación de los electrones y huecos fotogenerados, disminuyendo su participación en la eliminación de contaminantes [45].

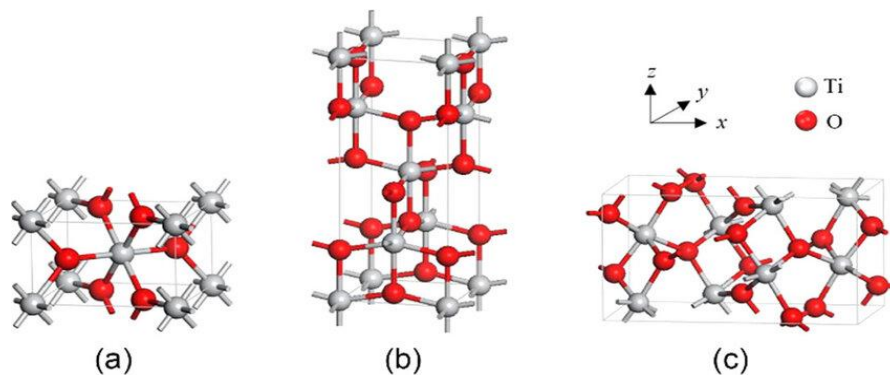


Figura 5. Celda unitaria del Oxido de Titanio en sus distintas fases cristalinas, (a)rutilo, (b) anatasa y (c)brookita [46].

2.3.2 Oxido de Titanio Negro

El óxido de titanio negro ($B - TiO_2$) es una variante modificada del TiO_2 al que se le crean especies defectuosas como vacancias de oxígeno, Ti^{3+} , grupos $Ti - OH$ y $Ti - H$; es por ello que también es conocido como óxido de titanio defectuoso o auto dopado [47].

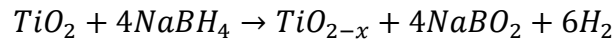
Lo que se busca con la creación de defectos en el TiO_2 es mejorar el rendimiento fotocatalítico del material, ya que estos defectos ayudan a promover la separación de los portadores de carga, debido a que se generan niveles de energía intermedios, conocidos como trampas en la banda de energía prohibida del material. Esto disminuye la energía mínima necesaria para la excitación de los portadores de carga, lo que permite extender su absorción a la región visible del espectro electromagnético. Además, la introducción de estos defectos induce un desorden reticular en la superficie del material, lo que también contribuye a la mejora en el rendimiento fotocatalítico [48].

El $B - TiO_2$ se puede obtener mediante diferentes métodos de síntesis dependiendo de las condiciones de reacción y los precursores utilizados, entre los métodos más

utilizados se encuentran los tratamientos térmicos con hidrógeno a alta/baja presión, con hidrógeno-argón, con hidrógeno-nitrógeno, con argón, el tratamiento con plasma de hidrógeno, la reducción electroquímica, la hidroxilación química, la ablación con láser pulsado y la oxidación/reducción química [49].

La oxidación/reducción química consiste en un tratamiento térmico a altas temperaturas de entre 350-400 °C en presencia de un agente reductor, como el borohidruro de sodio (NaBH_4). Este agente facilita la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} , promoviendo la formación de vacancias de oxígeno en la estructura del material [50].

Durante este proceso el NaBH_4 actúa como donador de electrones, reduciendo el TiO_2 y generando especies de TiO_{2-x} con defectos estructurales. Además, en la reacción se produce metaborato de sodio (NaBO_2) como subproducto y se libera hidrógeno molecular (H_2), que se muestra a continuación:



Ecuación 3. *Reacción de reducción del óxido de titanio con borohidruro de sodio para la formación de óxido de titanio negro.*

El compuesto resultante, TiO_{2-x} , es el óxido de titanio negro, el cual representa una forma no estequiométrica de óxido de titanio. Esto significa que su estructura presenta deficiencias de oxígeno, la cual surge como consecuencia de un mecanismo de compensación de cargas al reducir de Ti^{4+} a Ti^{3+} .

2.3.3 Óxido de Hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante sobre la capa terrestre [51]. Las nanopartículas de Fe_3O_4 son materiales semiconductores que pueden existir en diferentes fases cristalinas, dependiendo de las condiciones de síntesis: Las fases cristalinas más comunes del óxido de hierro incluyen hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), y maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) [52]. Las nanopartículas de óxidos

metálicos poseen propiedades magnéticas que facilitan su recuperación en aplicaciones como el tratamiento de aguas [53].

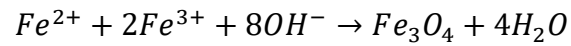
La magnetita es una de las formas cristalinas más estables del óxido de hierro y presenta en su estructura cristalina dos estados de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+} . Debido a esta combinación de estados de oxidación, la magnetita se considera un óxido de hierro mixto, compuesto por FeO y Fe_2O_3 . La estructura de la magnetita es tipo espinela cúbica inversa y su fórmula estequiométrica general es AB_2O_4 , donde A y B representan cationes bivalentes y trivalentes (Fe^{+2} y Fe^{+3}) [54].

La magnetita presenta una estructura cristalina cubica centrada en las caras (FCC) y con un parámetro de red de 0.836 nm. En esta estructura los iones O^{2-} están dispuestos alrededor de una red cubica compacta a lo largo de la dirección cristalográfica [111], generando dos tipos de coordinación, la tetraédrica y la octaédrica, donde los iones Fe^{3+} se distribuyen entre los sitios octaédricos y tetraédricos mientras que el Fe^{2+} se ubica en los sitios octaédricos [55]. Esta disposición permite que la magnetita presente propiedades magnéticas única, como el ferrimagnetismo, que es consecuencia de la alineación antiparalela de los momentos magnéticos de los iones de hierro en sitios octaédricos y tetraédricos (Figura 6) [56].

En las últimas décadas se han desarrollado diversos métodos de síntesis para obtener magnetita de mayor pureza con diferentes tamaños y formas como las partículas octaédricas, microsferas y nanoesferas. Los métodos más comúnmente utilizados son la coprecipitación, coprecipitación inversa, descomposición térmica, microemulsión, síntesis hidrotermal y sol-gel [57].

El método de síntesis de magnetita por co-precipitación consiste en hacer reaccionar una solución acuosa de sales de hierro con un agente precipitante alcalino, como el hidróxido de sodio o el hidróxido de amonio, a una temperatura y pH determinados. Esta reacción da lugar a una suspensión coloidal de nanopartículas de óxido de hierro, las cuales pueden ser separadas y purificadas

mediante diversos métodos de separación [58]. La reacción química involucrada en este proceso es la siguiente:



Ecuación 4. *Reacción química de co-precipitación para la síntesis de magnetita.*

Las nanopartículas de magnetita de alrededor de 20 y 30 nm, presentan propiedades como superparamagnetismo, una alta temperatura de Curie de 850 K, una fuerte actividad electrocatalítica, así como su estabilidad y facilidad de síntesis. Debido a estas propiedades la magnetita es ampliamente utilizada en diferentes campos científicos, que van desde la medicina, el medio ambiente y la catálisis [59].

En la catálisis el Fe_3O_4 por su naturaleza magnética es utilizado como un soporte reciclable lo que permite la fácil recuperación y reutilización, al poder separar los catalizadores utilizando un imán externo, lo que permite que estos puedan limpiarse y volver a utilizarse, lo que contribuye a que el proceso catalítico sea más sostenible, puesto que los catalizadores pueden utilizarse en múltiples ocasiones. Además, la magnetita actúa como un catalizador de disolución de hierro, activando peróxido de hidrógeno y persulfato para generar radicales que son útiles en la oxidación de contaminantes. Esta funcionalidad de la magnetita combina las propiedades de los catalizadores homogéneos y heterogéneos [60].

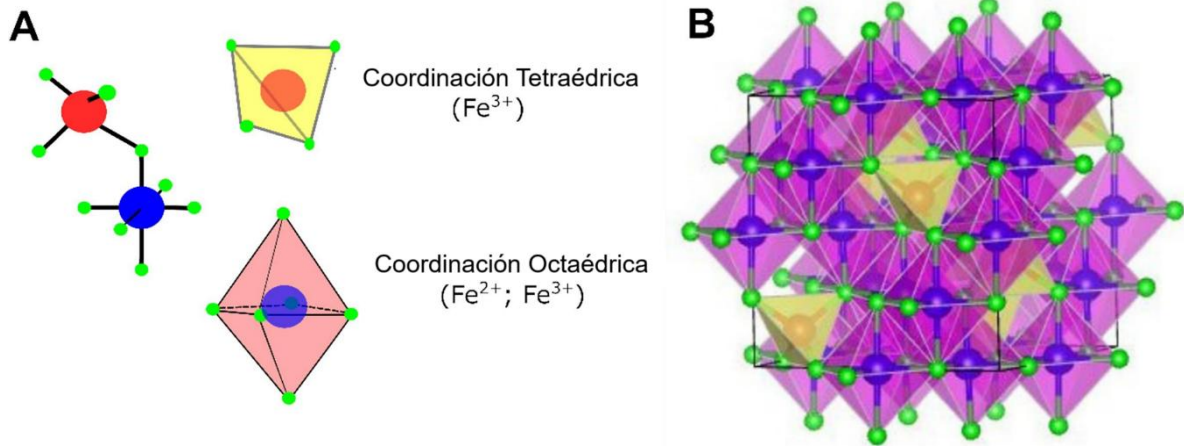


Figura 6. Estructura cristalina de la magnetita. (A) Coordinación tetraédrica y octaédrica dentro de la estructura de la magnetita, donde los círculos rojos representan los iones Fe^{3+} en los sitios tetraédricos, los círculos azules representan los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios octaédricos, y los círculos verdes representan los átomos de oxígeno. (B) Representación de la celda unitaria de la magnetita [57].

2.3.3 Nanocompuestos

Un nanocompuesto es un material sólido formado por al menos dos fases, en el que al menos una de ellas tiene dimensiones en el rango nanométrico (del orden de 1 a 100 nanómetros). Este tipo de material combina las propiedades de sus componentes individuales, lo que resulta en características que superan las expectativas de los materiales separados. Estas propiedades incluyen mejoras en las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, electroquímicas y catalíticas, las cuales provienen de la interacción entre las fases en la escala nanométrica [61].

Los nanocompuestos constan de dos fases, de un material matriz que proporciona soporte y cohesión a las fases dispersas o a un material de refuerzo que se incorpora a la matriz cuya función principal es aumentar las características del material matriz, permitiendo así que el nanocompuesto tenga un rendimiento superior en comparación con los materiales individuales, gracias a su mayor área superficial y a las interacciones únicas que ocurren a escala nanométrica [62].

2.4 Avances en la fotodegradación de fármacos

El desarrollo de tecnologías avanzadas de tratamiento de agua con bajo costo y alta eficiencia es crucial para abordar el problema de las aguas residuales contaminadas. Las tecnologías tradicionales, como la adsorción y coagulación, no destruyen los contaminantes, sino que los transfieren a otras fases, lo que limita su efectividad y, métodos como la sedimentación, filtración y oxidación química, aunque ampliamente usados, presentan inconvenientes como costos elevados, consumo excesivo de reactivos químicos y generación de contaminantes secundarios. Por estas razones, es necesario buscar alternativas más eficientes que mejoren la calidad del agua tratada [63].

En las últimas décadas, la fotodegradación ha emergido como una tecnología prometedora para la degradación y mineralización rápida de contaminantes. Entre los fotocatalizadores estudiados, el TiO_2 negro destaca por su alta eficiencia, bajo costo y estabilidad química. En 2021 Wu y colaboradores reportaron la síntesis de TiO_2 negro utilizando un tratamiento térmico de 24 h de reducción con flujo de H_2 para la aplicación de fotodegradación de tetraciclina, logrando eliminar 62 % después de 270 min de exposición con luz visible [64]. También en 2021 Zu y colaboradores reportaron la fabricación de un catalizador fototérmico de un nanofluido de óxido de grafeno reducido con $TiO_2(RGO@BT)$ para la eliminación de tetraciclina, mediante un tratamiento térmico en atmósfera reductora (H_2) para el oscurecimiento del TiO_2 y posteriormente un tratamiento hidrotermal para obtener el material compuesto, el material compuesto presentó un amplio espectro de absorción, con un porcentaje de degradación de 92 % después de 120 min con exposición a luz solar simulada [65]. Por otra parte, en 2022 Mirzaei y colaboradores reportaron la obtención de un nanocompuesto de $B - TiO_2$ con $BiVO_4$ utilizando el método de depósito por láser pulsado variando la cantidad de $BiVO_4$ presente en el nanocompuesto. Siendo el nanocompuesto de $B - TiO_2$ con 22.5 % de $BiVO_4$ el que presentó mayor actividad catalítica con una eliminación de

tetraciclina superior al 80 % tras 300 min de reacción bajo irradiación con luz visible, también presentan la cinética y reusabilidad del catalizador [66]. En 2023 Sawunyama y colaboradores reportaron la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica para la degradación de tetraciclina de un material compuesto de ZnO y TiO_2 negro, sintetizado mediante el método de sol-gel, junto con un tratamiento térmico a diferentes temperaturas con reducción de $NaBH_4$, los autores reportaron una degradación ~65 % de tetraciclina después de ser expuestos a 120 min con una lámpara de Xe . Además, la actividad catalítica variando pH, concentración del catalizador y el antibiótico [67].

Capítulo 3. Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

Los nanocompuestos de B – TiO₂/Fe₃O₄ degradarán el antibiótico tetraciclina en presencia de luz visible mediante fotocatalisis.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Sintetizar nanocompuestos de B – TiO₂ con Fe₃O₄ por métodos químicos y evaluar su actividad fotocatalítica en la eliminación del fármaco tetraciclina en presencia de luz visible.

3.2.2 Objetivos específicos

1. Obtener B – TiO₂ mediante un tratamiento térmico reductor en presencia de NaBH₄.
2. Sintetizar nanocompuestos de B – TiO₂/Fe₃O₄ por precipitación controlada, variando la proporción de Fe₃O₄ presente en el catalizador.
3. Caracterizar las propiedades morfológicas de los catalizadores nanocompuesto por medio de las técnicas de SEM y TEM.
4. Realizar un análisis de composición elemental y estados de oxidación de los nanocompuestos por medio de la técnica XPS.
5. Evaluar las propiedades estructurales de los catalizadores nanocompuestos por medio de la técnica XRD.
6. Caracterizar las propiedades ópticas y estimar la banda de energía prohibida de los nanocompuestos por medio de la técnica de espectroscopia UV-Vis.
7. Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos para la degradación de la tetraciclina en presencia de luz visible.

Capítulo 4. Metodología.

4.1 Materiales.

Óxido de titanio P25 (TiO_2) (Sigma-Aldrich, 99.5%), borohidruro de sodio (NaBH_4) (Sigma-Aldrich, 99.99%), cloruro de hierro (II) (FeCl_2) (Sigma-Aldrich, 98%), cloruro de hierro (III) (FeCl_3) (Sigma-Aldrich, 97%), ácido clorhídrico (HCl) (Sigma-Aldrich, 37%), hidróxido de amonio (NH_4OH) (Sigma-Aldrich, 30-33%) y etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Fermont, 99.7%). Todos los reactivos son de grado analítico y se utilizaron sin ningún tratamiento adicional

4.2 Métodos.

4.2.1 Síntesis de nanopartículas de B- TiO_2

El óxido de titanio negro (B- TiO_2) fue sintetizado a partir de TiO_2 P25 mediante un tratamiento térmico reductor en atmósfera confinada con papel aluminio, empleando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor. Se utilizaron 3.0 g de TiO_2 P25 y 900 mg de NaBH_4 . Ambos reactivos se mezclaron en un mortero de ágata durante 15 minutos, asegurando una homogeneización completa del sistema sólido-sólido. Posteriormente, la mezcla obtenida se dividió en cuatro partes iguales, las cuales fueron envueltas individualmente en papel aluminio. Las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en horno a 450 °C durante 40 minutos. Finalizado el tratamiento térmico, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente por un periodo de 24 horas. El material resultante se lavó en tres etapas secuenciales: primero con una solución de HCl 0.5 M, la cual se agitó y se centrifugó por 15 minutos a 4200 rpm, posteriormente se lavó con 250 mL de agua desionizada y 250 mL de etanol absoluto, las cuales se separaron mediante filtración con vacío. Finalmente, el material obtenido se dejó secar a en un horno a 75°C por 24 horas (Figura 7).

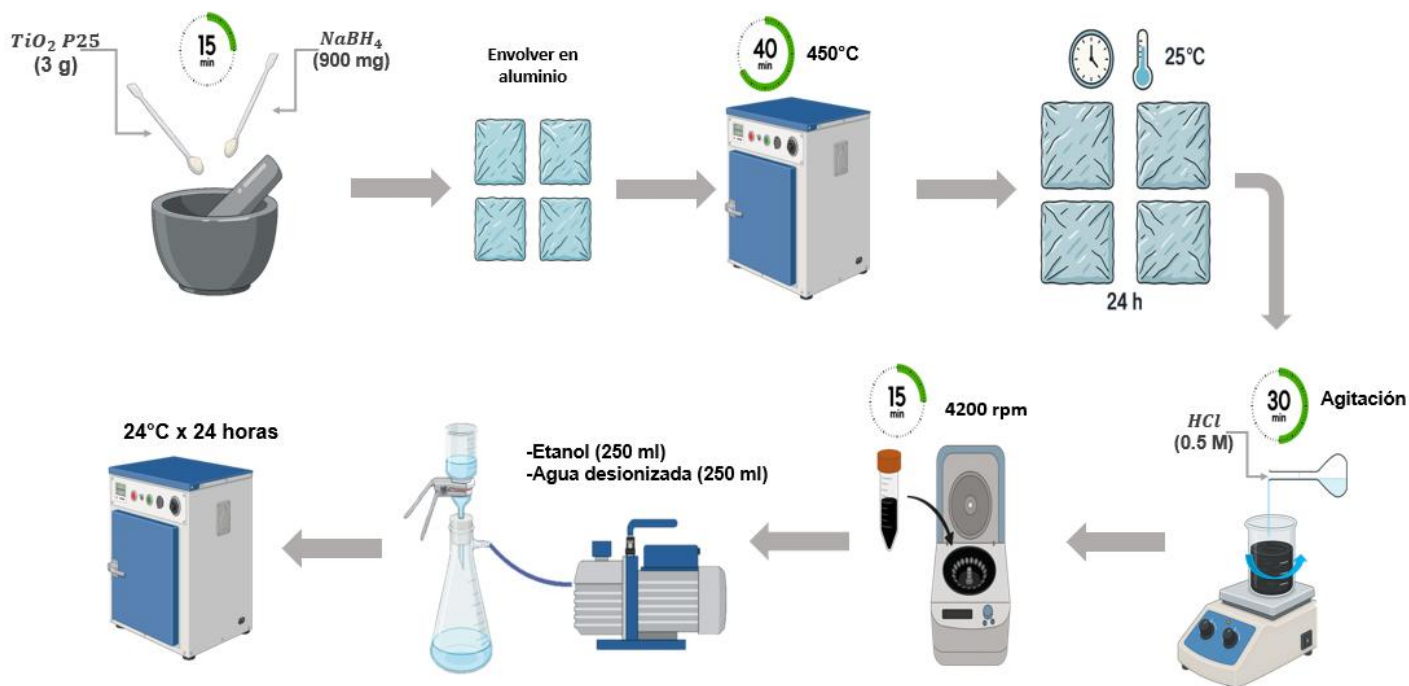


Figura 7. Representación esquemática de la ruta de síntesis utilizada para B – TiO_2 .

4.2.2 Síntesis de nanocompuesto de B- TiO_2/Fe_3O_4 .

Se preparó una suspensión de 0.5g B – TiO_2 en 100 mL de agua desionizada, la cual se colocó a tratamiento ultrasónico por 15 min para facilitar la dispersión de las nanopartículas. Posteriormente, la suspensión de B – TiO_2 se mantuvo en agitación constante por 15 min y se le añadieron $FeCl_3$ y $FeCl_2$, variando la concentración de las sales de hierro para obtener diferentes proporciones de Fe_3O_4 en el nanocompuesto, las proporciones propuestas fueron 12.5%, 25% y 50%. Seguidamente se adicionaron gota a gota 40 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) a 1 M como agente precipitante y se mantuvo en agitación constante a 1000 rpm, hasta completar la reacción, después se realizaron los lavados utilizando filtración con vacío, utilizando 250 mL de etanol absoluto y 250 mL de agua desionizada de forma secuencial. Finalmente, el material se dejó secar en vacío en un desecador a temperatura ambiente por 24 horas.

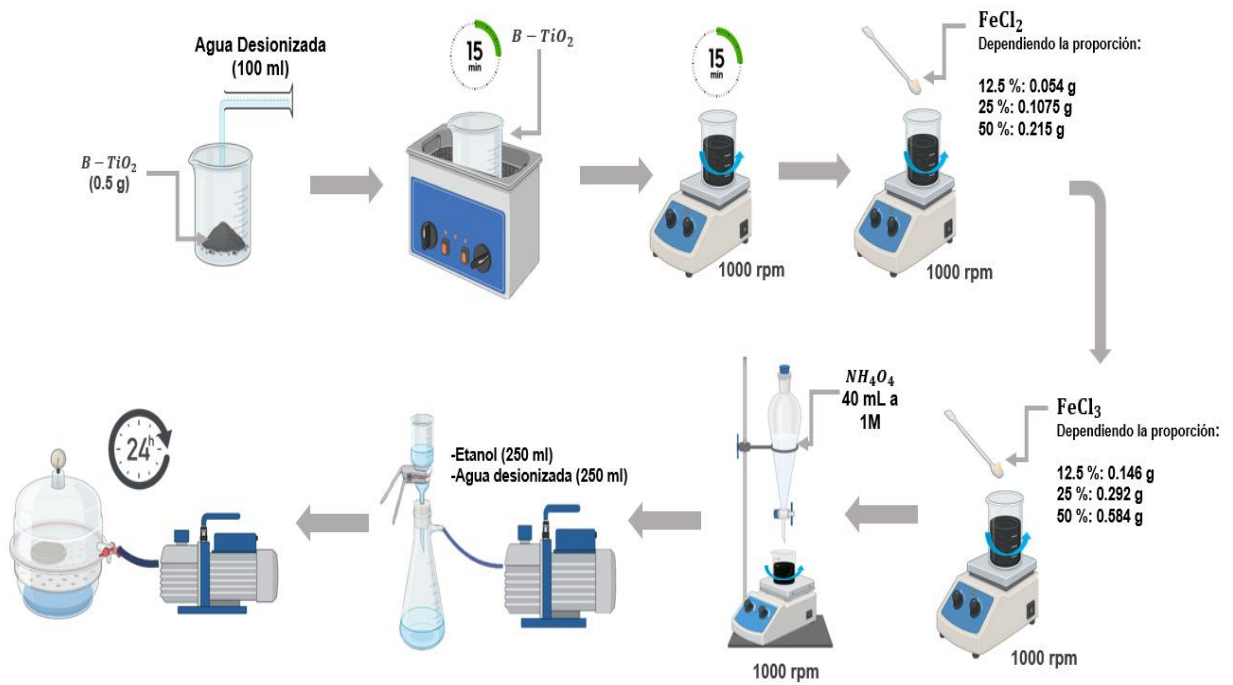


Figura 8. Representación esquemática de la ruta de síntesis utilizada para $B - TiO_2/Fe_3O_4$ a diferentes proporciones de Fe_3O_4 del 12.5 %, 25 % y 50 %.

4.3 Caracterizaciones morfológicas.

4.3.1 Microscopía electrónica de barrido y transmisión

La morfología superficial de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL JSM-5300, operado a un voltaje de aceleración de 10 kV. Para el estudio de la estructura interna y la observación de detalles a escala nanométrica, se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010, operando a un voltaje 80 kV.

4.4 Caracterizaciones estructurales.

4.4.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción se obtuvieron utilizando un difractómetro de rayos X Philips X'Pert MPD. El barrido se realizó en un rango de 2θ de 10° a 80° , con una radiación Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) generada por un ánodo de cobre. Se utilizó un tamaño de paso de 0.02° por segundo para la adquisición de los datos.

4.5 Evaluación de composición elemental y estados de oxidación.

4.5.1 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x

La caracterización de la composición química superficial se llevó a cabo mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X utilizando un equipo SPECS, operando bajo una presión base de 10^{-9} Torr. Los espectros de alta resolución fueron ajustados y analizados utilizando el software comercial Origin 2018.

4.6 Análisis de propiedades ópticas y banda de energía prohibida.

4.6.1 Espectroscopía UV-Vis

Los espectros de absorbancia en la región ultravioleta-visible se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Cary 3000, realizando un barrido lento entre 200 y 800 nm. Para la determinación de la banda de energía prohibida (band gap) de los materiales, se utilizó el método gráfico propuesto por Tauc.

4.7 Fotodegradación de Tetraciclina.

Para las pruebas de degradación del fármaco, se utilizará un fotoreactor equipado con lámparas de luz visible de 420 nm, sistema de control de temperatura, agitación mecánica (40 rpm) y flujo de aire constante. Las reacciones de fotodegradaciones se llevaron a cabo preparando 200 mL una solución acuosa de Tetraciclina con 20 ppm. A esta solución se le añadieron 100 mg del catalizador correspondiente: TiO_2 P25, B – TiO_2 y B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 12.5, 25 y 50 %. Adicionalmente, se llevaron a cabo ensayos en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) mediante la adición de 2 mL. Las mezclas se mantuvieron bajo agitación en oscuridad durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio de absorción, antes de iniciar la exposición a la luz visible. La actividad fotocatalítica fue evaluada in situ mediante espectroscopia Uv-Vis (Varian Cary 60), monitoreando la disminución de la absorbancia característica del fármaco tomando alícuotas de 5 mL cada 15 minutos durante 120 minutos de reacción (previamente centrifugadas).

Capítulo 5. Resultados y discusiones

5.1 Propiedades morfológicas

En las Figura 9-11 se presentan las micrografías SEM y el análisis elemental por EDS para las muestras TiO_2 , B – TiO_2 , y el nanocompuesto de B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ al 25 %. Las imágenes fueron adquiridas a un voltaje de aceleración de 15 kV, con aumentos de 20,000 x y 10,000x. La Figura 9 a) y b) muestra las micrografías del TiO_2 , se observa una morfología irregular compuesta por agregados de partículas con textura esponjosa, las partículas formas cúmulos de $1\mu\text{m}$. El análisis EDS de la muestra de TiO_2 correspondiente a la Figura 9 c), se observan señales correspondientes al titanio en los picos 0.4 keV, 4.5 keV y 5keV, un pico en 0.5 keV de oxígeno y otro en 0.3 keV correspondiente a carbono. En la Las imágenes SEM del B – TiO_2 muestran una microestructura más compacta, con aglomerados más densos (Figura 10 a) y b)), que podría estar relacionado con el tratamiento térmico, el análisis elemental por EDS para la muestra de B – TiO_2 se muestran en la Figura 10 c) el análisis revela los mismos picos que para TiO_2 , sin embargo, se muestra un pico adicional correspondiente a sodio en 1 keV, que probablemente se debe al método de síntesis. Las micrografías SEM correspondiente al nanocompuesto B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ al 25 % se muestran en la Figura 11 a) y b) muestran una morfología diferente en comparación con el TiO_2 y el B – TiO_2 . Se observa una estructura más rugosa y compacta, con partículas que tienden a formar cúmulos densos, que podrían estar formados por partículas de Fe_3O_4 de menor tamaño. Esta microestructura puede atribuirse a la presencia de Fe_3O_4 , cuya incorporación favorece a una mayor aglomeración y disminuye la porosidad superficial. El análisis elemental por EDS presentado en la Figura 11 c) muestra tres picos adicionales en 0.7 keV, 6.4 keV y 7.1 keV correspondientes a Hierro.

En la Tabla 1 se presenta la composición elemental determinada por la espectroscopia de dispersión de energía (EDS) para las muestras TiO_2 , B – TiO_2 , y el nanocompuesto de B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ al 25 %. En el caso del TiO_2 , se observa una

proporción de 59.95 % en peso de titanio y 40.05 % de oxígeno, lo cual es consistente con la estequiometría del Óxido de titanio. Al comparar esta muestra con el B – TiO₂ se muestra una composición similar del 59.66 % de Titanio y 39.98 % de oxígeno, sin embargo, se detecta la presencia de sodio en baja proporción de 0.36 % en peso. Finalmente, en el nanocompuesto B – TiO₂/Fe₃O₄ 25 %, confirma la incorporación de hierro con un contenido del 21.36 % en peso de *Fe*. Esta señal, junto con el incremento en el contenido de oxígeno del 24.96 %, es consistente con la formación de Fe₃O₄.

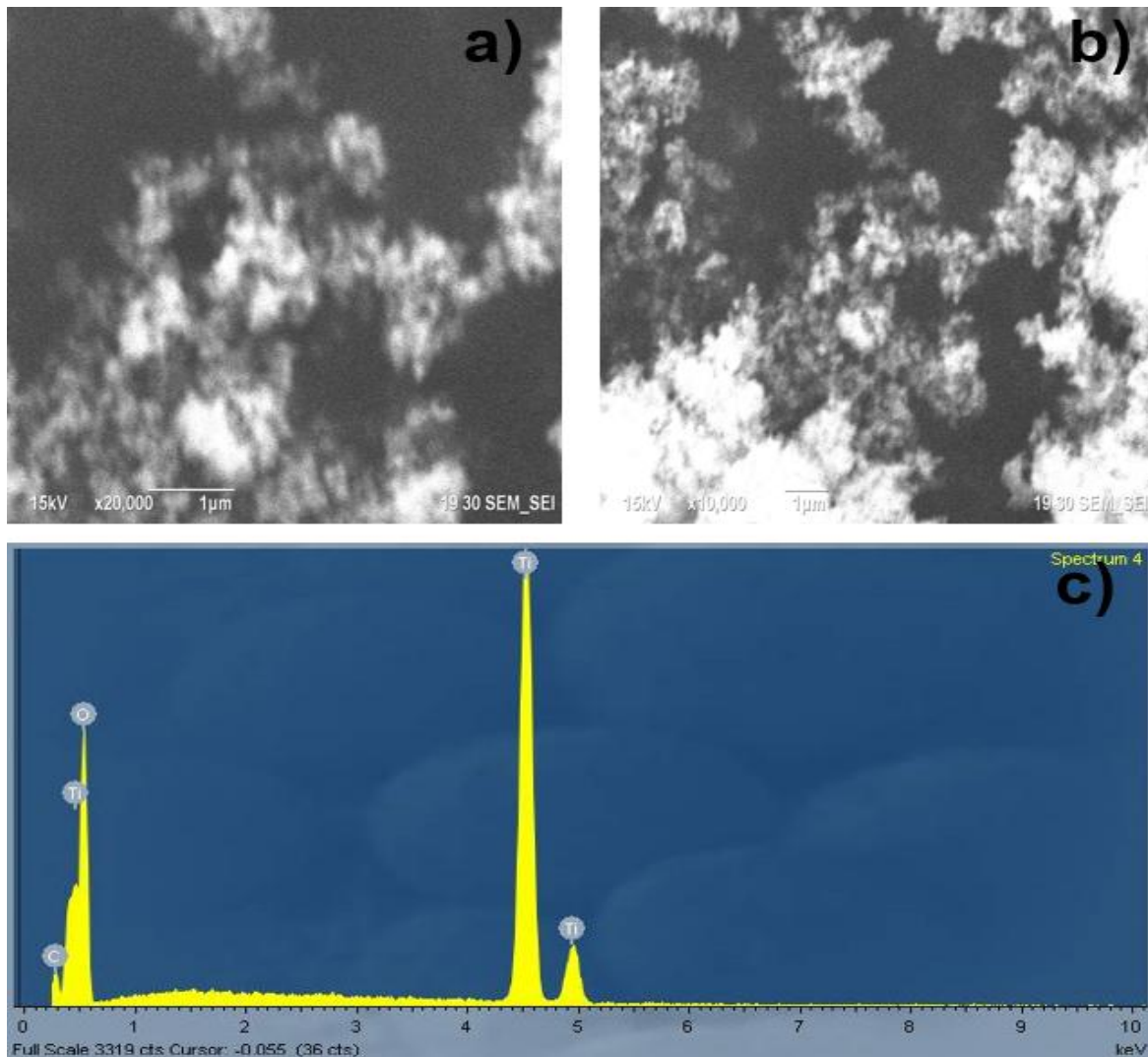


Figura 9. Micrografías SEM y espectro EDS del TiO_2 , (a–b) Imágenes obtenidas a 15 kV con aumentos de 10,000x y 20,000x, respectivamente. (c) Espectro EDS que muestra la composición elemental del material.

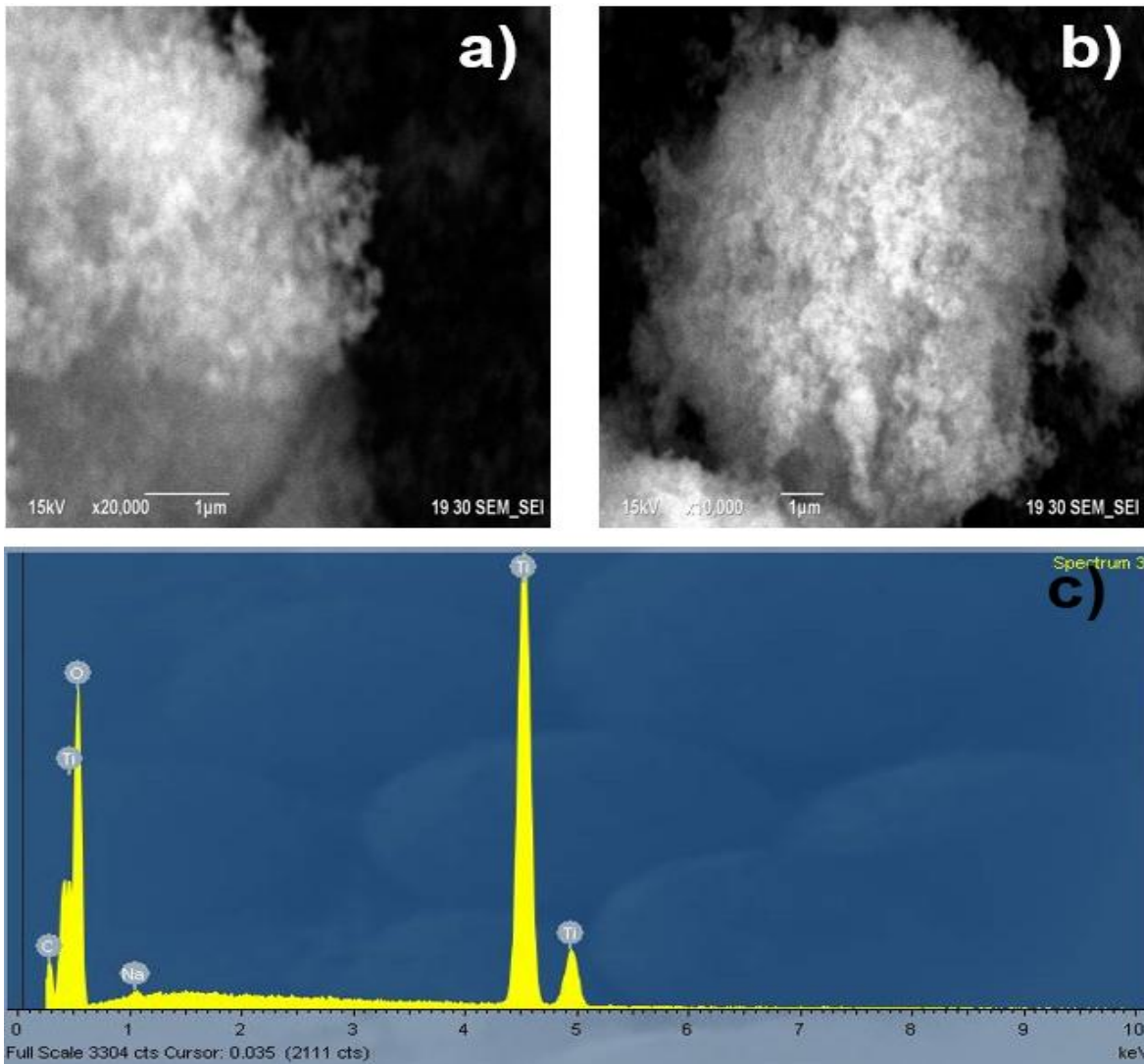


Figura 10. Micrografías SEM y espectro EDS del B-TiO₂. (a–b) Imágenes adquiridas a 15 kV con aumentos de 10,000x y 20,000x. (c) Espectro EDS correspondiente, donde se identifican los elementos presentes en la muestra.

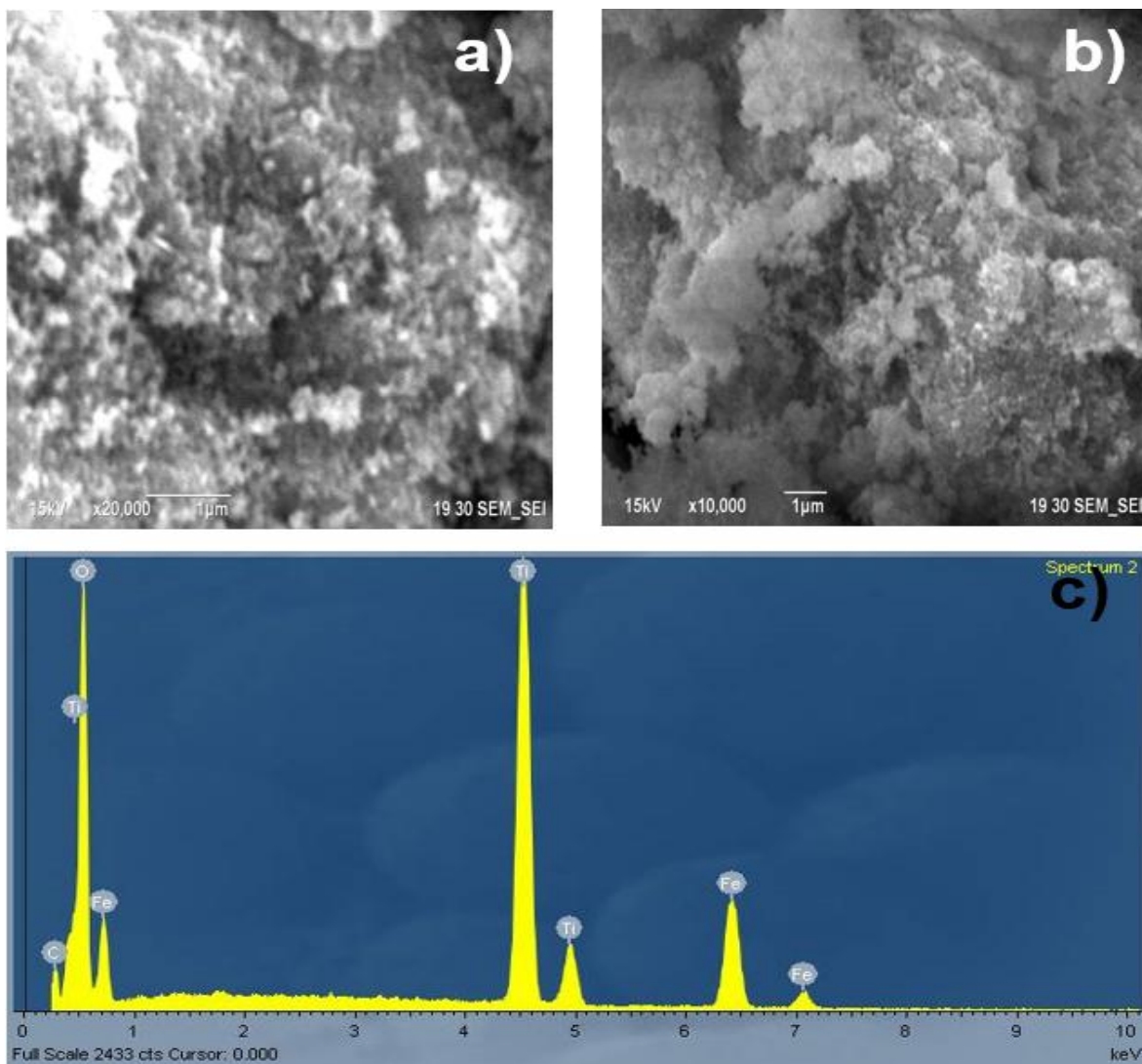


Figura 11. Micrografías SEM y espectro EDS del nanocompuesto $B\text{-TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. (a–b) Imágenes tomadas a 15 kV con aumentos de 10,000x y 20,000x. (c) Espectro EDS que confirma la presencia de los elementos característicos del nanocompuesto.

Tabla 1. Composición elemental determinada por EDS de las muestras de TiO_2 , $B\text{-TiO}_2$ y $B\text{-TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Elemento	TiO_2 (%peso)	TiO_2 (%atómico)	$B\text{-TiO}_2$ (%peso)	$B\text{-TiO}_2$ (% atómico)	$B\text{-TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (% peso)	$B\text{-TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (%atómico)
Ti k	59.95	33.33	59.66	33.12	35.68	19.54
O	40.05	66.67	39.98	66.46	42.96	70.43
Na k	–	–	0.36	0.42	–	–
Fe k	–	–	–	–	21.36	10.03
Total	100.00		100.00		100.00	

Las Figuras de la 12 a la 16 muestran las micrografías TEM correspondientes a las muestras de TiO_2 , $\text{B} - \text{TiO}_2$, y los nanocompuestos de $\text{B} - \text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ al 12.5, 25 y 50 % respectivamente. Todas las imágenes fueron tomadas a un voltaje de aceleración de 80 kV, con una escala de 100 nm, permitiendo observar la morfología y tamaños de algunas nanopartículas, las cuales fueron medidas utilizando el software ImageJ.

En la Figura 12 se muestra las micrografías para el TiO_2 , donde se observa una morfología predominantemente esférica con diferentes tamaños de partículas entre los 20-35 nm. las micrografías TEM de $\text{B} - \text{TiO}_2$ mostradas en la Figura 13 presentan tamaños de partícula que varía de 20- 35 nm, con una morfología y tamaño similar. En la Figura 14 se observa la micrografía TEM para el nanocompuesto $\text{B} - \text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ al 12.5 % que muestra una estructura heterogénea compuesta por dos tipos de partículas unas de mayor tamaño de 20-35nm atribuibles al $\text{B} - \text{TiO}_2$ y otras de menor tamaño de 8-12nm correspondiente a Fe_3O_4 manteniendo la morfología esférica. La Figura 15 corresponde a la micrografía del nanocompuesto $\text{B} - \text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 25 % muestra agregados de nanopartículas con tamaños similares a los vistos en las muestras con 12.5 % de Fe_3O_4 , por otra parte, se observa un aumento en la densidad de agregados de nanopartículas. Finalmente, en la figura 16 se muestra la micrografía TEM para $\text{B} - \text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ al 50%, se muestran nanopartículas de tamaños de partícula similares a los vistos en las muestras de nanocompuestos sintetizados anteriormente mencionados se observa la formación de más agregados en comparación con otras las muestras de nanocompuestos sintetizadas, que podría atribuirse al aumento de porcentaje de Fe_3O_4 .

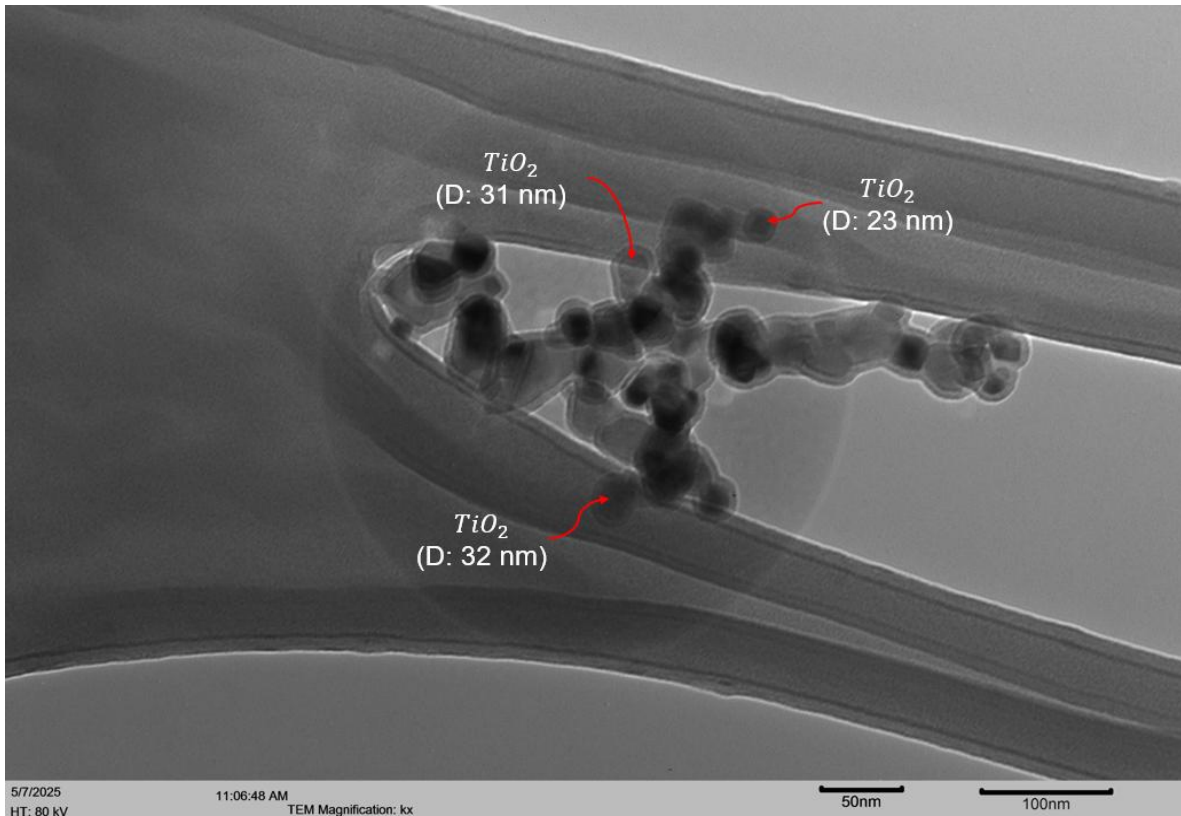


Figura 12. Micrografía TEM de las muestras de TiO_2 .

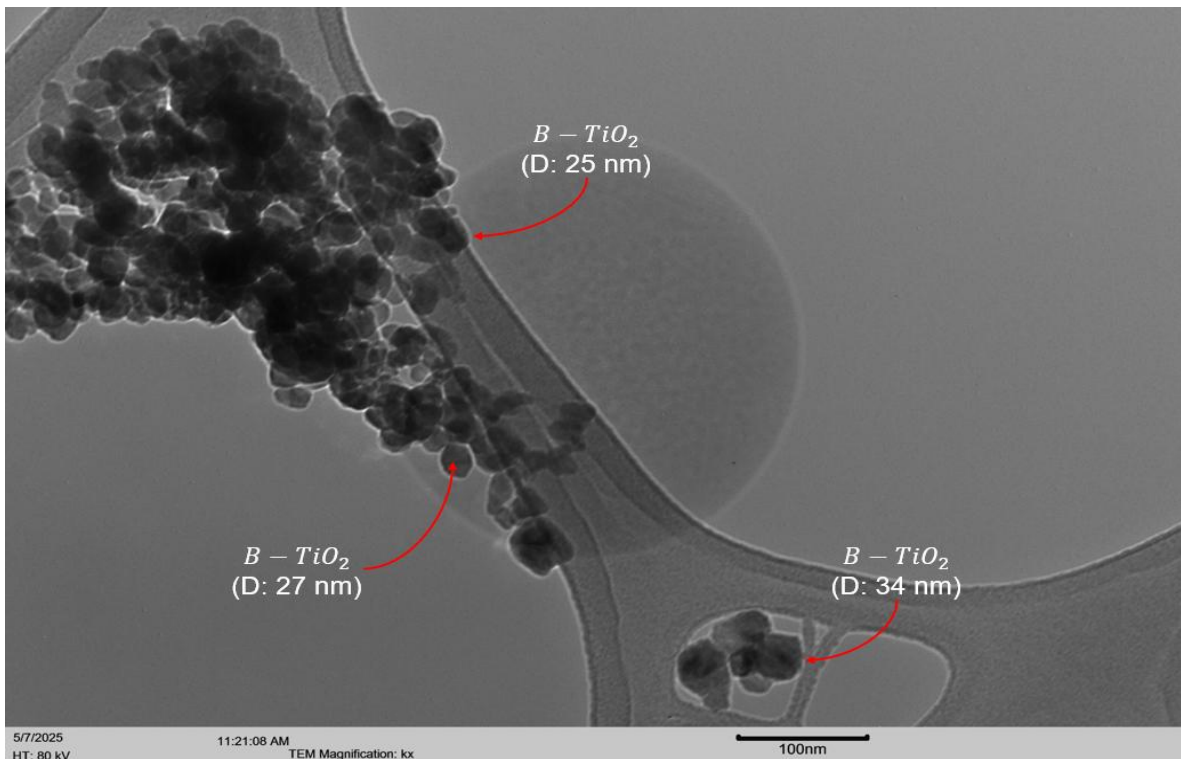


Figura 13. Micrografía TEM de las muestras de $B - \text{TiO}_2$.

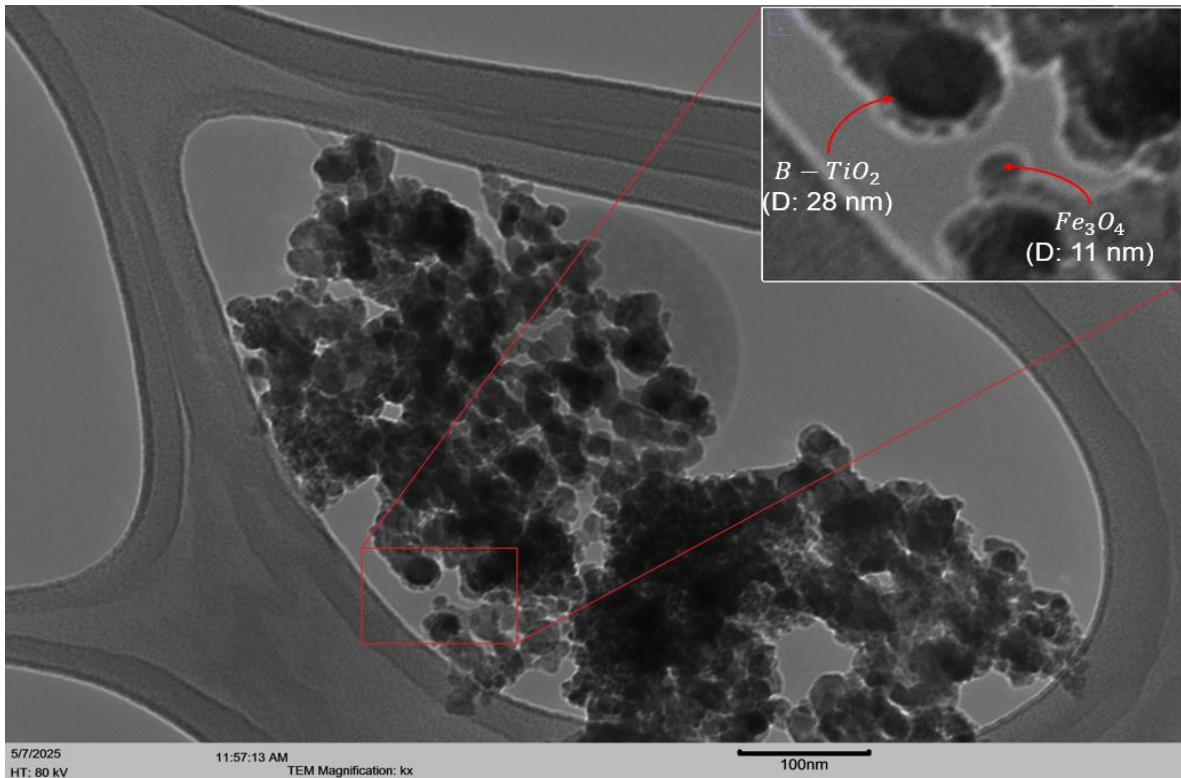


Figura 14. Micrografía TEM de las muestras $B - TiO_2/Fe_3O_4$ 12.5 %.

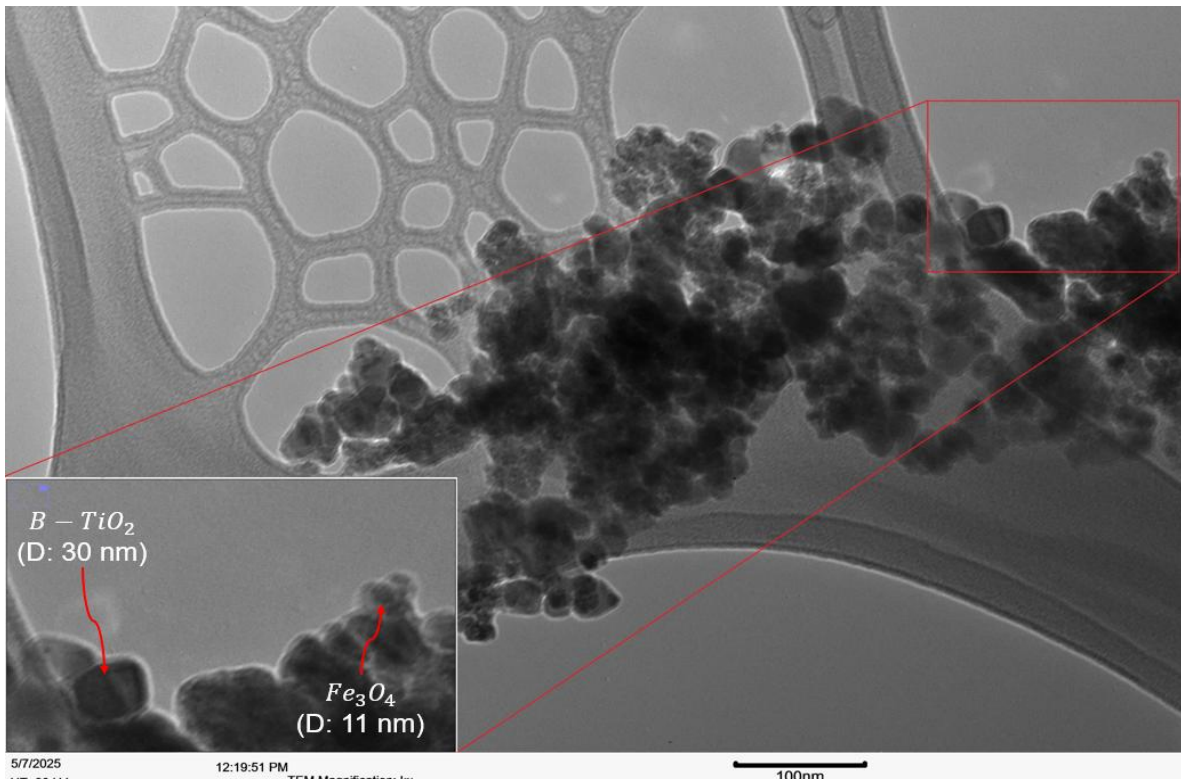


Figura 15. Micrografía TEM de las muestras $B - TiO_2/Fe_3O_4$ 25 %.

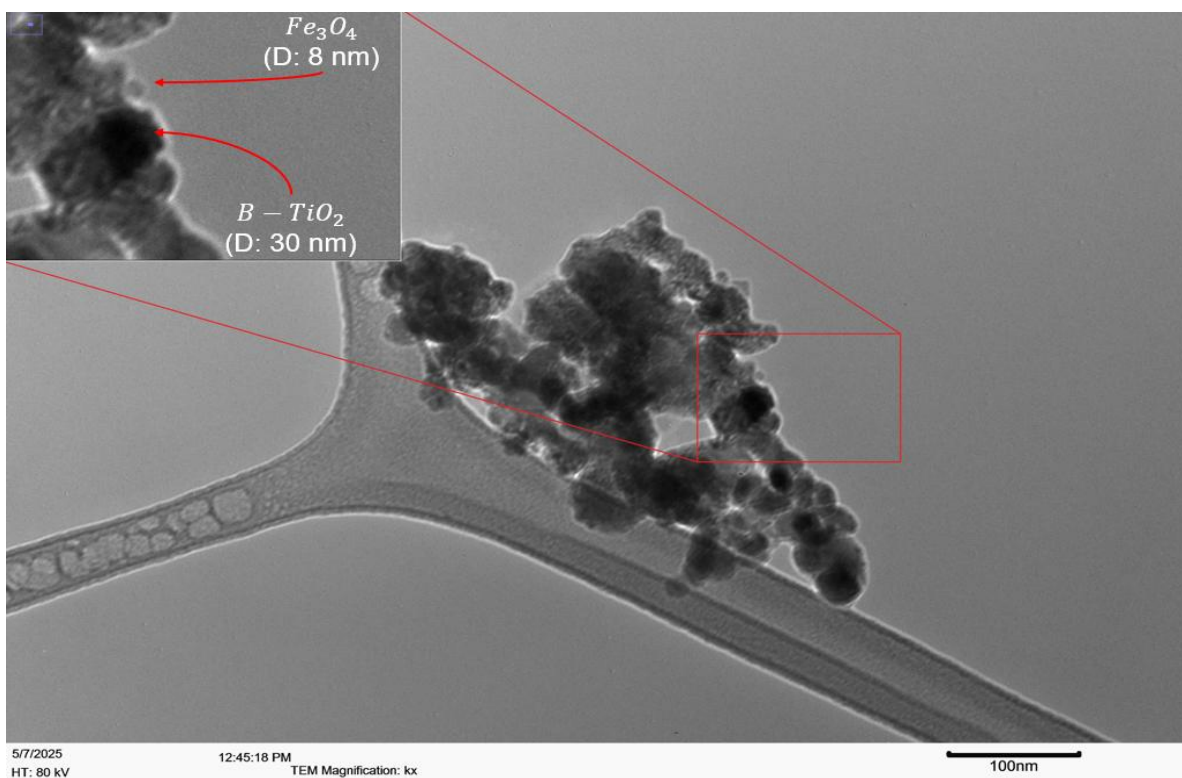


Figura 16. Micrografía TEM de las muestras B – TiO₂/Fe₃O₄ 50 %.

5.2 Propiedades estructurales

La evaluación de las propiedades estructurales de los nanocompuestos se llevó a cabo mediante la técnica de caracterización de difracción de rayos X. En la figura 17, se muestra los patrones de difracción correspondientes al TiO₂, B – TiO₂, y a los nanocompuestos de B – TiO₂/Fe₃O₄, con distintas proporciones de Fe₃O₄ correspondientes a 12.5%, 25% y 50%. Los picos característicos del TiO₂ fueron indexados utilizando las cartas JCPDS no. 21-127 para la fase anatasa y las cartas JCPDS no. 21-1276 para la fase rutilo. El pico característico más intenso observado a 25.49° correspondiente al plano (101), con lo que se confirma la presencia dominante de la fase anatasa tanto en las muestras de TiO₂ comercial, B – TiO₂ y los nanocompuestos, otros picos característicos de esta fase son los planos (004) y (200), observados en 37.71° y 48.21° respectivamente. Así mismo, se indexaron

picos adicionales menos intensos característicos de la fase rutilo correspondientes a los planos (110), (101), (211) y (220), esto indica la coexistencia de ambas fases en proporciones variables. En los nanocompuestos de B-TiO₂/Fe₃O₄, se observaron picos adicionales que fueron indexados con base en la carta JCPDS No. 00-019-0629, correspondiente a la magnetita (Fe₃O₄), estos picos se asignaron a los planos (220), (311) y (511), se puede observar como la intensidad de los picos correspondientes a estos planos aumento conforme aumento la proporción de Fe₃O₄ incorporada.

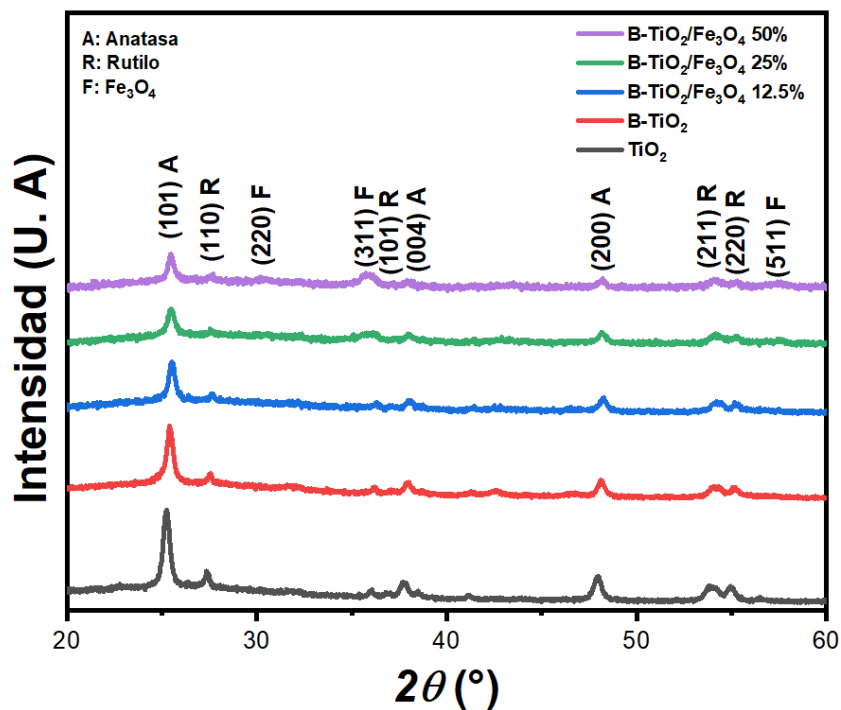


Figura 17. Patrones de DRX de las muestras de TiO₂, B-TiO₂ y nanocompuestos B-TiO₂/Fe₃O₄.

5.3 Evaluación de la composición elemental y estados de oxidación.

La composición elemental superficial y los estados de oxidación de los materiales sintetizados fueron evaluados mediante espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS). En la Figura 18 se presentan los espectros de XPS de las muestras de TiO_2 , B – TiO_2 y de los nanocompuestos de B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. En todos los espectros se identifican señales correspondientes a los picos correspondientes a O 1s, Ti 2p y C 1s este último corresponde a carbono adventicio proveniente de contaminación superficial en la muestra, los picos observados se encuentran alrededor de los 531 eV, 461 eV y 285 eV respectivamente. En los nanocompuestos de B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, aparece un pico adicional característico de Fe 2p que se encuentra en los 708-730 eV, lo que confirma la presencia de la magnetita en las muestras. En la muestra de B – TiO_2 , así como para los nanocompuestos de B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con respecto a la muestra de TiO_2 , se observa un aumento en la intensidad de las se señales para los picos correspondientes de O1s y Ti2p, lo cual podría estar relacionado con los cambios en la composición superficial.

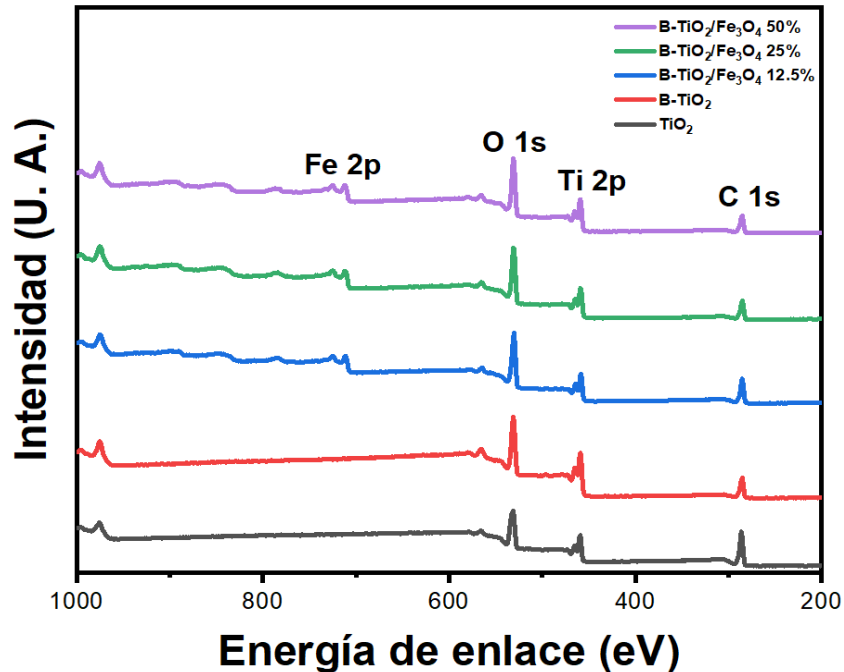


Figura 18. Espectros de XPS de TiO_2 , $B-TiO_2$ y nanocompuestos $B-TiO_2/Fe_3O_4$ con diferentes contenidos de Fe_3O_4 sintetizados.

La Figura 19 presenta los espectros de alta resolución de XPS correspondientes a las regiones Ti 2p, O 1s y Fe 2p para las muestras de TiO_2 , $B-TiO_2$ y el nanocompuesto $B-TiO_2/Fe_3O_4$ al 50 %. En la región Ti 2p se muestran dos picos característicos del estado de oxidación Ti^{4+} , los cuales se encuentran localizados en 463 eV y 458 eV, para la muestra de TiO_2 , mientras que para la muestra de $B-TiO_2$ se identifican dos señales adicionales a menor energía, en 462 eV y 456 eV, las cuales están asociadas a especies de Ti^{3+} , que esta relacionadas con la formación de TiO_2 negro (19 a)). En la figura 19 b) se presenta el espectro de alta resolución para la región O 1s. En el TiO_2 se identifican dos picos correspondientes a grupos hidroxilo (OH^-) o agua absorbida localizado en 532 eV y oxígeno enlazado a titanio ($O-Ti$) en 529 eV, en tanto que para el espectro del $B-TiO_2$ se observa una señal adicional en 531 eV, atribuida a una vacancia de oxígeno (O_v). En cuanto a la región Fe 2p del nanocompuesto de $B-TiO_2/Fe_3O_4$ al 50% mostrada en la figura 19 c), se observan dos pares de picos correspondiente a Fe^{3+} (aproximadamente en 726 eV y 713 eV) y Fe^{2+} (723 eV y 710 eV), acompañados de satélites característicos entre 730 eV y 718 eV. Esta combinación de estados de

oxidación es típica de la magnetita (Fe_3O_4), que contiene tanto Fe^{2+} y Fe^{3+} , lo que confirma su presencia en el nanocompuesto.

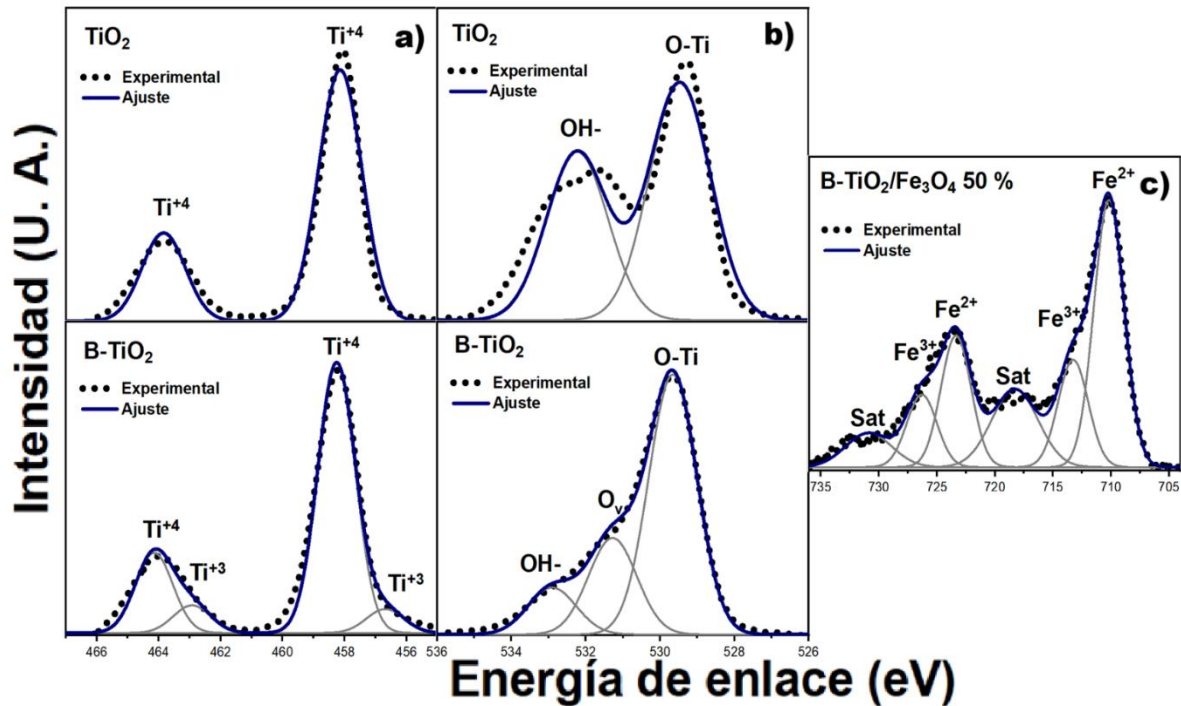


Figura 19. Espectros XPS de alta resolución: regiones a) Ti 2p, b) O 1s para TiO_2 y c) región Fe 2p del nanocompuesto $B-TiO_2/Fe_3O_4$ 50%.

5.4 Propiedades ópticas y estudio de banda de energía prohibida

La espectroscopia UV-Visible proporcionan información sobre la capacidad de absorción de luz y permitiendo estimar el ancho de la banda de energía prohibida. En la figura 20 se presentan los espectros de absorción UV-Vis y los valores de banda de energía prohibida. Para la estimación de los valores de banda de energía prohibida, se utilizó la ecuación propuesta por Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n}$$

Donde ν es la frecuencia de la radiación incidente, h la constante de plack, α es el coeficiente de absorción, E_g es la energía de la banda prohibida, A la constante de proporcionalidad y n es la constante de Tauc que depende del tipo de transición electrónica [68]. En este caso, se consideró una transición indirecta permitida, característica del TiO_2 en fase anatasa, por lo que se empleo $n = 2$. Para determinar E_g , se graficó $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ y se extrapolo la proporción lineal de la curva hasta cortar el eje de energía, obteniendo así el valor de la banda prohibida

En la figura 20 a) se observan los espectros de absorbancia en el rango de los 200 a 800 nm para para las muestras de TiO_2 , B – TiO_2 y los nanocompuestos B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ al 12.5%, 25% y 50 %. El TiO_2 presenta una absorción en la región Ultravioleta únicamente, alrededor de los 380-400 nm. En contraste las muestras B – TiO_2 y los nanocompuestos de B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, muestra absorbancia en el rango visible desde los 400 nm a los 800 nm. Lo que evidencia una mejora en la absorción de la luz visible. En la figura 20 b) se presentan las gráficas de Tauc obtenidas para cada una de las muestras, a partir de las cuales se determinó la energía e la banda prohibida. Los valores estimados de E_g fueron 3.27 eV para el TiO_2 , como lo indica la literatura para oxido de titanio en fase anatasa, para B – TiO_2 de 2.91 eV, esta disminución se atribuye al autodopaje con Ti^{+3} generado en la muestra de B – TiO_2 . Para los nanocompuestos de B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con 12.5 %, 25 % y 50 % de Fe_3O_4 los valores estimados fueron 2.55 eV, 2.39 eV y 2.23 eV respectivamente.

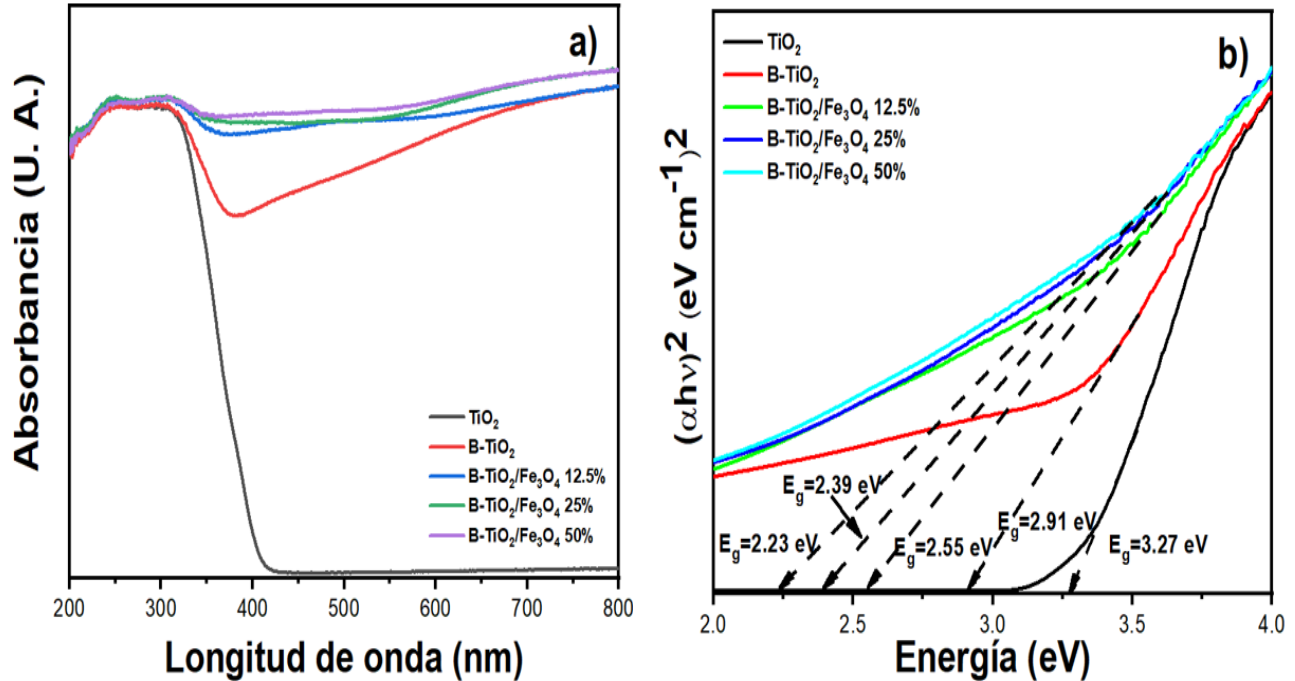


Figura 20. a) Espectros de absorbancia UV-Vis de TiO₂, B-TiO₂ y nanocompuestos B-TiO₂/Fe₃O₄ (12.5 %, 25 %, 50 %) sintetizados. b) Curvas obtenidas utilizando el método propuesto por Tauc.

5.5 Evaluación de las propiedades fotocatalíticas

La actividad catalítica de las muestras sintetizadas se evaluó mediante la fotodegradación de tetraciclina bajo luz visible, utilizando lámparas de 420 nm durante un periodo de exposición de 120 minutos, con agitación y flujo de aire constante.

En la figura 21 se muestran los espectros de absorción UV-Vis correspondientes a los ensayos de fotodegradación de tetraciclina bajo luz visible. Los espectros a)-e) corresponden a los ensayos sin la adición de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para los fotocatalizadores de TiO₂, B – TiO₂, y los nanocompuestos B – TiO₂/Fe₃O₄ al 12.5 %, 25 % y 50 %, mientras que los espectrogramas de la f)-h) corresponden a los ensayos con H₂O₂, promoviendo una reacción tipo Fenton en los nanocompuestos

de 12.5 %, 25 % y 50 % respectivamente. Todos los espectros fueron normalizados para permitir una comparación directa de la evaluación relativa de la absorbancia a lo largo del tiempo. Cabe mencionar que el pico característico de absorción de la tetraciclina según la literatura se localiza alrededor de los 357 nm, por lo que la disminución de intensidad en esta región se asocia directamente con su degradación.

En la figura 21 a) se observa la fotodegradación de la tetraciclina utilizando el fotocatalizador de TiO_2 , donde es apreciable una disminución progresiva en la intensidad a lo largo del tiempo, lo cual indica una degradación efectiva del fármaco. La mayor reducción del fármaco ocurre en los primeros 60 minutos, indicando una cinética inicial rápida, seguida de una etapa más lenta. Aunque en el TiO_2 no suele ser fotoactivo bajo luz visible debido a su banda prohibida de 3.2 eV, lo que equivale a una longitud de onda de alrededor de 387 nm, según la ecuación básica de la energía de un fotón: $E = \frac{hc}{\lambda}$, sin embargo, la fuente de luz utilizada es lo suficientemente energética para inducir esta actividad. En la Figura 21 se observa que todos los sistemas fotocatalíticos presentan una rápida disminución de la intensidad durante los primeros 15 minutos de exposición a la luz visible, lo que indica una fotodegradación inicial acelerada de la tetraciclina. En el caso del B- TiO_2 (Figura 21 b)), la intensidad se estabiliza posteriormente, reflejando una disminución en la velocidad de reacción conforme baja la concentración del contaminante. Los nanocompuestos B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ al 12.5 %, 25 % y 50 % (Figuras 21c-e) muestran comportamientos similares, aunque con variaciones en la intensidad residual: el sistema con 50 % presenta una mayor intensidad que los de menor concentración, lo que sugiere una menor eficiencia relativa en etapas avanzadas de la degradación.

Al incorporar H_2O_2 (Figuras 21f-h), se mantiene la rápida disminución inicial, pero se observa una degradación más sostenida a lo largo del tiempo, especialmente evidente entre los 105 y 120 minutos. En estos casos, el sistema al 25 % mantiene la mayor intensidad de picos, seguido por el de 50 % y el de 12.5 %, indicando diferencias en la eficiencia según la proporción de Fe_3O_4 .

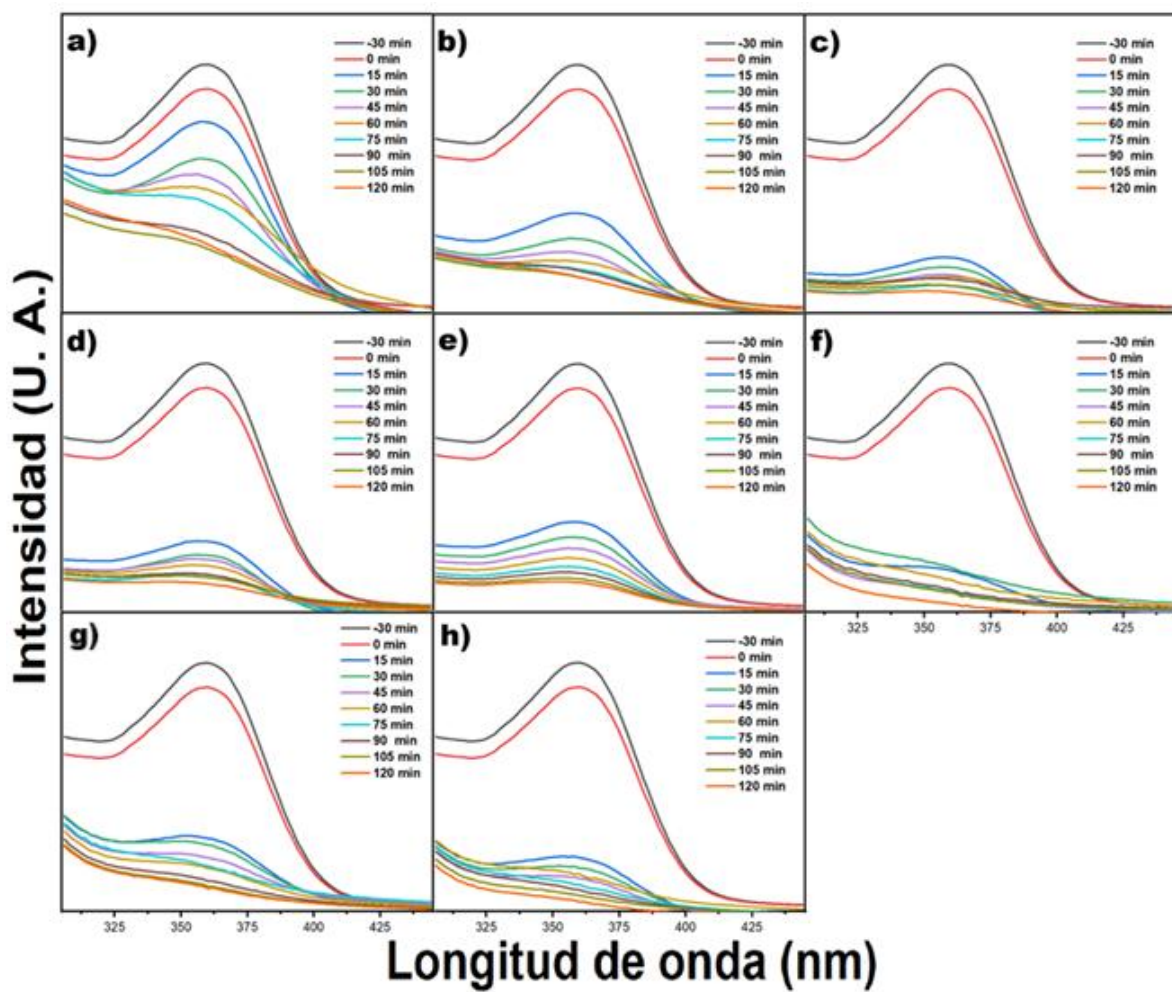


Figura 21. Espectros de absorción UV-Vis de tetraciclina durante su fotodegradación bajo luz visible, catalizada por: a) TiO_2 , b) B-TiO_2 , y nanocompuestos $\text{B-TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con proporciones de Fe_3O_4 de c) 12.5 %, d) 25 % y e) 50 %, sin H_2O_2 ; f)–h) mismas condiciones utilizando H_2O_2 .

5.6 Cinética química de degradación

En la Figura 22a se presentan las curvas de fotodegradación de tetraciclina bajo luz visible sin adición de H_2O_2 , utilizando TiO_2 P25, B- TiO_2 y nanocompuestos B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con 12.5 %, 25 % y 50 % de Fe_3O_4 . Las curvas muestran la relación C/C_0 en función del tiempo, donde C es la concentración en el tiempo t y C_0 la concentración inicial tras el equilibrio de adsorción.

Durante los primeros 15 minutos, B- TiO_2 y sus nanocompuestos presentan una disminución más pronunciada de C/C_0 que TiO_2 P25. En este intervalo, TiO_2 logra una degradación del 16 % ($C/C_0 = 0.75$), mientras que B- TiO_2 alcanza un 56 % ($C/C_0 = 0.39$). Los nanocompuestos muestran incluso mayor eficiencia: 71 % para 12.5 % ($C/C_0 = 0.29$) y 25 % ($C/C_0 = 0.27$), y 65 % para 50 % ($C/C_0 = 0.35$). Esta mayor actividad inicial se atribuye a la mejor absorción en el visible y a una separación más efectiva de cargas fotoinducidas.

Tras 120 minutos de irradiación, todos los materiales modificados superan al TiO_2 P25, que alcanza una degradación del 83 % ($C/C_0 = 0.17$). B- TiO_2 llega al 84 % ($C/C_0 = 0.14$), y los nanocompuestos alcanzan entre 89 % y 91 %, siendo el de 12.5 % el más eficiente ($C/C_0 = 0.09$). Esto indica que los materiales compuestos no solo degradan más, sino que lo hacen más rápidamente.

En la Figura 22b, al incorporar H_2O_2 , se observa una mejora significativa en la eficiencia de los nanocompuestos gracias a la generación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) por el mecanismo Foto-Fenton, catalizado por los centros $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en la Fe_3O_4 . En los primeros 15 minutos, la degradación alcanza 76 % ($C/C_0 = 0.21$) para 12.5 %, 77 % ($C/C_0 = 0.20$) para 25 %, y 82 % ($C/C_0 = 0.16$) para 50 %, superando claramente a los sistemas sin H_2O_2 .

A los 120 minutos, los nanocompuestos alcanzan degradaciones del 93 % (12.5 %, $C/C_0 = 0.07$), 97 % (25 %, $C/C_0 = 0.03$) y 98 % (50 %, $C/C_0 = 0.02$). Esto confirma que el aumento del contenido de Fe_3O_4 favorece el proceso Foto-Fenton, acelerando la remoción del contaminante.

En conjunto, las Figuras 22a y 22b demuestran que tanto la modificación del TiO_2 a B- TiO_2 como la incorporación de Fe_3O_4 mejoran significativamente la actividad fotocatalítica bajo luz visible. Aunque sin H_2O_2 ya se supera al TiO_2 P25, la adición del oxidante permite alcanzar degradaciones casi completas en menor tiempo, consolidando la eficiencia del sistema Foto-Fenton basado en nanocompuestos B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

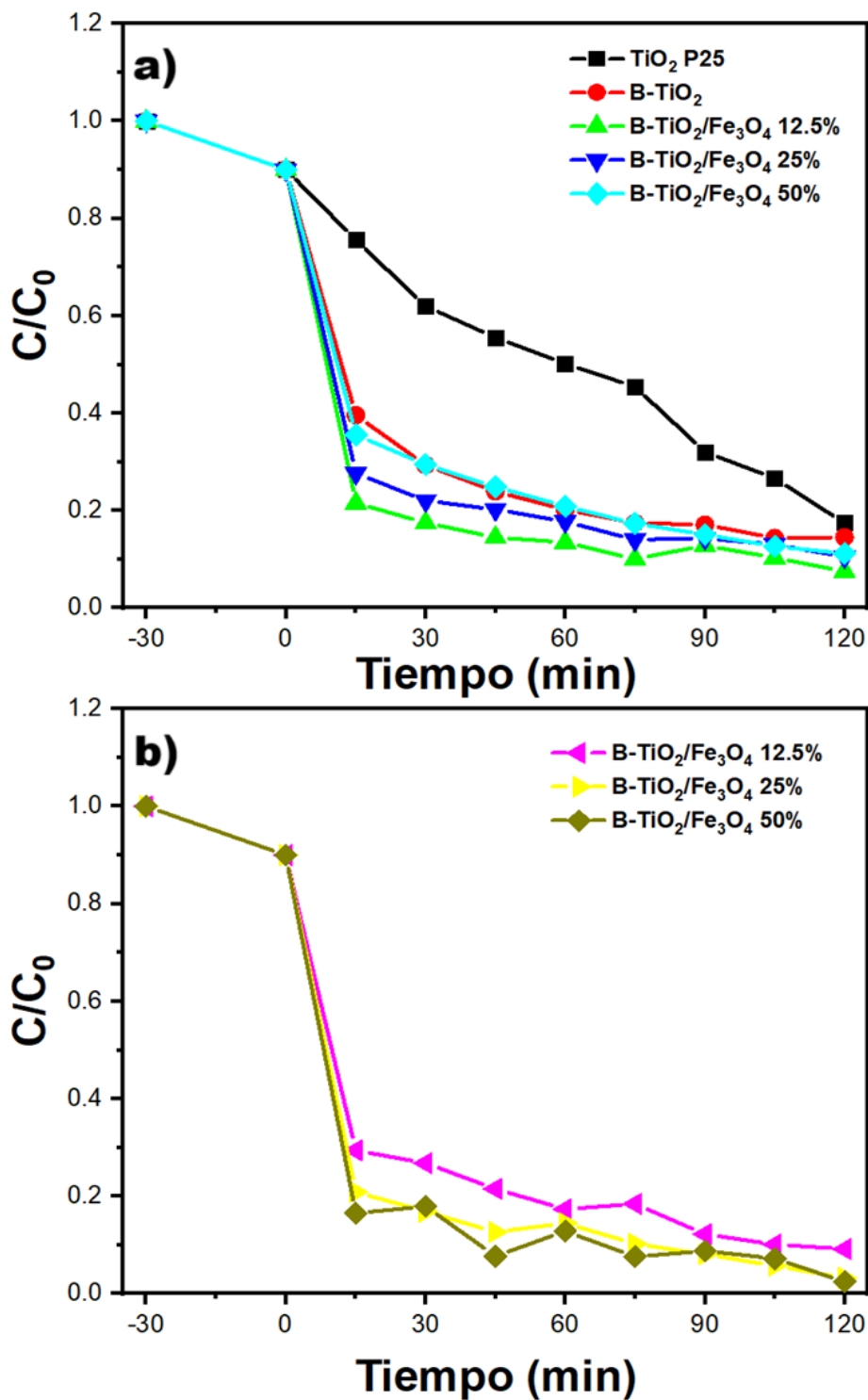


Figura 22. Curvas de degradación de tetraciclina expresadas como C/C_0 en función del tiempo: a) Fotocatálisis bajo luz visible sin H_2O_2 para TiO_2 P25, B- TiO_2 y nanocompuestos de B- TiO_2/Fe_3O_4 ; b) Fotocatálisis asistida con H_2O_2 , favoreciendo la reacción Foto-Fenton para los nanocompuestos de B- TiO_2/Fe_3O_4 sintetizados.

La Figura 23 muestra el ajuste cinético de la degradación de tetraciclina, modelada como una reacción de primer orden mediante la relación $-\ln(C/C_0)$ en función del tiempo. Este enfoque permite calcular la constante de velocidad (k) para cada sistema fotocatalítico, cuyos valores se resumen en la Tabla 2.

El sistema con TiO_2 presenta la menor constante de velocidad ($k = 0.01246 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.95405$), con una degradación final del 82.6 %. Al modificar TiO_2 para obtener B- TiO_2 , se observa una ligera mejora ($k = 0.01303 \text{ min}^{-1}$, 85.5 % de degradación), lo que respalda que la reducción de la banda prohibida favorece la actividad fotocatalítica bajo luz visible.

Los nanocompuestos B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sin H_2O_2 muestran una eficiencia superior: el sistema con 12.5 % de Fe_3O_4 alcanza un 90.9 % de degradación ($k = 0.01536 \text{ min}^{-1}$), mientras que los de 25 % y 50 % logran 89.5 % ($k = 0.01341 \text{ min}^{-1}$) y 88.8 % ($k = 0.01461 \text{ min}^{-1}$), respectivamente. Estos resultados indican que la incorporación de Fe_3O_4 mejora la separación de cargas fotoinducidas y, por ende, la eficiencia catalítica, aunque el aumento en el contenido de Fe_3O_4 no implica una mejora proporcional.

Al añadir H_2O_2 , se activa el mecanismo Foto-Fenton, lo que incrementa significativamente tanto la constante de velocidad como la eficiencia de degradación. El sistema B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 25 % + H_2O_2 alcanza un 96.8 % de degradación ($k = 0.02095 \text{ min}^{-1}$), y el de 50 % + H_2O_2 llega al 97.5 % ($k = 0.02029 \text{ min}^{-1}$). Estos resultados, también presentados en la Tabla 2, evidencian una fuerte sinergia entre la fotocatálisis y la acción oxidante de los radicales hidroxilos generados por H_2O_2 , catalizados por los centros de hierro en Fe_3O_4 .

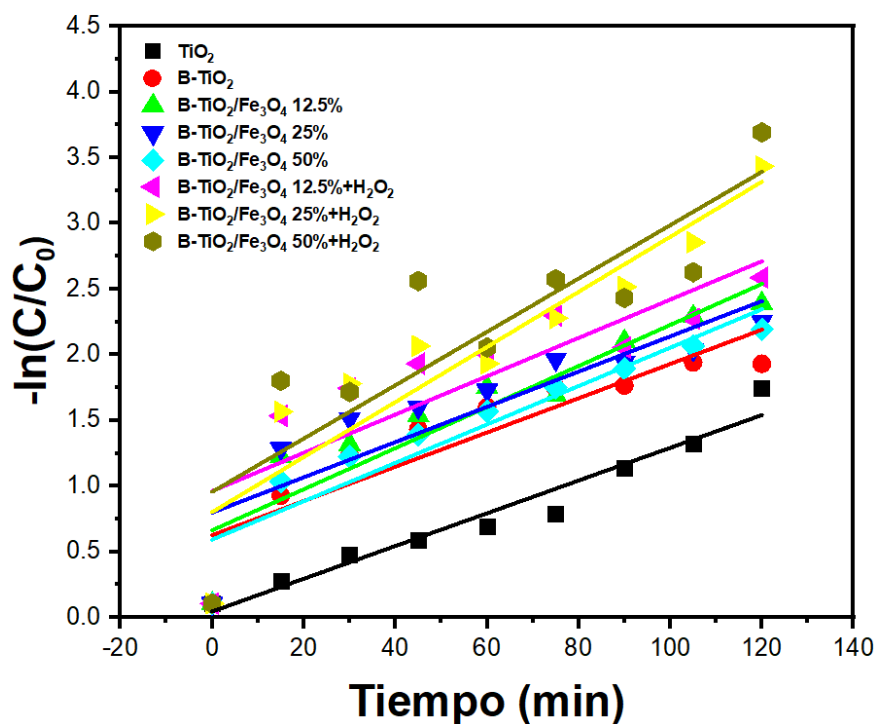


Figura 23. Ajuste cinético de primer orden para la degradación de tetraciclina bajo irradiación con luz visible, utilizando TiO_2 P25, B- TiO_2 y nanocompuestos B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, con y sin adición de H_2O_2 .

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos del modelo de primer orden para la degradación de tetraciclina catalizada por los materiales obtenidos con luz visible.

Muestras	% Degradación	k (min^{-1})	R ²
TiO_2 P25	82.6	0.01246	0.95405
B- TiO_2	85.5	0.01303	0.82006
B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 12.5%	90.9	0.01563	0.8576
B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 25%	89.5	0.01341	0.75337
B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 50%	88.8	0.01461	0.88233
B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 12.5%+ H_2O_2	92.5	0.01458	0.69238
B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ %+ H_2O_2	96.8	0.02095	0.85518
B- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 50%+ H_2O_2	97.5	0.02029	0.7389

Capítulo 6. Conclusiones

Se llevo a cabo la síntesis de los catalizadores de óxido de titanio negro, mediante un tratamiento reductor en presencia de borohidruro de sodio, así como los nanocompuestos de B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con diferentes proporciones de magnetita de 12.5 % 25 % y 50 %, mediante el método de coprecipitación controlada. El análisis morfológico por SEM demostró una estructura más densa y compacta tras el proceso de reducción para la muestra de B- TiO_2 y una mayor rugosidad superficial con la incorporación de la Fe_3O_4 . El análisis TEM confirmo la presencia de nanopartículas de 25-35 nm (B – TiO_2) y de 8-12 nm (Fe_3O_4).

La incorporación de Fe_3O_4 fue corroborada median EDS con un contenido de hierro del 21.36% en peso para el nanocompuesto B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 25 %. se identificación mediante XDR los planos (220), (311) y (511). Mediante XPS la presencia de picos de Fe 2p correspondiente a Fe^{2+} y Fe^{3+} , presentes en la estructura de la magnetita. Además, XPS también evidencio los defectos estructurales como vacancias de oxígeno y especies Ti^{3+} , derivados del oscurecimiento del TiO_2 , las cuales favorecen la separación de cargas y extiende la absorción al rango visible.

Los estudios por espectroscopia UV-Vis mostraron una disminución progresiva en la banda de energía prohibida del material de 3.27 eV (TiO_2) hasta 2.23 eV para el nanocompuesto B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ al 50 %, mejorando la captación de la luz visible. Esta mejora se reflejó en la actividad fotocatalítica, donde TiO_2 alcanzo una degradación de 82.6 %, mientras que el B – TiO_2 logro 85.5 %, y los nanocompuestos B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ en proporciones de 12.5 %, 25 % y 50 % alcanzaron 90.9 %, 89.5 % y 88.8 % respectivamente sin presencia de H_2O_2 , por otra parte la adición de una pequeña proporción de H_2O_2 aumento significativamente la eficiencia para los nanocompuestos B – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ en proporciones de 12.5 %, 25 % y 50 % logrando una degradación del fármaco de 92.5%, 96.8 % , 97.5 % respectivamente, atribuidas a la reacción Fenton.

Referencias

- [1] M. A. Haque *et al.*, "Sustainable management and valorization of antibiotic waste," *Chemical Engineering Journal*, vol. 498, p. 155372, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.155372.
- [2] E. Y. Klein *et al.*, "Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, no. 15, Apr. 2018, doi: 10.1073/pnas.1717295115.
- [3] Q. Zheng, R. Zhang, Y. Wang, X. Pan, J. Tang, and G. Zhang, "Occurrence and distribution of antibiotics in the Beibu Gulf, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities," *Mar Environ Res*, vol. 78, pp. 26–33, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.marenvres.2012.03.007.
- [4] F. Ahmad, D. Zhu, and J. Sun, "Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives," *Environ Sci Eur*, vol. 33, no. 1, p. 64, Dec. 2021, doi: 10.1186/s12302-021-00505-y.
- [5] P. Mahamallik, S. Saha, and A. Pal, "Tetracycline degradation in aquatic environment by highly porous MnO₂ nanosheet assembly," *Chemical Engineering Journal*, vol. 276, pp. 155–165, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.04.064.
- [6] K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, and V. Mersch-Sundermann, "Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test," *Chemosphere*, vol. 40, no. 7, pp. 701–710, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0045-6535(99)00439-7.
- [7] T. Saitoh, K. Shibata, K. Fujimori, and Y. Ohtani, "Rapid removal of tetracycline antibiotics from water by coagulation-flotation of sodium dodecyl sulfate and poly(allylamine hydrochloride) in the presence of Al(III) ions," *Sep Purif Technol*, vol. 187, pp. 76–83, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.06.036.
- [8] D. Zhang *et al.*, "Water Scarcity and Sustainability in an Emerging Economy: A Management Perspective for Future," *Sustainability*, vol. 13, no. 1, p. 144, Dec. 2020, doi: 10.3390/su13010144.
- [9] A. Alenezi and Y. Alabaiadly, "Emerging technologies in water desalination: A review and future outlook," *Energy Nexus*, vol. 17, p. 100373, Mar. 2025, doi: 10.1016/J.NEXUS.2025.100373.
- [10] W. Yang, M. Shi, T. Zhao, Z. Xu, and W. Chu, "Unseen streams tracing emerging contaminants from stormwater to surface water: A brief review," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 155, pp. 96–110, Sep. 2025, doi: 10.1016/j.jes.2024.11.017.
- [11] D. H. Kumar Reddy and S. M. Lee, "Water Pollution and Treatment Technologies," *J Environ Anal Toxicol*, vol. 02, no. 05, 2012, doi: 10.4172/2161-0525.1000e103.

- [12] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C. U. Pittman, and D. Mohan, "Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods," *Chem Rev*, vol. 119, no. 6, pp. 3510–3673, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00299.
- [13] S. Li, J. Jiang, S.-H. Ho, S. Zhang, W. Zeng, and F. Li, "Sustainable conversion of antibiotic wastewater using microbial fuel cells: Energy harvesting and resistance mechanism analysis," *Chemosphere*, vol. 313, p. 137584, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137584.
- [14] X. Xia *et al.*, "Metagenomic assembly insight into the antibiotic resistance genes and antibiotic resistant bacteria in packaged drinking water system," *J Environ Chem Eng*, vol. 13, no. 2, p. 115381, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.jece.2025.115381.
- [15] I. Nassri, S. khattabi rifi, F. Sayerh, and S. Souabi, "Occurrence, pollution sources, and mitigation prospects of Antibiotics, anti-inflammatories, and endocrine disruptors in the aquatic environment," *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 20, p. 100878, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.enmm.2023.100878.
- [16] F. Liu and A. G. Myers, "Development of a platform for the discovery and practical synthesis of new tetracycline antibiotics," *Curr Opin Chem Biol*, vol. 32, pp. 48–57, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.cbpa.2016.03.011.
- [17] D. Cheng *et al.*, "A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches," *J Hazard Mater*, vol. 387, p. 121682, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121682.
- [18] M. L. Nelson and M. Y. Ismail, "The Antibiotic and Nonantibiotic Tetracyclines," in *Comprehensive Medicinal Chemistry II*, Elsevier, 2007, pp. 597–628. doi: 10.1016/B0-08-045044-X/00221-2.
- [19] P. Chaturvedi *et al.*, "Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants," *Environ Res*, vol. 194, p. 110664, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.envres.2020.110664.
- [20] R. Daghrir and P. Drogui, "Tetracycline antibiotics in the environment: a review," *Environ Chem Lett*, vol. 11, no. 3, pp. 209–227, Sep. 2013, doi: 10.1007/s10311-013-0404-8.
- [21] T. Christian, R. J. Schneider, H. A. Färber, D. Skutlarek, M. T. Meyer, and H. E. Goldbach, "Determination of Antibiotic Residues in Manure, Soil, and Surface Waters," *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, vol. 31, no. 1, pp. 36–44, Jul. 2003, doi: 10.1002/aheh.200390014.
- [22] R. Singh, A. P. Singh, S. Kumar, B. S. Giri, and K.-H. Kim, "Antibiotic resistance in major rivers in the world: A systematic review on occurrence, emergence, and management strategies," *J Clean Prod*, vol. 234, pp. 1484–1505, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.243.
- [23] J. Davies and D. Davies, "Origins and Evolution of Antibiotic Resistance," *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, vol. 74, no. 3, pp. 417–433, Sep. 2010, doi: 10.1128/MMBR.00016-10.

- [24] M. E. Simonsen, "Heterogeneous Photocatalysis," in *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*, Elsevier, 2014, pp. 135–170. doi: 10.1016/B978-0-444-53178-0.00004-3.
- [25] V. Loddo, M. Bellardita, G. Camera-Roda, F. Parrino, and L. Palmisano, "Heterogeneous Photocatalysis," in *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier, 2018, pp. 1–43. doi: 10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3.
- [26] L. Zhang, P. Kuang, and J. Yu, "Introductory chapter: Fundamentals of photocatalysis and electrocatalysis," in *Graphene Oxide-Metal Oxide and other Graphene Oxide-Based Composites in Photocatalysis and Electrocatalysis*, Elsevier, 2022, pp. 1–30. doi: 10.1016/B978-0-12-824526-2.00001-5.
- [27] C. B. Mendive and D. W. Bahnemann, "Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2011, pp. 1–5. doi: 10.1016/B978-0-08-043152-9.02273-9.
- [28] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Photocatalysis," in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, 2018, pp. 135–175. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.
- [29] U. Kumar *et al.*, "Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles," *J Mater Sci Technol*, vol. 131, pp. 122–166, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2022.05.020.
- [30] M. B. Tahir, T. Iqbal, M. Rafique, M. S. Rafique, T. Nawaz, and M. Sagir, "Nanomaterials for photocatalysis," in *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, Elsevier, 2020, pp. 65–76. doi: 10.1016/B978-0-12-821192-2.00005-X.
- [31] M. B. Tahir, T. Iqbal, M. Rafique, M. S. Rafique, T. Nawaz, and M. Sagir, "Nanomaterials for photocatalysis," in *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, Elsevier, 2020, pp. 65–76. doi: 10.1016/B978-0-12-821192-2.00005-X.
- [32] O. B. de Macedo, A. L. M. de Oliveira, and I. M. G. dos Santos, "Zinc tungstate: a review on its application as heterogeneous photocatalyst," *Cerâmica*, vol. 68, no. 387, pp. 294–315, Sep. 2022, doi: 10.1590/0366-69132022683873265.
- [33] M. R. Roussel, "A review of basic concepts in chemical kinetics," in *Foundations of Chemical Kinetics*, IOP Publishing, 2023, pp. 1-1-1–9. doi: 10.1088/978-0-7503-5321-2ch1.
- [34] James E. House, *Principles of Chemical Kinetics*, 2nd ed. Burlington, MA, USA: Academic Press (Elsevier), 2007.
- [35] L. Arnaut, "Reaction rate laws," in *Chemical Kinetics*, Elsevier, 2021, pp. 17–35. doi: 10.1016/B978-0-444-64039-0.00010-8.
- [36] C. Vallance, *An Introduction to Chemical Kinetics*. Morgan & Claypool Publishers, 2017. doi: 10.1088/978-1-6817-4664-7.
- [37] L. Arnaut, "Reaction order and rate constants," in *Chemical Kinetics*, Elsevier, 2021, pp. 93–138. doi: 10.1016/B978-0-444-64039-0.00014-5.

- [38] HE Avery, *Cinética química básica y Mecanismos de reacción* . 1982.
- [39] R. , Chang and K. A. Goldsby, *Química* , 12a ed. 2017.
- [40] R. Bhadouria *et al.*, “Nanocatalyst types and their potential impacts in agroecosystems: An overview,” in *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants*, Elsevier, 2020, pp. 323–344. doi: 10.1016/B978-0-12-818598-8.00016-X.
- [41] S. B. Somwanshi, S. B. Somvanshi, and P. B. Kharat, “Nanocatalyst: A Brief Review on Synthesis to Applications,” *J Phys Conf Ser*, vol. 1644, no. 1, p. 012046, Oct. 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1644/1/012046.
- [42] C. M. Miyazaki and A. Riul, “Low-Dimensional Systems: Nanoparticles,” in *Nanostructures*, Elsevier, 2017, pp. 125–146. doi: 10.1016/B978-0-323-49782-4.00005-X.
- [43] M. A. Asare, F. M. de Souza, V. D. Suthar, and R. K. Gupta, “Nanocomposite-based flame-retardant polyurethane foams,” in *Smart Polymer Nanocomposites*, Elsevier, 2023, pp. 543–569. doi: 10.1016/B978-0-323-91611-0.00005-0.
- [44] R. Mutsak Ahmed and I. Hasan, “A review on properties and applications of TiO₂ and associated nanocomposite materials,” *Mater Today Proc*, vol. 81, pp. 1073–1078, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2021.04.381.
- [45] U. G. Akpan and B. H. Hameed, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review,” *J Hazard Mater*, vol. 170, no. 2–3, pp. 520–529, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039.
- [46] M. H. Samat, A. M. M. Ali, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, and M. Z. A. Yahya, “Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO₂,” *Results Phys*, vol. 6, pp. 891–896, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.RINP.2016.11.006.
- [47] L. Andronic, M. Lelis, A. Enesca, and S. Karazhanov, “Photocatalytic activity of defective black-titanium oxide photocatalysts towards pesticide degradation under UV/VIS irradiation,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 32, p. 102123, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.surfin.2022.102123.
- [48] L. Andronic, M. Lelis, A. Enesca, and S. Karazhanov, “Photocatalytic activity of defective black-titanium oxide photocatalysts towards pesticide degradation under UV/VIS irradiation,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 32, p. 102123, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.surfin.2022.102123.
- [49] S. G. Ullattil, S. B. Narendranath, S. C. Pillai, and P. Periyat, “Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 343, pp. 708–736, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.069.
- [50] T. S. Rajaraman, V. G. Gandhi, V.-H. Nguyen, and S. P. Parikh, “Aluminium foil-assisted NaBH₄ reduced TiO₂ with surface defects for photocatalytic degradation of toxic fuchsin basic dye,” *Appl Nanosci*, vol. 13, no. 6, pp. 3925–3944, Jun. 2023, doi: 10.1007/s13204-022-02628-x.
- [51] R. S. Kate, S. A. Khalate, and R. J. Deokate, “Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review,” *J Alloys Compd*, vol. 734, pp. 89–111, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.262.

- [52] T. K. Mohapatra, R. R. Nayak, M. Dhupal, M. I. Hossain, S. S. Nanda, and D. K. Yi, "Iron oxide and enzyme interface," in *Oxides for Medical Applications*, Elsevier, 2023, pp. 257–286. doi: 10.1016/B978-0-323-90538-1.00003-0.
- [53] B. E. Keshta *et al.*, "State of the art on the magnetic iron oxide Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and applications in wastewater treatment," *Results Chem*, vol. 7, p. 101388, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.rechem.2024.101388.
- [54] D. Levy, R. Giustetto, and A. Hoser, "Structure of magnetite (Fe₃O₄) above the Curie temperature: A cation ordering study," *Phys Chem Miner*, vol. 39, no. 2, pp. 169–176, Feb. 2012, doi: 10.1007/S00269-011-0472-X/FIGURES/7.
- [55] P. Nadoll, T. Angerer, J. L. Mauk, D. French, and J. Walshe, "The chemistry of hydrothermal magnetite: A review," *Ore Geol Rev*, vol. 61, pp. 1–32, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.oregeorev.2013.12.013.
- [56] R. de Jesus Andrade Fidelis, M. Pires, D. S. de Resende, G. F. Costa Lima, P. R. P. de Paiva, and A. C. da S. Bezerra, "Magnetite: Properties and applications – A review," *J Magn Magn Mater*, vol. 614, p. 172770, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.jmmm.2025.172770.
- [57] N. Dudchenko, S. Pawar, I. Perelshtein, and D. Fixler, "Magnetite Nanoparticles: Synthesis and Applications in Optics and Nanophotonics," *Materials*, vol. 15, no. 7, p. 2601, Apr. 2022, doi: 10.3390/ma15072601.
- [58] F. V. Gutierrez *et al.*, "The effect of temperature on the synthesis of magnetite nanoparticles by the coprecipitation method," *Heliyon*, vol. 10, no. 4, p. e25781, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e25781.
- [59] M. Liu *et al.*, "Recent Advances of Magnetite (Fe₃O₄)-Based Magnetic Materials in Catalytic Applications," *Magnetochemistry*, vol. 9, no. 4, p. 110, Apr. 2023, doi: 10.3390/magnetochemistry9040110.
- [60] M. B. Gawande, P. S. Branco, and R. S. Varma, "Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies," *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 8, pp. 3371–3393, Mar. 2013, doi: 10.1039/C3CS35480F.
- [61] J. Hári and B. Pukánszky, "Nanocomposites," in *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, 2011, pp. 109–142. doi: 10.1016/B978-1-4377-3514-7.10008-X.
- [62] N. Madima, S. B. Mishra, and A. K. Mishra, "Nanotechnology and green materials: Introduction, fundamentals, and applications," in *Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications*, Elsevier, 2022, pp. 3–19. doi: 10.1016/B978-0-12-823137-1.00001-4.
- [63] S. Zahmatkesh *et al.*, "A comprehensive review of various approaches for treatment of tertiary wastewater with emerging contaminants: what do we know?," *Environmental Monitoring and Assessment* 2022 194:12, vol. 194, no. 12, pp. 1–15, Oct. 2022, doi: 10.1007/S10661-022-10503-Z.

- [64] S. Wu, X. Li, Y. Tian, Y. Lin, and Y. H. Hu, "Excellent photocatalytic degradation of tetracycline over black anatase-TiO₂ under visible light," *Chemical Engineering Journal*, vol. 406, p. 126747, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.126747.
- [65] D. Zhu *et al.*, "Efficient degradation of tetracycline by RGO@black titanium dioxide nanofluid via enhanced catalysis and photothermal conversion," *Science of The Total Environment*, vol. 787, p. 147536, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.147536.
- [66] A. Mirzaei, A. Seck, D. Ma, and M. Chaker, "Black TiO₂Nanotube Array/BiVO₄Heterojunction Photocatalysts for Tetracycline Removal with High Solution Detoxification Efficiency," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 5, no. 5, pp. 7161–7174, May 2022, doi: 10.1021/ACSANM.2C01100/SUPPL_FILE/AN2C01100_SI_001.PDF.
- [67] L. Sawunyama, O. Oyewo, D. C. Onwudiwe, and S. S. Makgato, "Photocatalytic degradation of tetracycline using surface defective black TiO₂–ZnO heterojunction photocatalyst under visible light," *Heliyon*, vol. 9, no. 11, p. e21423, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.HELIVON.2023.E21423.
- [68] Ł. Haryński, A. Olejnik, K. Grochowska, and K. Siuzdak, "A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data," *Opt Mater (Amst)*, vol. 127, p. 112205, May 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112205.
- [69] B. Kwecińska, S. Pusz, and B. J. Valentine, "Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter," *Int J Coal Geol*, vol. 211, p. 103203, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.coal.2019.05.010.
- [70] B. J. Inkson, "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 17–43. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- [71] M. C. Tanzi, S. Farè, and G. Candiani, "Techniques of Analysis," in *Foundations of Biomaterials Engineering*, Elsevier, 2019, pp. 393–469. doi: 10.1016/B978-0-08-101034-1.00007-4.
- [72] D. B. Williams and C. B. Carter, "The Transmission Electron Microscope," *Transmission Electron Microscopy*, pp. 3–22, 2009, doi: 10.1007/978-0-387-76501-3_1.
- [73] X. Ke, C. Bittencourt, and G. van Tendeloo, "Possibilities and limitations of advanced transmission electron microscopy for carbon-based nanomaterials," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, no. 1, p. 1541, 2015, doi: 10.3762/BJNANO.6.158.
- [74] C. Y. Tang and Z. Yang, "Transmission Electron Microscopy (TEM)," in *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 145–159. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5.
- [75] M. Kannan, "Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications. ," in *fundamentals and applications of nanotechnology*, 2018, pp. 81–92.
- [76] V.-D. Hodoroaba, "Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)," in *Characterization of Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 397–417. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3.

- [77] D. G. Lamas, M. de Oliveira Neto, G. Kellermann, and A. F. Craievich, "X-Ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials," in *Nanocharacterization Techniques*, Elsevier, 2017, pp. 111–182. doi: 10.1016/B978-0-323-49778-7.00005-9.
- [78] M. Dudley and X. R. Huang, "X-ray Topography," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 9813–9825. doi: 10.1016/B0-08-043152-6/01780-0.
- [79] J. Epp, "X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [80] M. R. Sardela, "X-Ray Diffraction and Reflectivity," in *Practical Materials Characterization*, New York, NY: Springer New York, 2014, pp. 1–41. doi: 10.1007/978-1-4614-9281-8_1.
- [81] A. Ghasemi, "Ferrite characterization techniques," in *Magnetic Ferrites and Related Nanocomposites*, Elsevier, 2022, pp. 49–124. doi: 10.1016/B978-0-12-824014-4.00002-0.
- [82] C. C. Chusuei and D. W. Goodman, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy," in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2013. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.05460-3.
- [83] C. C. Chusuei and D. W. Goodman, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy," in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2013. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.05460-3.
- [84] H. Konno, "X-ray Photoelectron Spectroscopy," in *Materials Science and Engineering of Carbon*, Elsevier, 2016, pp. 153–171. doi: 10.1016/B978-0-12-805256-3.00008-8.
- [85] A. G. Shard, "X-ray photoelectron spectroscopy," in *Characterization of Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 349–371. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00019-5.
- [86] K. P. Kirkbride, "ANALYTICAL TECHNIQUES | Spectroscopic Techniques," in *Encyclopedia of Forensic Sciences*, Elsevier, 2000, pp. 179–191. doi: 10.1006/rwfs.2000.0790.
- [87] Cosimo. C. Haller. De Caro, *UV/Vis Spectrophotometry - Fundamentals and Applications*. 2025.
- [88] B. P. Kafle, "Theory and instrumentation of absorption spectroscopy," in *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, Elsevier, 2020, pp. 17–38. doi: 10.1016/B978-0-12-814866-2.00002-6.
- [89] L. D. S. Yadav, "Ultraviolet (UV) and Visible Spectroscopy," in *Organic Spectroscopy*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2005, pp. 7–51. doi: 10.1007/978-1-4020-2575-4_2.
- [90] J. Østergaard, "UV/Vis Spectrophotometry and UV Imaging," 2016, pp. 3–27. doi: 10.1007/978-1-4939-4029-5_1.

Apéndice

1 Técnicas de Caracterización

1.1 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica surgió como una solución a las limitaciones de resolución impuestas por la microscopía óptica, con la que no se podían observar estructuras menores a los 300 nm, esto debido a la longitud de onda de la luz visible (400 nm-700 nm). Para superar estas limitaciones se propuso utilizar electrones acelerados mediante voltajes, generando electrones con longitudes de onda más pequeñas que la luz visible, en un rango de aproximadamente 40 pm a 1 pm utilizando tensiones de aceleración de 1-300 kV, lo cual permite obtener imágenes con una resolución significativamente más alta, que puede alcanzar resoluciones de 0.05 nm y aumentos de hasta aproximadamente diez millones de veces el tamaño real de la muestra [69], [70].

Los microscopios electrónicos se dividen principalmente en dos: El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy), el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés: Transmission Electron Microscopy). La principal diferencia entre estos dos microscopios radica en que el SEM capta señales producidas por los electrones secundarios y fotones emitidos desde la superficie de la muestra para formar una imagen tridimensional, mientras que el TEM se basa en la detección de electrones que logran transmitirse a través de una muestra ultradelgada, generando imágenes de alta resolución interna [71].

Durante la formación de imágenes, los electrones incidentes denominados electrones primarios interactúan con los átomos de la muestra generando diferentes efectos, como la emisión de electrones secundarios o cambios en la trayectoria de los electrones originales. Estas interacciones pueden ser elásticas, cuando el electrón cambia de dirección sin pérdida de energía significativa, o inelásticas, cuando cede parte de su energía generando otras señales útiles como rayos X o

electrones retrodispersados. La naturaleza de estas interacciones depende de la composición química, la estructura atómica y el espesor del material, siendo fundamentales para la obtención de información estructural y composicional en ambos tipos de microscopía [72].

Para el uso de la microscopía electrónica existen algunas limitaciones que deben de tomarse en consideración para el estudio de los diferentes tipos de muestras ya que estos deben de cumplir requisitos específicos, como lo es la tolerancia al vacío, a la alta energía electrónica y ser conductoras de electricidad, sin embargo, este problema puede solucionarse mediante la aplicación de una película conductora de electricidad [73].

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue el primer tipo desarrollado, inventado en 1931 por Max Knoll y Ernst Ruska. En sus primeras versiones, apenas lograban aumentos de $17\times$, pero con el tiempo evolucionaron hasta alcanzar resoluciones inferiores a 0.2 nm en modelos actuales de hasta 400 kV. El TEM opera haciendo pasar un haz de electrones a través de una muestra extremadamente delgada (generalmente menor a 100 nm), la cual se coloca sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono. En el caso de muestras en forma de polvo, estas se dispersan en un solvente volátil (como etanol), se ultrasónicas y se deposita una gota sobre la rejilla para su posterior análisis. Los electrones transmitidos son enfocados por un sistema de lentes electromagnéticas y proyectados sobre una pantalla fluorescente o detector digital. El haz de electrones es generado en el filamento del cañón de electrones, que puede estar compuesto de tungsteno, hexaboruro de lantano (LaB_6) o una fuente de emisión de campo. Estos filamentos, al calentarse o por efecto túnel, emiten electrones que son acelerados a través de la columna del microscopio. Es fundamental que el sistema funcione bajo un alto vacío, ya que los electrones no pueden desplazarse libremente en presencia de aire [74]. En la Figura 24 se muestran esquemáticamente las partes principales del TEM, incluyendo la fuente de electrones, los sistemas de lentes, la cámara de muestra y los detectores.

Por su parte, el microscopio electrónico de barrido (SEM) fue desarrollado posteriormente, consolidándose en su forma moderna en la década de 1960. Los SEM actuales alcanzan resoluciones de entre 1 y 10 nm. Su principio de funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de una muestra con un haz de electrones focalizado, detectando las señales emitidas por la interacción entre los electrones y los átomos superficiales. Entre estas señales destacan los electrones secundarios (que brindan información topográfica) y los electrones retrodispersados (que informan sobre el contraste de número atómico). Al igual que el TEM, el haz de electrones en el SEM es generado por un filamento, y todo el sistema opera bajo condiciones de vacío. Las muestras en forma de polvo para SEM se preparan depositándolas sobre una cinta de carbono o una plataforma metálica conductora, y generalmente se recubren con una fina capa conductora (oro, carbono u otros metales) para evitar efectos de carga [75].

La espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica auxiliar utilizada tanto en microscopía electrónica de barrido (SEM) como en microscopía electrónica de transmisión (TEM) para obtener información sobre la composición elemental de una muestra. Esta técnica funciona mediante la detección de los rayos X característicos emitidos cuando el haz de electrones interactúa con la superficie o el interior de la muestra. En SEM, el EDS permite realizar análisis puntuales o mapeos elementales sobre la superficie, mientras que en TEM ofrece una resolución composicional a escala nanométrica, útil para estudiar regiones internas muy localizadas. De esta manera, el EDS complementa las imágenes morfológicas y estructurales obtenidas con ambos microscopios, proporcionando un análisis químico cualitativo y semicuantitativo del material [76].

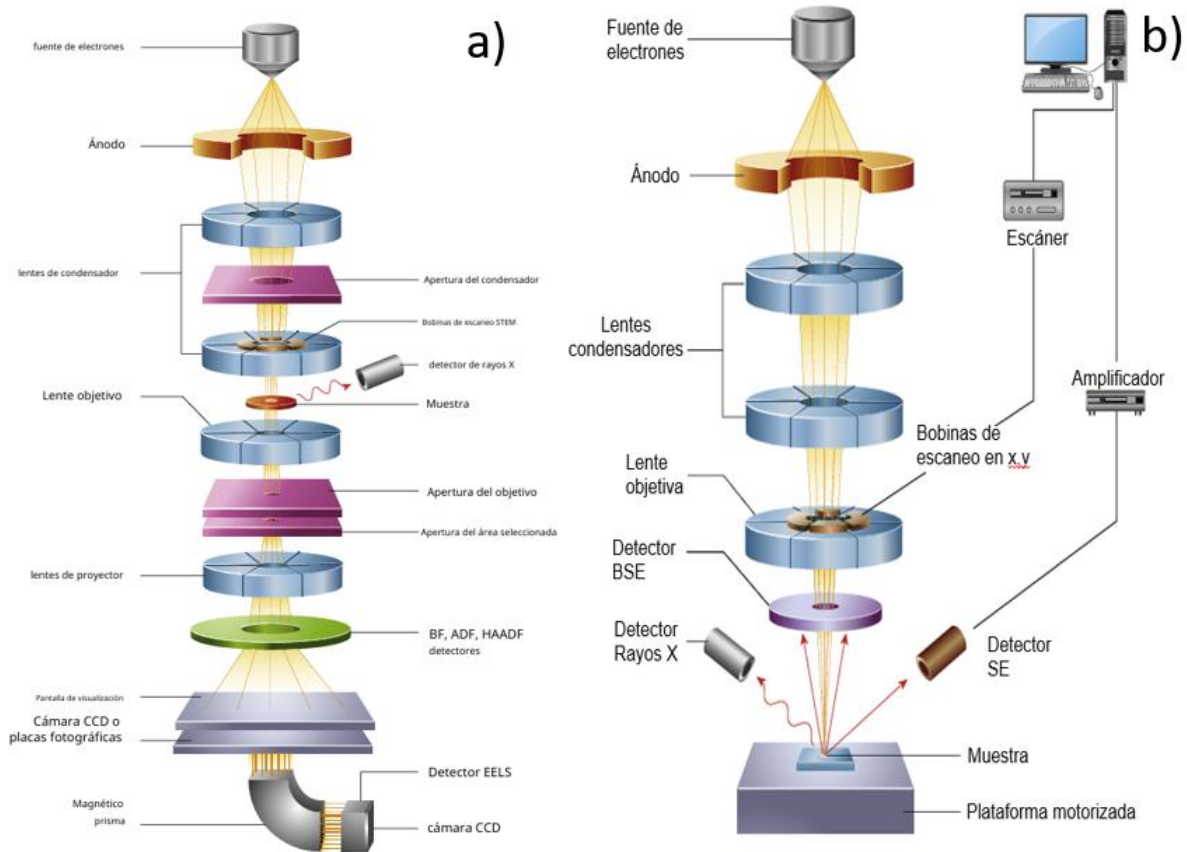


Figura 24. Representación esquemática de las partes de los microscopios electrónicos. a) Microscopio electrónico de Transmisión (TEM), b) Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) [70].

1.2 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X o XDR, por sus siglas en inglés fue desarrollada a principios del siglo XX, por los trabajos de Max von Laue en 1912 quien demostró que los cristales podrían difractar rayos X [77]. y posteriormente la técnica fue perfeccionada por William Henry Bragg, quien propuso la ley de Bragg, que establece la condición para que ocurra la difracción:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre planos y θ es el ángulo de incidencia [78].

Los rayos X son ondas electromagnéticas de alta energía con una longitud de onda entre 10^{-3} y 10^1 nm. Debido a su corta longitud de onda, los rayos X tienen la capacidad de interactuar con la estructura interna de los materiales, como los planos cristalográficos, lo que lo hace ideal para el estudio de estructuras cristalinas. En la técnica XDR, los rayos X se generan en un tubo sellado, donde un haz de electrones acelerado mediante una diferencia de potencial, impacta un ánodo metálico. Este bombardeo provoca una desaceleración brusca de los electrones, generando radiación de frenado y rayos X característicos del material del blanco [79].

El equipo de XDR, como se muestra en la Figura 25, está compuesto por una fuente de rayos X (tubo), rendijas de collimación, rendijas de divergencia, un porta muestras, un goniómetro el cual permite movimientos angulares de θ a 2θ , y el detector. Los rayos X inciden sobre la muestra en un ángulo θ y el detector recoge los rayos difractados a 2θ . Elementos como el monocromador y las rendijas antidispersión mejoran la calidad del haz y reducen el ruido de fondo. El haz de rayos X interactúa con los planos cristalinos definidos por los índices de Miller (hkl), generando un patrón de difracción. Este patrón permite determinar parámetros estructurales como fases cristalinas, tamaño y grado de cristalinidad [80].

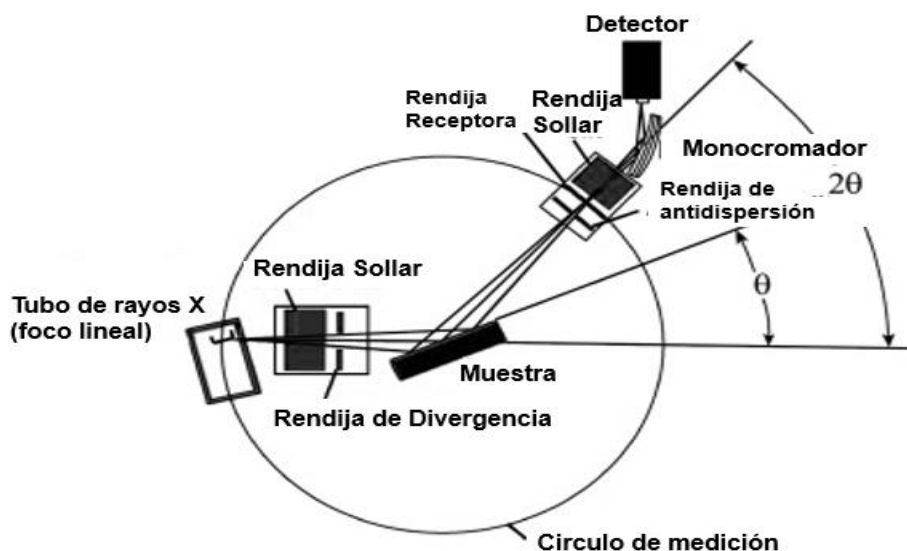


Figura 25. Representación esquemática simplificada de las partes de un equipo de Difracción de Rayos X [81].

1.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X o XPS por sus siglas en inglés, es una técnica de caracterización ampliamente utilizada en diversas disciplinas como la física, química, nanotecnología, catálisis heterogénea, entre otros, puesto que permite estudiar la composición elemental, los estados de oxidación y la estructura electrónica de las capas superficiales de los materiales, esto debido a su alta sensibilidad a la superficie llegando a analizar solo los electrones emitidos desde las capas más externas del material de aproximadamente 100 Å, proporcionando información cualitativa y cuantitativa sobre los elementos presentes en el materia [82].

El principio básico de funcionamiento de XPS se basa en el efecto fotoeléctrico, mediante el cual se liberan electrones de una muestra al irradiarla con rayos X. En el proceso más simple los rayos X transfieren toda su energía al electrón logrando que el electrón sea expulsado de la superficie del material. La energía del rayo X incidente se trasfiere a un electrón, permitiendo su emisión si supera la energía de enlace (E_b) y la función de trabajo (ϕ) del material. La energía cinética (E) de los

electrones emitidos se expresa como: $E = h\nu - E_b - \phi_c$, esta energía es medida por el equipo de XPS, la cual se puede utilizar para calcular la E_b , lo que nos permite identificar los elementos presentes en la superficie [83] [84].

El equipo básico de XPS, como se muestra en la figura 26, está compuesto por un ánodo que, al ser bombardeado por electrones, emite rayos X. Estos rayos, al pasar por un monocromador, son filtrados para seleccionar una longitud de onda específica generalmente Al K α (1486.6 eV) y luego se dirigen hacia la muestra. Al incidir sobre la superficie del material, los rayos X provocan la emisión de fotoelectrones mediante el efecto fotoeléctrico. Estos electrones son recolectados y enfocados por un sistema de lentes electrostáticas que los guían hacia un analizador hemisférico. Dentro de este, solo aquellos que poseen una energía cinética igual a la energía de paso (E_{pass}) logran llegar al detector, mientras que los que tienen mayor o menor energía son desviados y no contribuyen al análisis. Este proceso permite obtener un espectro preciso de las energías de enlace de los electrones emitidos, lo que proporciona información elemental y química de la superficie analizada [85].

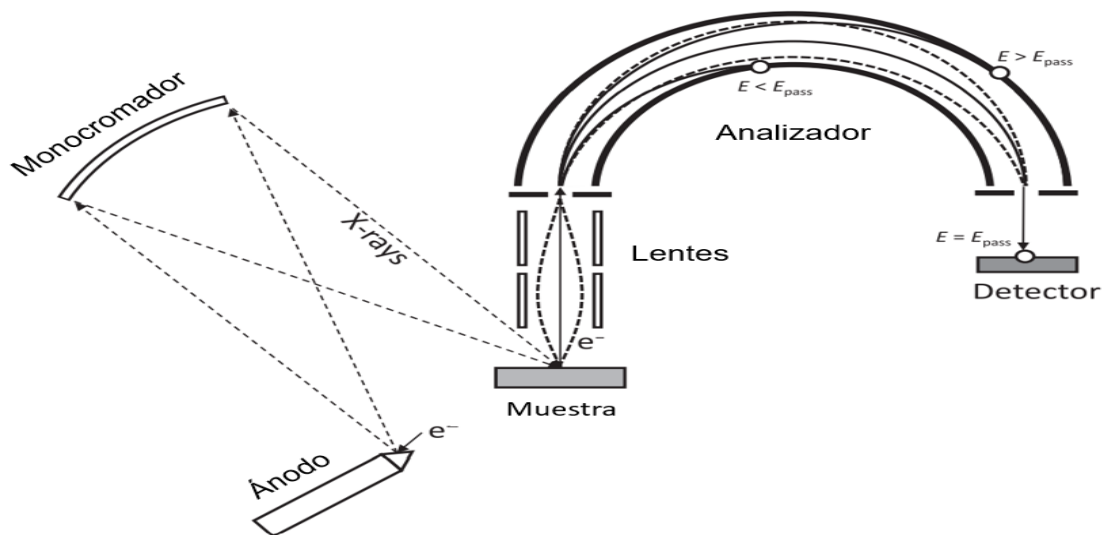


Figura 26. Esquema de un espectrómetro de fotoelectrones emitidos por rayos X típico [85].

1.4 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía Uv-Visible es una técnica de caracterización analítica que permite determinar la concentración de especies químicas presentes en una solución. Su principio se basa en la capacidad de la materia para absorber radiación electromagnética en las regiones ultravioleta (UV) y visible del espectro. Esta absorción ocurre cuando la energía de radiación incidente coincide con la energía necesaria para promover que los electrones pasen de su estado basal a un estado excitado [86].

La radiación electromagnética representa una forma de energía compuesta por campos electromagnéticos y eléctricos oscilantes, los cuales se propagan en el espacio como ondas. Solo que una fracción del espectro, que abarca longitudes de onda aproximadamente entre 200 y 800 nm, corresponde a las regiones UV y Visible, siendo esta porción aprovechada por esta técnica [87].

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, pueden observarse distintos fenómenos como reflexión, dispersión y absorción. En espectroscopía Uv-Vis, el fenómeno de principal interés es la absorción, ya que permite evaluar cuánto de la luz incidente es absorbida por la muestra. Esta información se traduce en dos parámetros: La transmitancia que indica cuánta luz atraviesa la muestra, y la absorbancia, que indica cuánta luz fue absorbida. En la mayoría de los casos se utiliza la absorbancia porque tiene relación directa con la concentración de analito. Esta relación está descrita por la ley de Lambert-Beer, la cual establece que la absorbancia aumenta de forma proporcional al incremento de la concentración de la sustancia, a la intensidad con la que la sustancia absorbe la luz y al espesor del medio que la atraviesa [88].

Un espectrofotómetro Uv-Visible como el que se muestra en la Figura 27, mide la absorbancia comparándolo con la intensidad de la luz antes y después de atravesar la muestra. El equipo cuenta con una fuente de luz, generalmente una lámpara de deuterio para la región Uv y una de tungsteno para la región visible, un monocromador que selecciona la longitud de onda específica mediante un prisma, una celda hecha de cuarzo o vidrio óptico donde se coloca la solución a analizar, y

un detector como un todo diodo o un tubo fotomultiplicador que convierte la luz transmitida en una señal eléctrica. Esta señal es procesada por un sistema que registra el espectro de absorbancia en función de la longitud de onda, permitiendo identificar las características ópticas de la muestra [89].

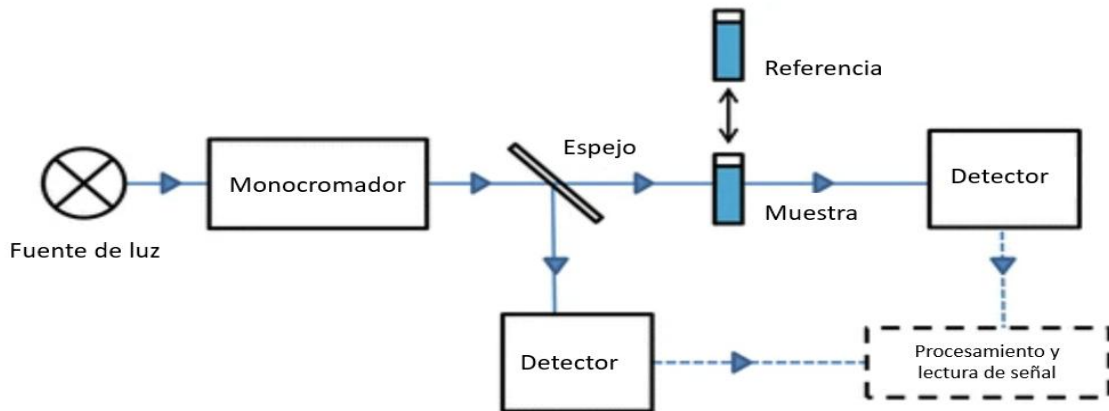


Figura 27. Representación esquemática del diseño general de un espectrofotómetro de haz único con diseño de haz dividido [90].