



Universidad Autónoma de San Luis Potosí



---

---

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química**

**Nanoestructuras de compuestos de bismuto e hidróxido doble laminar y su aplicación en la eliminación de tetraciclina del agua vía fotocatalisis y adsorción**

Tesis para obtener el grado de:

**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta:

**Camacho Ventura Daniel**

Directora de tesis: **Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza**

Codirectora de tesis: **Dra. Brenda Azharel Jiménez López**

---

---

San Luis Potosí, S.L.P., México

Agosto 2025



**UASLP-Sistema de Bibliotecas**  
**Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS**

**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Nanoestructuras de compuestos de bismuto e hidróxido doble laminar y su aplicación en la eliminación de tetraciclina del agua vía fotocatalisis y adsorción © 2025 por Camacho Ventura Daniel se distribuye bajo una licencia Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Materiales Avanzados, Centro de investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina (CICSaB) adscrito a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en el periodo comprendido entre agosto del 2023 y agosto del 2025, bajo la dirección de la Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza y la Dra. Brenda Azharel Jiménez López y fue apoyado por *los proyectos con referencias CB-2016-285350 e INFRA-2018-294130*, además del apoyo para “Acciones de Mantenimiento de Infraestructura Científica, Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica, LABMyN 2020”, proyecto 314907; así como al programa Investigadoras e investigadores por México, “Eliminación de compuestos farmacéuticos en agua por medio de adsorción sobre nanomateriales de carbono y organoarcillas”, proyecto 864.

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), registro 000896. Número de la beca otorgada por SECIHTI: 1311132.

Los datos del trabajo titulado: Nanoestructuras de compuestos de bismuto e hidróxido doble laminar y su aplicación en la eliminación de tetraciclina del agua vía fotocatalisis y adsorción, se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
Facultad de Ciencias Químicas  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química  
Programa de Maestría

Formato M12

## **Solicitud de Registro de Tesis de Maestría**

San Luis Potosí, S.L.P., a 14/09/2023

### **Comité Académico**

**En atención a: Dr. Erik César Herrera Hernández**

Por este conducto solicito a Usted se lleve a cabo el registro de tema de tesis de Maestría, el cual quedó definido de la siguiente manera: Nanoestructuras de compuestos de bismuto e hidróxido doble laminar y su aplicación en la eliminación de tetraciclina del agua vía fotocatalisis y adsorción, que desarrollará el estudiante: Daniel Camacho Ventura, bajo la dirección y co-dirección de: Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza y Dra. Brenda Azharel Jiménez López.

Asimismo, le comunico que el proyecto en el cual trabajará el alumno involucrará el manejo de animales de experimentación, estudios con seres humanos o muestras derivadas de los mismos, el manejo y/o generación de organismos genéticamente modificados y requiere de aval de Comité de Ética e investigación de la FCQ.

(Complete la opción que aplique en su caso):

( ) Sí debido a que: \_\_\_\_\_

( ) No

(X) No Aplica

Sin otro particular, quedo de Usted.

**A T E N T A M E N T E**

---

Daniel Camacho Ventura

---

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
**Facultad de Ciencias Químicas**

**Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química**



**Nanoestructuras de compuestos de bismuto e hidróxido doble laminar y su aplicación en la eliminación de tetraciclina del agua vía fotocatalisis y adsorción**

**Tesis para obtener el grado de:**  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

**Presenta:**  
**Camacho Ventura Daniel**

**Directora de tesis: Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza**  
**Codirectora de tesis: Dra. Brenda Azharel Jiménez López**

**Sinodales:**

Dr. Erik César Herrera Hernández  
Presidente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Brenda Azharel Jiménez López  
Secretaria

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Socorro Oros Ruiz  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Roberto Leyva Ramos  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

San Luis Potosí, S.L.P., México a 14 de agosto del 2025

## **INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO**

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza: Directora de tesis. Adscrita al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Brenda Azharel Jiménez López: Codirectora de tesis. Adscrita a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Roberto Leyva Ramos: Asesor. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Erik César Herrera Hernández: Asesor. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
Facultad de Ciencias Químicas  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química  
Programa de Maestría

Formato M5

## Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí, S.L.P., a 14/08/25

En la ciudad de San Luis Potosí el día 14 del mes de agosto del año 2025. El que suscribe Daniel Camacho Ventura Alumno del programa de posgrado en Ciencias en Ingeniería Química adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de la Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza y la Dra. Brenda Azharel Jiménez López y cede los derechos del trabajo titulado: Nanoestructuras de compuestos de bismuto e hidróxido doble laminar y su aplicación en la eliminación de tetraciclina del agua vía fotocatalisis y adsorción, a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección *danielcamacho103098@gmail.com*. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.

---

Daniel Camacho Ventura



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
Facultad de Ciencias Químicas  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química  
Programa de Maestría

Formato M28

## Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí, S.L.P., a 06 de agosto de 2025

**L.B. María Zita Acosta Nava**  
**Biblioteca de Posgrado FCQ**

**Asunto:** Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada: **Nanoestructuras de compuestos de bismuto e hidróxido doble laminar y su aplicación en la eliminación de tetraciclina del agua vía fotocatalisis y adsorción** presentada por **Daniel Camacho Ventura**. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de **26%** incluyendo referencias y metodología.

Agradezco su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una revisión exhaustiva de forma de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**

---

Dr. Erik César Herrera Hernández  
Coordinador Académico del Posgrado  
en Ciencias en Ingeniería Química

## AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por la beca de estudios de posgrado otorgada durante el periodo comprendido de agosto 2023 a agosto 2025.

A la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), por brindar el acceso a su programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

Al Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina (CICSaB), por facilitar el uso de sus instalaciones, permitiendo la realización de este proyecto.



# Ciencia y Tecnología

Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación



FACULTAD DE  
**CIENCIAS  
QUÍMICAS**  
**UASLP**



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN  
**CIENCIAS DE LA SALUD  
Y BIOMEDICINA**

## **AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO**

A mis directoras de tesis, las Dras. Esmeralda Mendoza Mendoza y Brenda Azharel Jiménez López, por todo el trabajo que involucró realizar este proyecto mano a mano.

A los miembros de mi comité tutorial los Drs. Roberto Leyva Ramos y Erik Cesar Herrera Hernández, por sus valiosos comentarios durante cada revisión, enriqueciendo el producto final. Y a la Dra. Socorro Oros Ruiz por su destacada participación como miembro del jurado calificador.

Al personal técnico: Dr. Ignacio Rene Galindo Esquivel, Dr. Joelis Rodríguez Hernández, Dr. Antonio Aragón Piña, Dra. Araceli Jacobo Azuara, Dra. Verónica Pérez Luna y M.C.A. Sergio Eduardo Negrete Durán, por su apoyo en la adquisición de datos experimentales con diversas técnicas de caracterización.

Al laboratorio de Ingeniería Ambiental de la FCQ, al laboratorio de Interacciones Biomoleculares y Cáncer perteneciente al Instituto de Física, y al laboratorio de Bionanomateriales, Biopolímeros y Nanoestructuras de la FCQ, por facilitar el uso de equipos analíticos.

## RESUMEN

La tetraciclina (TC) es un antibiótico de uso humano y veterinario, detectado en diversos cuerpos de agua. En este trabajo se sintetizaron, vía hidrotermal, novedosas nanoestructuras (NEs) bifuncionales constituidas por óxidos de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  o  $\text{BiVO}_4$ ) y un hidróxido doble laminar (HDL) de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$ , con relaciones  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  o  $\text{BiVO}_4(\text{BVO})/\text{HDL}$  de 2:1, 1:1 y 1:2. Estas NEs se evaluaron en la eliminación de TC mediante fotocátalisis y adsorción. Las NEs presentaron estructura meso/macroporosa, fotoactividad bajo luz visible, y puntos isoeléctricos entre pH de 7.62 y 10.85. La NE con relación 2:1 (2BVO/HDL) mostró la mayor actividad, degradando 80% de TC ( $k_1 = 9.95 \times 10^{-2}$  1/min) en 45 min bajo irradiación LED (condiciones: TC 15 mg/L, pH 5 y dosis 50/100 mg/mL). Los estudios de captura de especies indicaron que los huecos y los radicales superóxidos fueron las principales especies reactivas, lo que concordó con el mecanismo de transferencia de cargas postulado. La eficiencia de 2BVO/HDL disminuyó únicamente 2% después de cinco ciclos de reúso fotocatalíticos. Los estudios de adsorción de TC sobre 2BVO/HDL mostraron que el incremento del pH de 4 a 7 y de la fuerza iónica (FI) de 0.01 a 0.5 N mejoró la capacidad de adsorción. Este efecto se atribuyó a las atracciones electrostáticas entre la NE y la TC, confirmadas mediante experimentos de potencial Zeta. La máxima capacidad de adsorción fue de 84 mg/g a pH 5, FI 0.01 N y 25 °C. Las NEs de óxidos de bismuto/HDL representan una alternativa viable para la remoción de contaminantes emergentes.

**Palabras clave:** adsorción, degradación de residuos químicos, HDL-Mg/Al, semiconductores, tetraciclina.

## ABSTRACT

Tetracycline (TC), an antibiotic used in humans and animals, has been detected in surface water. In this study, novel bifunctional nanostructures (NEs) were synthesized via a hydrothermal route using bismuth oxides ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  or  $\text{BiVO}_4$ ) and Mg/Al- $\text{CO}_3$  layered double hydroxide (LDH) in  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  or  $\text{BiVO}_4$ (BVO)/LDH ratios of 2:1, 1:1, and 1:2. These NEs, featuring meso/macroporous structures, visible-light photoactivity, and isoelectric points from pH 7.62 to 10.85. They were tested for photocatalytic and adsorptive removal of TC. The NE with a 2:1 ratio (2BVO/HDL) showed the highest activity, degrading 80% of TC ( $k_1 = 9.95 \times 10^{-2}$  1/min) after 45 min under LED irradiation (suitable conditions: 15 mg/L TC, pH 5, 50/100 mg/mL dosage). Scavenger studies indicated that holes and superoxide radicals were the main reactive species, which is consistent with the proposed charge transfer mechanism. The efficiency of 2BVO/HDL decreased 2% after five photocatalytic reuse cycles. Adsorption studies of TC on 2BVO/HDL revealed that increasing the pH from 4 to 7 and raising the ionic strength (IS) from 0.01 to 0.5 N enhanced the adsorption capacity. This enhancement was attributed to electrostatic attractions between the NE and TC molecules, confirmed by Zeta potential measurements. Notably, the maximum adsorption capacity was 84 mg/g at pH 5, 0.01 N IS, and 25 °C. The NEs composed of bismuth oxides/HDL represent a viable alternative for removing emerging contaminants.

**Keyword:** adsorption, degradation of chemical waste, LDH-Mg/Al, semiconductors, tetracycline.

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>%Ad<sub>TC</sub></b>	Porcentaje de adsorción
<b>%D</b>	Porcentaje de desviación
<b>%E<sub>TC</sub></b>	Porcentaje de eliminación total
<b>%X<sub>TC</sub></b>	Porcentaje de degradación
<b>·OH</b>	Radicales hidroxilo
<b>a</b>	Constante de Radke-Prausnitz
<b>Abs.</b>	Absorbancia
<b>Ac. Asc.</b>	Acido ascórbico
<b>ADI</b>	Agua desionizada
<b>b</b>	Constante de Radke-Prausnitz
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>BE</b>	Energía de enlace
<b>BEC</b>	Composición de electrones retrodispersados
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett y Teller
<b>BJH</b>	Barret, Joyner y Halenda
<b>BO</b>	Borde óptico
<b>BV</b>	Banda de valencia
<b>BVO</b>	BiVO <sub>4</sub>
<b>BWO</b>	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>
<b>C/C<sub>0</sub></b>	Concentración adimensional
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración en el tiempo 0
<b>C-120</b>	Concentración antes del contacto
<b>CA</b>	Carbón activado
<b>CE</b>	Contaminantes emergentes
<b>C<sub>eq</sub></b>	Concentración en el equilibrio
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentración inicial
<b>COB</b>	Chip-on-board
<b>C<sub>real</sub></b>	Concentración real
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentración en el tiempo t
<b>C<sub>TC</sub></b>	Concentración de tetraciclina
<b>C<sub>teórica</sub></b>	Concentración teórica
<b>d</b>	Distancia interplanar
<b>D<sub>p</sub></b>	Diámetro de poro

<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
$e^-$	Electrones
<b>E<sub>BC</sub></b>	Energía de banda de conducción
<b>E<sub>BV</sub></b>	Energía de banda valencia
<b>EDTA-Na<sub>2</sub></b>	Acido etilendiaminotetraacético disódico
<b>EDX</b>	Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva
<b>E<sub>g</sub></b>	Ancho de banda prohibida
<b>FC</b>	Fotocatalizador/es
<b>FI</b>	Fuerza iónica
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
$h^+$	Huecos
<b>HDL</b>	Hidróxido doble laminar
<b>Hg</b>	Mercurio
<b>HRTEM</b>	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
<b>IPA</b>	Alcohol isopropílico
<b>k</b>	Constante de Freundlich
<b>k<sub>1</sub></b>	Constante de velocidad de primer orden reversible
<b>KE</b>	Energía cinética
<b>K<sub>L</sub></b>	Constante de Lamgmuir
<b>LED</b>	Diodo emisor de luz
<b>m</b>	Masa
<b>NE/s</b>	Nanoestructura/s
<b>O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Superóxidos
<b>P25</b>	TiO <sub>2</sub>
<b>PAO</b>	Procesos avanzados de oxidación
<b>pH<sub>PIE</sub></b>	pH de punto isoeléctrico
<b>PL</b>	Espectroscopia de fotoluminiscencia
<b>PTAR</b>	Platas de tratamiento de aguas residuales
<b>q</b>	Capacidad de adsorción
<b>q<sub>eq</sub></b>	Capacidad de adsorción en el equilibrio
<b>q<sub>exp</sub></b>	Capacidad de adsorción experimental
<b>q<sub>m</sub></b>	Capacidad de adsorción máxima
<b>q<sub>mod</sub></b>	Capacidad de adsorción estimada por modelo de isoterma
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área superficial específica
<b>SEI</b>	Imagen por electrones secundarios
<b>SEM</b>	Microscopio electrónico de barrido

<b>STEM</b>	Microscopio electrónico de transmisión-barrido
<b>t</b>	Tiempo
<b>T</b>	Temperatura
<b>TC</b>	Tetraciclina
<b>TC<sup>-</sup>,TC<sup>2-</sup></b>	Tetraciclina aniónica
<b>TC<sup>+</sup></b>	Tetraciclina catiónica
<b>TC<sup>±</sup></b>	Tetraciclina zwitteriónica
<b>TEM</b>	Microscopio electrónico de transmisión
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>UV-Vis DRS</b>	Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa
<b>V</b>	Volumen
<b>V<sub>meso</sub></b>	Volumen de mesoporo
<b>V<sub>p</sub></b>	Volumen de poro
<b>Xe</b>	Xenón
<b>XPS</b>	Espectroscopia fotoelectrónica por rayos X
<b>β</b>	Constante de Radke-Prausnitz

## ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	4
2.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	4
2.1.1. <i>Contaminantes emergentes</i> .....	4
2.1.2. <i>Tetraciclina (TC)</i> .....	5
2.1.3. <i>Métodos de eliminación de TC y CE</i> .....	7
2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA .....	8
2.2.1. <i>Fenómeno de fotocatalisis heterogénea</i> .....	9
2.2.2. <i>Fotocatalizadores</i> .....	12
2.2.2.1. Tungstato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ).....	13
2.2.2.2. Vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) .....	14
2.2.3. <i>Modelos cinéticos en fotocatalisis heterogénea</i> .....	15
2.2.3.1. Primer orden reversible .....	16
2.3. ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA .....	18
2.3.1. <i>Fundamentos de adsorción</i> .....	18
2.3.2. <i>Parámetros que afectan la adsorción</i> .....	19
2.3.3. <i>Materiales adsorbentes</i> .....	21
2.3.3.1. Hidróxido doble laminar.....	22
2.3.4. <i>Modelos de isotermas de adsorción</i> .....	24
2.3.4.1. Langmuir .....	24
2.3.4.2. Freundlich.....	25
2.3.4.3. Radke-Prausnitz.....	25
2.4. ESTUDIOS PREVIOS SOBRE ELIMINACIÓN DE TC DEL AGUA .....	26
2.4.1. <i>Estudios sobre fotodegradación de TC</i> .....	27
2.4.2. <i>Estudios sobre adsorción de TC</i> .....	28
CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN .....	30
CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	31

4.1. HIPÓTESIS .....	31
4.2. OBJETIVO GENERAL .....	31
4.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
CAPÍTULO 5. REACTIVOS Y EQUIPOS DE LABORATORIO .....	32
5.1. MATERIALES FOTOCATALÍTICOS Y ADSORBENTES .....	32
5.2. SUSTANCIA CONTAMINANTE .....	33
5.3. REACTIVOS Y SOLVENTES .....	33
5.4. EQUIPOS DE LABORATORIO .....	34
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	36
6.1. SÍNTESIS DE LAS NANOESTRUCTURAS .....	36
6.1.1. Hidróxido doble laminar (HDL) de Mg/Al-CO <sub>3</sub> .....	36
6.1.2. Tungstato de bismuto (Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> , BWO) .....	37
6.1.3. Vanadato de bismuto (BiVO <sub>4</sub> , BVO) .....	37
6.1.4. Nanoestructuras basadas en BWO/HDL y BVO/HDL .....	38
6.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS NES .....	39
6.2.1. Difracción de rayos X .....	39
6.2.2. Espectroscopia Raman .....	40
6.2.3. Microscopia electrónica de barrido .....	40
6.2.4. Microscopia electrónica de transmisión .....	41
6.2.5. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	41
6.2.6. Potencial Zeta .....	42
6.2.7. Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa .....	42
6.2.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	43
6.2.9. Espectroscopia de fotoluminiscencia .....	44
6.2.10. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	44
6.3. CUANTIFICACIÓN DE TETRACICLINA EN SOLUCIÓN ACUOSA .....	45
6.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS NES .....	46
6.4.1. Procedimiento para las cinéticas de fotodegradación de TC .....	46
6.4.2. Captura de especies oxidativas .....	47

6.4.3. Ciclos de reuso .....	47
6.5. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA NE 2BVO/HDL .....	48
6.5.1. Equilibrio de adsorción de TC .....	48
CAPÍTULO 7. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS .....	50
7.1. DATOS EXPERIMENTALES .....	50
7.1.1. Datos de potencial Zeta .....	50
7.1.2. Datos de fotodegradación y adsorción de TC .....	50
7.2. CÁLCULO DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES .....	50
7.2.1. Porcentaje de adsorción .....	51
7.2.2. Porcentaje de fotodegradación .....	51
7.2.3. Porcentaje de eliminación global .....	52
7.2.4. Capacidad de adsorción .....	52
7.2.5. Porcentaje de desviación promedio .....	53
CAPÍTULO 8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	54
8.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS .....	54
8.1.1. Difracción de rayos X .....	54
8.1.2. Espectroscopia Raman .....	55
8.1.3. Microscopia electrónica de barrido .....	57
8.1.4. Microscopia electrónica de transmisión .....	59
8.1.5. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	61
8.1.6. Potencial Zeta .....	64
8.1.7. Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa .....	65
8.1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	67
8.1.9. Espectroscopia de fotoluminiscencia .....	72
8.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA .....	73
8.2.1. Efecto del compuesto de bismuto en las NEs .....	73
8.2.2. Efecto del pH de la solución .....	77
8.2.3. Efecto de la dosis .....	79
8.2.4. Efecto de la concentración inicial de TC .....	81

8.2.5. Efecto de la captura de especies oxidativas.....	82
8.2.6. Ciclos de reúso .....	84
8.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	88
8.3.1. Equilibrio de adsorción de TC .....	88
8.3.2. Efecto del pH en la adsorción de TC .....	90
8.3.3. Efecto de la fuerza iónica.....	94
8.3.4. Mecanismo de adsorción de TC sobre 2BVO/HDL.....	96
CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES .....	97
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1. Nomenclatura de los diferentes compuestos de BVO/HDL y BWO/HDL. ....	32
Tabla 5.2. Información de los solventes y reactivos utilizados en este trabajo. ....	33
Tabla 5.3. Instrumentos empleados en la síntesis, caracterización y aplicación de las NEs. ....	35
Tabla 6.1. Masa de HDL incorporada en cada NE con respecto al rendimiento teórico de BWO o BVO. ....	38
Tabla 7.1. Datos experimentales de potencial Zeta del BWO, HDL y las NEs BWO/HDL, en función del pH de la solución en un intervalo de 4 a 12. ....	50
Tabla 7.2. Datos experimentales de potencial Zeta del BVO, HDL y las NEs BVO/HDL, en función del pH de la solución en un intervalo de 4 a 12. ....	50
Tabla 8.1. Propiedades de textura del BWO, BVO y HDL, y de las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL. .	62
Tabla 8.2. Distribución del tamaño de poro (%) de los compuestos puros BWO, BVO y HDL, así como de las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL obtenidas por el método BJH. ....	63
Tabla 8.3. Valores experimentales de borde óptico (BO) y ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) del BWO, HDL, BVO y NEs de BWO/HDL y BVO/HDL. ....	66
Tabla 8.4. Distribución atómica porcentual semicuantitativa y relaciones molares de los elementos detectados por XPS en los compuestos BVO, HDL y 2BVO/HDL. ....	70
Tabla 8.5. Porcentajes de adsorción ( $\%Ad_{TC}$ ), porcentajes de degradación ( $\%X_{TC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ , $t = 0$ ), porcentajes de eliminación global ( $\%E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación ( $\%D$ ) obtenidos de la degradación de TC empleando BWO, BVO, HDL y NEs de BWO/HDL y BVO/HDL. Los experimentos se obtuvieron a pH 5, $C_{-120} = 15$ mg/L de TC y dosis de 50/100 mg/mL. ....	74
Tabla 8.6. Porcentajes de adsorción ( $\%Ad_{TC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ , $t = 0$ ), porcentajes de degradación ( $\%X_{TC}$ ), porcentajes de eliminación global ( $\%E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación ( $\%D$ ) obtenidos de la degradación de TC utilizando 2BWO/HDL y 2BVO/HDL. Los experimentos se obtuvieron a pH 5, $C_{-120} = 15$ mg/L de TC y dosis de 50/100 mg/mL. ....	75
Tabla 8.7. Compilación de estudios y valores reportados sobre la degradación de TC empleando combinaciones de HDL y compuestos de Bi. ....	76
Tabla 8.8. Porcentajes de adsorción ( $\%Ad_{TC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ , $t = 0$ ), porcentajes de degradación ( $\%X_{TC}$ ), porcentajes de eliminación global ( $\%E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación ( $\%D$ ) obtenidos de la degradación de 15 mg/L de TC ( $C_{-120}$ ) a diferentes valores de pH, usando una dosis de 50/100 mg/mL. ....	77
Tabla 8.9. Valores de potencial Zeta de 2BVO/HDL (Figura 8.9), distribución de especies de TC (Figura 2.2) y $\%Ad_{TC}$ correspondientes a los distintos valores de pH. ....	78

Tabla 8.10. Porcentajes de adsorción (%Ad <sub>TC</sub> ), valores de concentración inicial de TC (C <sub>0</sub> , t = 0), porcentajes de degradación (%X <sub>TC</sub> ), porcentajes de eliminación global (%E <sub>TC</sub> ), constantes cinéticas de primer orden reversible (k <sub>1</sub> ) y porcentajes de desviación (%D) obtenidos de la degradación de 15 mg/L de TC (C <sub>-120</sub> ) en pH = 5, usando distintas dosis (masa 2BVO/HDL / volumen TC).....	80
Tabla 8.11. Porcentajes de adsorción (%Ad <sub>TC</sub> ), valores de concentración inicial de TC (C <sub>0</sub> , t = 0), porcentajes de degradación (%X <sub>TC</sub> ), porcentajes de eliminación global (%E <sub>TC</sub> ), constantes cinéticas de primer orden reversible (k <sub>1</sub> ) y porcentajes de desviación (%D) obtenidos en el efecto de la C <sub>-120</sub> de TC, usando pH = 5 y dosis de 50/100 mg/mL. ....	81
Tabla 8.12. Porcentajes de adsorción (%Ad <sub>TC</sub> ), valores de concentración inicial de TC (C <sub>0</sub> , t = 0), porcentajes de degradación (%X <sub>TC</sub> ), porcentajes de eliminación global (%E <sub>TC</sub> ), constantes cinéticas de primer orden reversible (k <sub>1</sub> ) y porcentajes de desviación (%D) obtenidos para experimentos de captura de especies oxidativa. Los experimentos se obtuvieron a pH = 5, C <sub>-120</sub> = 15 mg/L de TC, dosis de 50/100 mg/mL y 0.1 mmol de secuestrante.....	83
Tabla 8.13. Porcentajes de adsorción (%Ad <sub>TC</sub> ), valores de concentración inicial de TC (C <sub>0</sub> , t = 0), porcentajes de degradación (%X <sub>TC</sub> ), porcentajes de eliminación global (%E <sub>TC</sub> ), constantes cinéticas de primer orden reversible (k <sub>1</sub> ) y porcentajes de desviación obtenidos (%D) para experimentos de reúso. Los experimentos se obtuvieron a pH = 5, usando C <sub>-120</sub> = 15 mg/L de TC y dosis de 50/100 mg/mL.....	85
Tabla 8.14. Parámetros de los modelos de isothermas ajustados a los experimentos de equilibrio de adsorción de TC con las muestras BVO, HDL y 2BVO/HDL, en pH = 5, fuerza iónica (FI) = 0.01 N y T = 25 °C.	88
Tabla 8.15. Compilación de estudios de adsorción de TC sobre compuestos de BVO o HDL, detallando el rango de concentraciones de TC (C <sub>TC</sub> ), pH de la solución, dosis (mg/mL) y capacidad máxima de adsorción experimental (q <sub>exp</sub> ). ....	90
Tabla 8.16. Parámetros de los modelos de isothermas ajustados a los experimentos de equilibrio de adsorción de TC para el efecto de pH (4, 5 y 7) sobre la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL, usando FI = 0.01 N y T = 25 °C.....	91
Tabla 8.17. Valores de potencial Zeta de 2BVO/HDL (Figura 8.9) y distribución de especies de TC (Figura 2.2) a los distintos valores de pH. Valor de la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL (q <sub>80</sub> ) calculados a una C <sub>eq</sub> = 80 mg/L en pH = 4, 5 y 7, FI = 0.01 N y T = 25 °C. ....	92
Tabla 8.18. Parámetros de los modelos de isothermas ajustados a los experimentos de equilibrio de adsorción de TC para el efecto de FI (0.01, 0.10 y 0.50 N) sobre la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL a pH = 5 y T = 25 °C. ....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura de la molécula de TC y sus grupos funcionales principales. ....	5
Figura 2.2. Diagrama de distribución de especies de TC y la fracción molar de especies en función del pH de la solución. ....	6
Figura 2.3. Representación esquemática del principio de la fotocatalisis heterogénea. ....	10
Figura 2.4. Diagrama celda unitaria de la fase ortorrómbica del $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . ....	14
Figura 2.5. Diagrama de la celda unitaria de la fase monoclinica scheelita del $\text{BiVO}_4$ . ....	15
Figura 2.6. Representación esquemática del proceso de adsorción en fase líquida. ....	19
Figura 2.7. Representación estructural de los HDL. ....	23
Figura 2.8. Número de publicaciones científicas por año relacionadas a las palabras clave: fotodegradación, TC, BWO y BVO (a) y adsorción, TC, HDL y HDL-Mg/Al (b). (Datos obtenidos en sciencedirect.com).26	
Figura 6.1. Representación esquemática de la secuencia en la síntesis hidrotermal del HDL. ....	37
Figura 6.2. Representación esquemática de la secuencia en la síntesis hidrotermal del BVO y el BWO.38	
Figura 6.3. Representación esquemática del fotoreactor de lote utilizado en las cinéticas de fotodegradación de TC. ....	47
Figura 6.4. Representación esquemática del adsorbedor de lote usado en los experimentos de equilibrio de adsorción. ....	48
Figura 8.1. Difractogramas de rayos X del BWO, HDL y NEs de BWO/HDL (a), y del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (b). ....	54
Figura 8.2. Espectros Raman del BWO, HDL, y las NEs de BWO/HDL (a); del BVO, HDL y las NEs de BVO/HDL (b). La línea discontinua verde representa el espectro Raman experimental y la línea sólida el ajuste mediante curvas Lorentzianas (curvas grises). ....	56
Figura 8.3. Fotomicrografías SEM (a, c, d) y espectros EDX (b) de la NE 2BVO/HDL. ....	57
Figura 8.4. Imágenes SEM (a y d) y espectros EDX (b y c) de la NE BVO/2HDL. ....	58
Figura 8.5. Fotomicrografías TEM (a), HRTEM (b) y análisis STEM/EDX (c-h) de 2BVO/HDL (zona de contacto del BVO/HDL). ....	60
Figura 8.6. Fotomicrografías TEM (a), HRTEM (b) y análisis STEM/EDX (c-h) de la muestra 2BVO/HDL (región de HDL). ....	60
Figura 8.7. Isoterma de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ a 77 K obtenida para el HDL. La sección lateral representa un acercamiento en $P/P^0$ entre 0.82 y 1.0. ....	61
Figura 8.8. Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ a 77 K obtenidas para el BWO y NEs de BWO/HDL (a) y BVO y NEs de BVO/HDL (b). ....	62
Figura 8.9. Distribución de carga superficial del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (a) y del BWO, HDL y NEs de BWO/HDL (b) obtenidas por potencial Zeta. ....	64

Figura 8.10. Espectros UV-Vis de absorbancia difusa del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (a) y del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (b). .....	66
Figura 8.11. Gráficos Kubelka-Munk para determinación del $E_g$ del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (a), y BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (b). .....	67
Figura 8.12. Espectro amplio XPS (a) y espectros XPS de alta resolución de Bi 4f (b), V 2p (c) y O 1s (d) de BVO y 2BVO/HDL. ....	68
Figura 8.13. Espectro amplio XPS (a) y espectros XPS de alta resolución de C 1s (a), O 1s (b), Mg 1s (d) y Al 2p (e) del HDL y 2BVO/HDL. Determinación del máximo de la banda de valencia del HDL, BVO y 2BVO/HDL a través de sus espectros XPS de baja energía.....	69
Figura 8.14. Esquematación de la estructura de bandas de los compuestos BVO y HDL en el acoplamiento de la NE 2BVO/HDL y mecanismo de reacción para la formación de especies reactivas. ....	70
Figura 8.15. Espectros de emisión del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (a) y del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (b) obtenidos por fotoluminiscencia a una $\lambda_{excitación} = 385$ nm.....	72
Figura 8.16. Curvas de decaimiento de la concentración adimensional ( $C/C_0$ ) de TC usando BVO, HDL y las NEs de BVO/HDL (a) y BVO, HDL y las NEs de BVO/HDL (b). Las líneas representan el ajuste al modelo cinético de primer orden reversible (Ec. 2.17).....	73
Figura 8.17. Curvas $C/C_0$ de TC representadas hasta 45 min de irradiación usando las NEs 2BVO/HDL y 2BVO/HDL (a). Espectros de absorción UV-Vis de TC adquiridos a diferentes tiempos y con empleo de 2BVO/HDL (b). .....	75
Figura. 8.18. Efecto del pH de la solución en la actividad de 2BVO/HDL para degradar TC (a). Espectros de absorción UV-Vis de TC a pH 5, 7 y 9 a diferentes tiempos con el uso de 2BVO/HDL. ....	77
Figura 8.19. Difractogramas de rayos X de 2BVO/HDL (a) y el HDL (b) antes y después de su uso en la fotodegradación de TC a pH 5, 7 y 9. ....	79
Figura 8.20. Efecto de la dosis (masa 2BVO/HDL/volumen TC) en la fotodegradación de TC. ....	80
Figura 8.21. Efecto de la concentración inicial de TC ( $C_{-120}$ , $t = -120$ min) sobre la actividad de 2BVO/HDL. ....	81
Figura 8.22. Curvas $C/C_0$ de TC (a) y la degradación obtenida al máximo tiempo de irradiación (45 min) (b) con el uso de diferentes sustancias secuestrantes.....	82
Figura 8.23. Curvas $C/C_0$ de TC en función del tiempo de irradiación acumulativo del reúso de 2BVO/HDL (a). Valores de $\%E_{TC}$ (adsorción y fotodegradación) para cada ciclo de reúso (b).....	85
Figura 8.24. Difractogramas de rayos X de 2BVO/HDL sin uso y recuperada de los ciclos 3 y 5.....	86
Figura 8.25. Espectros FTIR de 2BVO/HDL sin uso y recuperada de los ciclos 3 y 5, además de TC. ..	87
Figura 8.26. Isotermas de adsorción de TC sobre BVO, HDL y 2BVO/HDL. Condiciones experimentales: pH = 5, FI = 0.01 N y T = 25 °C. Las líneas representan el ajuste de la isoterma de Langmuir. ....	88
Figura 8.27. Espectros de absorción UV-Vis de TC a diferentes concentraciones al inicio (a) y final (b) del proceso de adsorción con la NE 2BVO/HDL en pH = 5, FI = 0.01 N y T = 25 °C.....	90

Figura 8.28. Isotermas de adsorción de TC sobre 2BVO/HDL en pH 4, 5 y 7 a FI = 0.01 N y T = 25 °C. Las líneas representan el ajuste a la isoterma de Langmuir. ....	91
Figura 8.29. Distribución del potencial Zeta de la NE 2BVO/HDL saturada con diferentes $C_i$ de TC (a) y $\Delta$ Potencial Zeta de la NE en función de la masa adsorbida de TC a pH 4 y 5, T = 25 °C y FI = 0.01 N. ....	93
Figura 8.30. Efecto de la fuerza iónica de la solución de TC sobre la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL. Las líneas representan el ajuste a la isoterma de Langmuir. ....	95
Figura 8.31. Ilustración del mecanismo de adsorción por interacciones electrostáticas atractivas de TC sobre la NE 2BVO/HDL a pH = 5. ....	96

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El aumento poblacional y el desarrollo agrícola e industrial han generado la crisis global de agua. A esta problemática se añade la disminución de la calidad del agua y la aparición de contaminantes emergentes (CE). Los CE son generados del uso cotidiano de productos químicos como pesticidas, fertilizantes, fármacos y hormonas (AlAqad et al., 2024). En particular, el uso intensivo de fármacos ha incrementado la concentración de antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios en aguas residuales, debido a su liberación por excreción, descargas hospitalarias y residuos industriales del sector farmacéutico (Ahmadi et al., 2025). Por ejemplo, la tetraciclina (TC), un antibiótico utilizado en medicina humana y veterinaria (Antos et al., 2024), se ha detectado en diversos cuerpos de agua en concentraciones que oscilan entre 5 y 20 ng/L. Esto se debe a que cerca del 40 % de la TC administrada es excretada al ambiente sin metabolizar (Zhang et al., 2024b). Además, la TC presenta alta resistencia a la biodegradación, lo que favorece su persistencia en el ambiente, así como su toxicidad, bioacumulación y biomagnificación. La presencia constante de TC y otros fármacos en el ambiente puede ocasionar resistencia antimicrobiana y alteración de los ecosistemas acuáticos (Ahmadi et al., 2025).

Las etapas convencionales de tratamiento de aguas residuales, como la cloración, filtración y floculación, no son eficaces para eliminar CE (Ahmadi et al., 2025). Si bien existen métodos avanzados, como la separación por membranas, flotación-coagulación, ozonización y tratamientos biológicos, que ofrecen alta eficiencia, éstos presentan limitaciones importantes, como son: elevados costos operativos, alto consumo energético y dificultades de escalabilidad (Ewis et al., 2022). Por ello, resulta fundamental estudiar tecnologías alternativas que sean eficaces en la eliminación de CE y que posean capacidad de escalamiento. Dos de las técnicas más prometedoras para la eliminación de CE en solución acuosa son la fotocatalisis heterogénea y la adsorción. La fotocatalisis heterogénea, consiste en la degradación de moléculas orgánicas por conducto de especies altamente reactivas. Esta técnica ha demostrado gran efectividad en la eliminación de contaminantes orgánicos como colorantes y antibióticos, utilizando lámparas de alta potencia de Xe y Hg (Sinar et al., 2020). Sin embargo, la mayoría de los fotocatalizadores estables presentan limitaciones en la cantidad de sitios activos y absorción en la región de luz visible (Ahmadi et al., 2025). Por

otro lado, la adsorción implica la acumulación preferencial de un agente externo (adsorbato) sobre la superficie de un sólido poroso (adsorbente). Es una técnica sencilla, económica y efectiva para remover una gran variedad de contaminantes orgánicos, inorgánicos y biológicos (AlAqad et al., 2024). No obstante, la desventaja principal de la adsorción es la transferencia de contaminantes de una fase líquida a una fase sólida, generando residuos que requieren tratamiento adicional. Dado que la adsorción y la fotocatalisis heterogénea ocurren en la superficie de los materiales, una alternativa es combinar estos métodos para lograr una acción sinérgica, que permita tanto la adsorción como la transformación (degradación) de contaminantes. Esta integración puede mejorar significativamente la eficiencia del tratamiento, reducir los tiempos de reacción y minimizar el impacto ambiental (Ahmadi et al., 2025; AlAqad et al., 2024).

Entre los materiales más utilizados como fotocatalizadores destacan los óxidos metálicos (p. ej.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) debido a su estabilidad química y propiedades fotocatalíticas. Además, han sido aplicados satisfactoriamente de forma individual, combinados, o bien, modificados para mejorar su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos (Raizada et al., 2021; Dong et al., 2022). Por su parte, dentro de los materiales adsorbentes se encuentran las arcillas naturales, zeolitas, hidróxidos dobles laminares, materiales carbonosos y sílice. Estos adsorbentes presentan una estructura porosa que facilita el acceso a los sitios activos de adsorción (Zhang et al., 2024a; Dias et al., 2023).

Los óxidos metálicos basados en bismuto (Bi) como el  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  han demostrado su potencial para aplicaciones fotocatalíticas. Por un lado, el  $\text{BiVO}_4$  es un semiconductor tipo-n con alta estabilidad química, baja toxicidad y resistencia a la corrosión. Este compuesto presenta polimorfismo, siendo la fase monoclinica scheelita la que posee mayor actividad fotocatalítica en la región de luz visible (400–700 nm) debido a su banda prohibida ( $E_g$ ) igual a 2.4 eV (Beura et al., 2024). Por otro lado, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  es uno de los compuestos más simples de la familia de estructuras tipo Aurivillius. Presenta simetría cristalina ortorrómbica y se clasifica como un semiconductor tipo-n, destacando por su fotoestabilidad, baja toxicidad y un  $E_g$  entre 2.7 y 2.8 eV (Camacho-Ventura, 2024). Entre los materiales adsorbentes que más interés han cobrado en los últimos años destacan los

hidróxidos dobles laminares (HDL). Los HDL son compuestos sintéticos con estructura laminar tipo hidrotalcita, también conocidos como arcillas aniónicas. Presentan propiedades como alta capacidad de adsorción, intercambio aniónico, estabilidad química y biocompatibilidad (Jiménez-López et al., 2021). Su fórmula general es  $[M^{(II)}_1-xM^{(III)}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ , donde  $M^{(II)}$  y  $M^{(III)}$  son cationes metálicos divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , etc.) y trivalentes ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , etc.), respectivamente,  $A^{n-}$  es el anión entre láminas ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^-$ , etc.),  $x$  es la relación molar entre los cationes metálicos  $M^{(II)}$  y  $M^{(III)}$  y  $m$  es el número de moléculas de agua (Martínez y Carbajal, 2012).

Pocos estudios previos han reportado con éxito la combinación de óxidos de bismuto con hidróxidos dobles laminares para aplicaciones fotocatalíticas. Por ejemplo, Sun et al. (2022) prepararon un compuesto de  $(BiO)_2CO_3/HDL-MgAl$  vía hidrotermal y obtuvieron una degradación del 97 % de TC en 105 min de irradiación con una lámpara de mercurio (Hg) de 300 W. También, Yang et al. (2023) sintetizaron por ruta hidrotermal, NEs de  $BiVO_4/HDL-ZnCr$  y alcanzaron una remoción del 86 % de TC en 80 min bajo irradiación con una lámpara de xenón (Xe) de 500 W. En los dos casos, el acoplamiento de óxidos de bismutos y HDL, mejoró notablemente la actividad fotocatalítica. No obstante, hasta ahora no se han abordado las propiedades adsorbentes de este tipo de compuestos y, menos aún, se han diseñado NEs de  $Bi_2WO_6$  o  $BiVO_4$  y HDL de  $Al/Mg-CO_3$ .

En el presente trabajo se sintetizaron vía hidrotermal NEs novedosas y bifuncionales de  $Bi_2WO_6$  o  $BiVO_4$  y un HDL de  $Mg/Al-CO_3$  y se aplicaron en la eliminación de TC del agua. Lo anterior, combinando la actividad fotocatalítica de óxidos de bismuto y la capacidad adsorbente del HDL. Las NEs obtenidas se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas y se evaluaron en la fotodegradación de TC bajo irradiación luz LED visible. Se analizó el efecto de los parámetros del proceso (pH de la solución, dosis y concentración inicial TC) en el desempeño de la NE más activa para fotodegradar TC. Se identificaron las especies oxidativas encargadas de la degradación de TC mediante análisis de captura de especies y se postuló el mecanismo de transferencia de cargas en la NE. Se evaluó su estabilidad química y estructural a través de ciclos de reúso. Además, se realizó el estudio del equilibrio de adsorción de TC sobre la NE más fotoactiva. Se investigó el efecto del pH y fuerza iónica de la solución en la capacidad de NE para adsorber TC y se elucidó el mecanismo de adsorción.

## **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

### **2.1. Contaminación del agua**

El agua es un recurso esencial para el desarrollo de la vida en la tierra. Sin embargo, su calidad se ha visto afectada por la presencia de contaminantes orgánicos (pesticidas, hidrocarburos, fármacos), inorgánicos (nitratos, metales pesados, fosfatos) y biológicos (virus, bacterias, hongos). El uso intensivo del agua en actividades industriales, agrícolas y domésticas ha incrementado su deterioro, debido al aumento de descargas municipales e industriales, así como a la intensificación de cultivos y actividades de la ganadería. La contaminación del agua tiene consecuencias graves tanto para la salud humana como para los ecosistemas. Se estima que cerca de dos millones de muertes anuales están relacionadas con el acceso a agua no segura y el saneamiento inadecuado. Además, alrededor de un millón de especies animales y vegetales se encuentran en peligro de extinción, a causa de la alteración y deterioro de los ecosistemas acuáticos (UNESCO, 2024).

#### *2.1.1. Contaminantes emergentes*

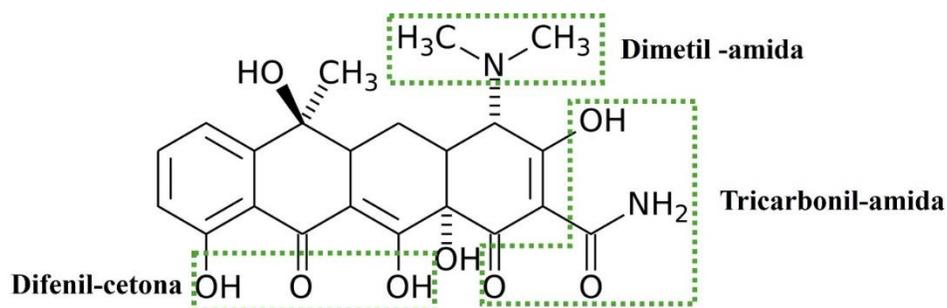
En las últimas décadas, gracias al desarrollo de métodos analíticos más sensibles, ha sido posible detectar en cuerpos de agua la presencia de CE, los cuales son potencialmente peligrosos y anteriormente pasaban desapercibidos. Los CE son sustancias químicas de origen natural o sintético cuya presencia en el ambiente, aunque en concentraciones muy bajas, puede ocasionar efectos nocivos sobre la salud humana y los ecosistemas (Jacobo-Marín, 2021). Entre ellos se incluyen una amplia variedad de compuestos, como fármacos, productos de cuidado e higiene personal, detergentes, productos de limpieza, hormonas, fertilizantes, herbicidas, pesticidas y surfactantes (Ramrakhiani et al., 2022). Por lo general, presentan alta solubilidad en agua y baja biodegradabilidad, lo que facilita su transporte a lo largo del ciclo hidrológico (Jacobo-Marín, 2021; Ramrakhiani et al., 2022). Adicionalmente, las plantas de tratamiento de agua equipadas con métodos convencionales no están diseñadas para eliminar este tipo de contaminantes, lo que permite su permanencia en los efluentes tratados, y su posterior descarga en cuerpos receptores (Jacobo-Marín, 2021).

La exposición continua a los CE puede inducir efectos como resistencia antimicrobiana, disrupción endocrina, mutagénesis, carcinogénesis y trastornos congénitos (Ramrakhiani et al., 2022). Pese a estos riesgos, los CE aún no se consideran contaminantes prioritarios, debido a que suelen encontrarse en concentraciones del orden de ng/L a µg/L, y a la falta de información sobre sus efectos a largo plazo (Gayosso-Morales, 2021; Jacobo-Marín, 2021).

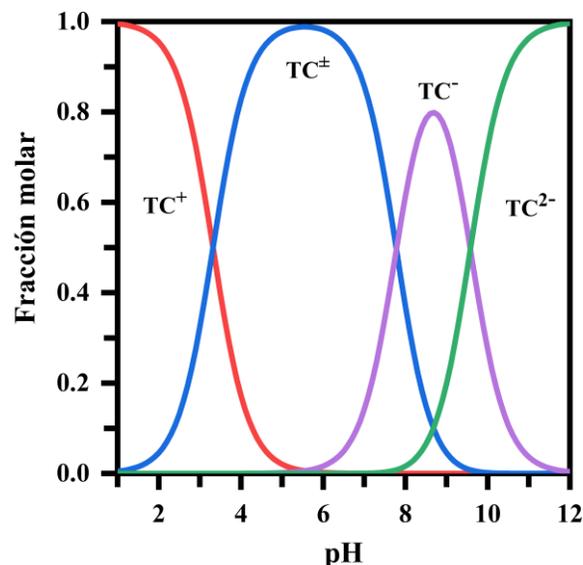
En México, no existen normativas específicas que establezcan límites máximos permisibles para CE en sistemas acuosos, por lo que estos compuestos no forman parte de los parámetros oficiales de análisis de la calidad del agua (Gayosso-Morales, 2021).

### 2.1.2. Tetraciclina (TC)

La tetraciclina (TC) es un antibiótico de amplio espectro utilizado en medicina humana y veterinaria (Fajardo-Puerto, et al., 2025). La estructura molecular de la TC se compone de cuatro anillos bencénicos y tres grupos funcionales principales: dimetil-amida, difeni-cetona y tricarbonil-amida (Figura 2.1). Además, presenta tres sitios ionizables con valores de pKa de 3.3, 7.7 y 9.5 para el grupo metano tricarbonilo, hidróxido cetofenólico y grupo difenil amino, respectivamente. Estos grupos ionizables, dan lugar a cuatro especies diferentes de TC en solución: catiónica ( $TC^+$ ), zwitteriónica ( $TC^\pm$ ) y dos formas aniónicas ( $TC^-$ ,  $TC^{2-}$ ), como se muestra en el diagrama de especiación de la Figura 2.2 (Soori et al., 2016).



**Figura 2.1.** Estructura de la molécula de TC y sus grupos funcionales principales.



**Figura 2.2.** Diagrama de distribución de especies de TC y la fracción molar de especies en función del pH de la solución.

La TC fue descubierta en la década de 1940 y se introdujo al mercado en 1948 como un antibiótico de “primera generación”. Desde entonces, se han desarrollado derivados, como la oxitetraciclina, doxiciclina y minociclina, que han ampliado su espectro de aplicación. A más de 70 años de su aprobación, la TC y sus compuestos análogos continúan en uso por su eficacia contra bacterias gram-positivas y gram-negativas (Pearson et al., 2025). Además, se emplean en el tratamiento de infecciones respiratorias, afecciones dermatológicas y como promotores del crecimiento en la ganadería (Teng et al., 2024).

Aunque actualmente muchas formulaciones de TC están restringidas al uso veterinario, sigue siendo uno de los fármacos más detectados en aguas residuales (Fajardo-Puerto, et al., 2025). Las principales fuentes de contaminación de TC provienen de efluentes agrícolas e industriales. Los tratamientos convencionales, como la separación física, filtración o procesos biológicos, no logran eliminar eficientemente este compuesto, permitiendo que llegue a cuerpos de agua (Saadati et al., 2016). Por ejemplo, se han reportado concentraciones promedio de TC de 0.11  $\mu\text{g/L}$  en aguas superficiales y hasta 0.17  $\mu\text{g/L}$  en efluentes de plantas de tratamiento en Estados Unidos (Saadati et al., 2016). Debido a su

persistencia en el ambiente y su baja biodegradabilidad, la TC representa un riesgo ecotoxicológico significativo. Su acumulación puede favorecer la evolución de genes resistentes a los antibióticos en las bacterias (Yang et al., 2024; Fajardo-Puerto et al., 2025). Asimismo, la exposición a concentraciones elevadas de TC en agua potable puede causar efectos adversos a la salud humana, como náuseas, vómito, diarrea y dolor abdominal. En casos más graves, se han reportado reacciones anafilácticas, efectos antianabólicos, pancreatitis, e incluso, pseudo tumor cerebral (Pearson et al., 2025).

### 2.1.3. Métodos de eliminación de TC y CE

La eliminación de TC de aguas residuales se ha convertido en un tema prioritario, debido a sus implicaciones en la salud humana y el efecto que causa en el equilibrio de los ecosistemas. La estructura química estable y la naturaleza no biodegradable dificultan su remoción mediante tratamientos convencionales como la filtración, los métodos biológicos o el intercambio iónico. Por lo tanto, en los últimos años se han desarrollado diversas tecnologías alternativas con resultados prometedores en la eliminación de CE (Ahmadijokani et al., 2022). A continuación, se describen brevemente algunas de las más relevantes.

*Adsorción:* Es una de las técnicas más utilizadas para la remoción de CE, especialmente compuestos farmacéuticos y de cuidado personal. Sus principales ventajas incluyen bajo costo, facilidad operativa, posibilidad de regeneración del adsorbente y eficiencia, que se puede mejorar mediante el ajuste de parámetros del sistema. Se ha reportado el uso exitoso de una amplia variedad de materiales naturales y sintéticos como zeolitas, residuos agrícolas, arcillas, polímeros y muchos más (Meena et al., 2024).

*Ultrafiltración:* Esta tecnología de membranas opera a baja presión y ha mostrado buena eficiencia en la retención de contaminantes orgánicos en diferentes matrices acuosas, incluidos los CE. Se han logrado tasas de retención de hasta el 100 % y, en estudios recientes, las membranas se han modificado con fotocatalizadores para mejorar la velocidad y eficiencia del proceso (Meena et al., 2024).

*Osmosis inversa:* Aunque es una técnica conocida por su aplicación en la purificación de agua, también ha demostrado ser eficaz para la eliminación de CE. Se han reportado

porcentajes de remoción de entre 85 % y 99 % para compuestos como ibuprofeno, paracetamol, cafeína, diclofenaco y dipirona (Meena et al., 2024).

*Cloración:* El uso de cloro gaseoso o hipoclorito, como agentes oxidantes, permite la degradación de algunos CE. Se han alcanzado eficiencias de eliminación superiores al 90 % para compuestos como naproxeno y diclofenaco. Sin embargo, para otros como ibuprofeno, ketoprofeno y triclosán, los porcentajes varían considerablemente entre 34 % y 80 %, y en algunos casos, el proceso resulta más lento en comparación con la ozonización (Meena et al., 2024).

*Ozonización:* Este proceso de oxidación avanzada se basa en el uso de ozono ( $O_3$ ), un agente altamente reactivo que ataca principalmente los anillos aromáticos presentes en muchos CE. Su eficiencia depende de parámetros como el pH, la temperatura y la dosis de ozono aplicada. Es eficaz para reducir significativamente la concentración de CE en aguas contaminadas (Meena et al., 2024).

*Fotocatálisis:* Consiste en la activación de un catalizador mediante irradiación lumínica, generando especies reactivas que degradan compuestos orgánicos. Materiales como  $TiO_2$  y el  $ZnO$  son los fotocatalizadores más estudiados. Esta técnica se ha aplicado exitosamente para la degradación de pesticidas, fármacos y la inactivación de microorganismos (Meena et al., 2024).

A pesar de que muchas de estas tecnologías ofrecen altos porcentajes de eliminación, presentan limitaciones como costo elevado, complejidad operativa, gran consumo energético y requerimiento de múltiples etapas. Sin embargo, la adsorción y la fotocatálisis destacan por su eficiencia, simplicidad, bajo impacto ambiental y potencial de escalamiento industrial, lo que las convierte en opciones particularmente atractivas para el tratamiento de aguas contaminadas con TC (Ahmadijokani et al., 2022).

## **2.2. Fotocatálisis heterogénea**

Como se mencionó anteriormente, la fotocatálisis es una tecnología eficaz para la eliminación de fármacos del agua, incluida la TC. Este proceso combina principios de la catálisis y la fotoquímica, y consiste en la aceleración de reacciones químicas mediante un

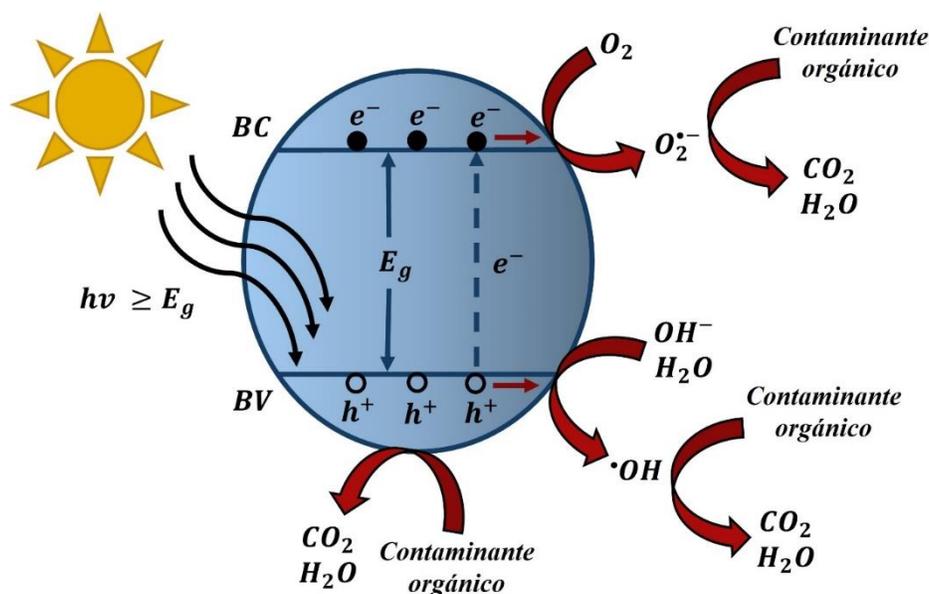
catalizador activado por energía lumínica (Gaur y Jagadeesan, 2021). La fotocatalisis pertenece a los procesos avanzados de oxidación (PAO), entre los que también se enlistan la ozonización, las ondas ultrasónicas, la sonoquímica y la radiación ultravioleta, todos ellos reconocidos por su potencial en el tratamiento químico del agua (Safari et al., 2015). La característica principal de los PAO es la generación de especies reactivas capaces de oxidar contaminantes orgánicos, transformándolos en compuestos menos tóxicos, o bien, mineralizarlos completamente (González-Ríos, 2021). La fotocatalisis puede clasificarse en dos tipos: homogénea, cuando el catalizador y los reactivos están en la misma fase, y heterogénea, cuando se encuentran en fases distintas. Ambos tipos pueden aplicarse a la purificación de agua, aunque la fotocatalisis heterogénea ha sido la más estudiada por sus ventajas prácticas.

En la fotocatalisis heterogénea, se emplean catalizadores sólidos (fotocatalizadores, FC), generalmente semiconductores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{CdS}$ , que pueden ser activados mediante luz ultravioleta o visible (Nguyen, 2020; Gaur y Jagadeesan, 2021). La eficiencia del proceso depende de factores experimentales, entre ellos: la concentración inicial del contaminante, la composición del FC, pH de la solución, dosis, el tipo de fuente de iluminación y las características del medio acuoso (Saadati et al., 2016; Nguyen et al., 2020). El creciente interés en la fotocatalisis heterogénea se debe a múltiples ventajas, por ejemplo, permite la degradación directa de compuestos tóxicos sin transferirlos a otra fase ni generar residuos secundarios como lodos, puede aprovecharse la luz solar como fuente de energía, ofrece altos porcentajes de eliminación, y permite una fácil recuperación y reutilización del FC, lo que mejora su viabilidad económica y ambiental (Foteinis et al., 2020; Nguyen et al., 2020).

### *2.2.1. Fenómeno de fotocatalisis heterogénea*

El término degradación fotocatalítica se refiere a la oxidación parcial o total de compuestos orgánicos en sustancias más simples y, preferentemente, menos tóxicas. En particular, la fotocatalisis heterogénea implica la transformación de contaminantes orgánicos en presencia de un FC, una fuente de radiación lumínica y agentes oxidantes como oxígeno o aire (Saadati et al., 2016). Los materiales semiconductores utilizados como FC poseen

bandas de valencia (BV) y conducción (BC) separadas por una brecha de energía conocida como ancho de banda prohibida o *band gap* ( $E_g$ ) (González-Rios, 2021). La Figura 2.3 ilustra el mecanismo fundamental de la fotocatalisis heterogénea que ocurre sobre y en las proximidades de la superficie del FC.



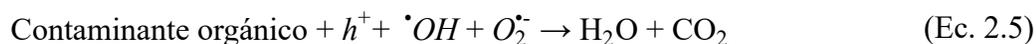
**Figura 2.3.** Representación esquemática del principio de la fotocatalisis heterogénea.

El proceso de fotodegradación inicia cuando el FC es activado por fotones, cuya energía ( $h\nu$ ) es igual o superior al  $E_g$  (Ec. 2.1). En ese momento, los electrones ( $e^-$ ) en la BV absorben esta energía y son promovidos a la BC, dejando en su lugar una deficiencia de carga negativa o huecos ( $h^+$ ). Esta excitación, da lugar a la formación de pares electrón-hueco ( $e^-$ - $h^+$ ), que son responsables de desencadenar las reacciones redox necesarias para la degradación del contaminante (Nguyen et al., 2020; Gaur y Jagadeesan, 2021). No obstante, estos pares tienden a recombinarse, lo que anula su capacidad reactiva. La recombinación reduce la eficiencia del proceso, por lo que debe evitarse mediante estrategias que favorezcan la separación y migración efectiva de los portadores de carga (Saadati et al., 2016).

En la segunda etapa del proceso, los  $e^-$  y  $h^+$  fotogenerados migran hacia la superficie del semiconductor, donde interactúan con las especies presentes en el medio acuoso (Ec. 2.2

a 2.4). Por un lado, los  $e^-$  reaccionan con el oxígeno disuelto, formando especies superóxidos ( $O_2^{\cdot-}$ ), mientras que los  $h^+$  oxidan los iones  $OH^-$  o moléculas de agua, generando radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ), especies altamente reactivas (Foteinis et al., 2020; Nguyen et al., 2020). Estas reacciones solo son posibles si los potenciales redox (eV) de los niveles energéticos del semiconductor son suficientes para promover la formación de  $O_2^{\cdot-}$  y  $\cdot OH$ . Adicionalmente, los  $h^+$  también pueden actuar directamente en la oxidación de contaminantes debido a su elevada reactividad. De este modo, las tres principales especies oxidantes involucradas en la fotocatalisis heterogénea son los  $h^+$ ,  $O_2^{\cdot-}$  y  $\cdot OH$  (Ec. 2.5). El proceso no es selectivo y se basa en reacciones redox con radicales libres, las cuales atacan las moléculas de los contaminantes orgánicos, transformándolas en subproductos de menor toxicidad. Idealmente, la fotodegradación conduce a la mineralización completa del contaminante, produciendo  $CO_2$  y  $H_2O$  (Foteinis et al., 2020).

La secuencia de reacciones involucradas en este proceso se puede representar de la manera siguiente (Gaur y Jagadeesan, 2021):



### 2.2.2. Fotocatalizadores

El término “fotocatálisis” se usó por primera vez en 1911 para describir la decoloración de azul de Prusia en solución acuosa empleando ZnO bajo iluminación. Posteriormente, en 1932 se reportó la capacidad del TiO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O para facilitar la reducción de AgNO<sub>3</sub> a Ag y de AuCl<sub>3</sub> a Au. Más de cuatro décadas más tarde, en 1977, se documentó la degradación de iones CN<sup>-</sup> y SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> usando TiO<sub>2</sub>, ZnO y CdS bajo irradiación con lámparas de xenón. A partir de entonces, la búsqueda de nuevos FC con mejores propiedades que el TiO<sub>2</sub> ha impulsado la exploración de diversos materiales como óxidos metálicos, sulfuros metálicos, compuestos no metálicos y estructuras metal-orgánicas (Thakur et al., 2024). Un FC ideal debe ser químicamente estable, inerte biológicamente, activo con luz visible, fácil de producir, eficaz, reutilizable, de bajo costo y ambientalmente seguro (Augugliaro et al., 2019). En este contexto, se han aplicado en procesos de fotocatalisis heterogénea diversos óxidos metálicos como ZnO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, etc. Estos materiales destacan por su abundancia, estabilidad térmica y química, biocompatibilidad, propiedades semiconductoras ajustables, capacidad de absorción de luz UV o visible y posibilidad de reutilización (Raizada et al., 2021). Sin embargo, para desarrollar un FC con mayor eficiencia fotocatalítica es necesario abordar ciertos aspectos como: (i) expandir la absorción de luz hacia la región visible, mediante la reducción del E<sub>g</sub>; (ii) mejorar la transferencia y separación de portadores de carga para reducir su recombinación; (iii) modificar la superficie del FC para facilitar la interacción entre el contaminante y el FC (Sudrajat y Nobatova, 2025).

Se han sugerido varias estrategias para mejorar el rendimiento de los FC, entre las que destacan el dopaje, la formación de heterouniones y la incorporación de materiales adsorbentes (Saadati et al., 2016; Raizada et al., 2021).

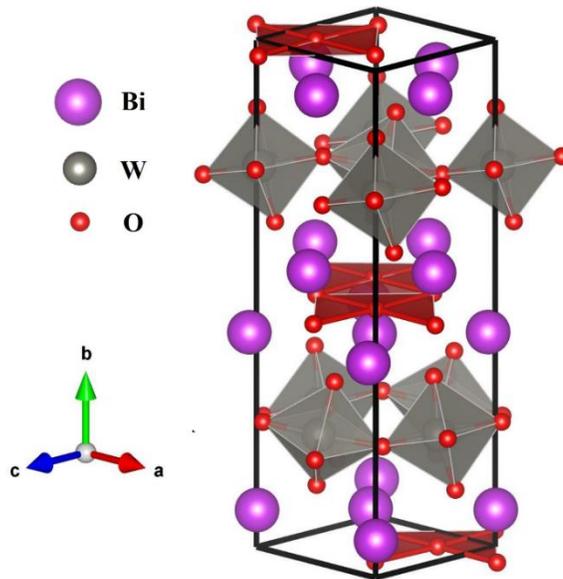
*1. Dopaje:* Consiste en incorporación de elementos metálicos, metales de transición o no metales en la red cristalina del semiconductor. Esto genera niveles de energía adicionales entre las BV y BC, facilitando la formación de trampas para  $e^-$  y  $h^+$ , lo que reduce la recombinación de los portadores de carga. En trabajos previos se ha publicado el uso de diversos elementos dopantes como V, Cr, Fe, Ni, W, B, C, N y S, etc. (Saadati et al., 2016).

2. *Heterouniones*: Esta técnica implica la combinación de dos o más semiconductores con diferentes anchos de banda, permitiendo que los  $e^-$  y  $h^+$  migren hacia los potenciales más favorables (negativo para  $e^-$  y positivo para  $h^+$ ). Esta transferencia eficiente mejora la separación de cargas y, por lo tanto, la actividad fotocatalítica (Sinar Mashuri et al., 2020; Sudrajat y Nobatova, 2025). Las heterouniones pueden clasificarse como  $n-n$ ,  $n-p$ ,  $p-n$  o  $p-p$ . Entre los semiconductores más comunes se encuentran los tipos- $n$ , como son:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , etc., y los tipo- $p$ :  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , entre otros (Thakur et al., 2024).

3. *Incorporación de materiales adsorbentes*: La combinación de fotocatalisis con adsorción puede generar un efecto sinérgico que mejore la eficiencia en la eliminación de contaminantes. Esta estrategia incrementa los sitios activos disponibles, favorece la interacción contaminante/FC, facilita la separación de cargas y reduce el  $E_g$ . En estudios recientes, se han integrado exitosamente algunos materiales adsorbentes en FC, como son: carbonizado, oxido de grafeno, zeolitas y nanotubos de carbono (Ahmadi et al., 2025).

#### 2.2.2.1. Tungstato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ )

Entre los FC más estudiados se encuentran los óxidos metálicos y destacan los de bismuto. Uno de los más representativos es el tungstato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ), un material que ha generado gran interés en los últimos años por sus propiedades fisicoquímicas (Koutavarapu et al., 2022). El  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  posee simetría ortorrómbica y pertenece a la familia de los compuestos Aurivillius, cuya estructura está compuesta por láminas de  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  alternadas con capas de octaedros  $[\text{WO}_4]^{2-}$  (Figura 2.4). Es un semiconductor tipo- $n$ , con un  $E_g$  de entre 2.6 y 2.7 eV, lo que le confiere una excelente absorción de fotones en la región de la luz visible ( $\sim 440$  nm) (Sun et al., 2023b; Teng et al., 2024).



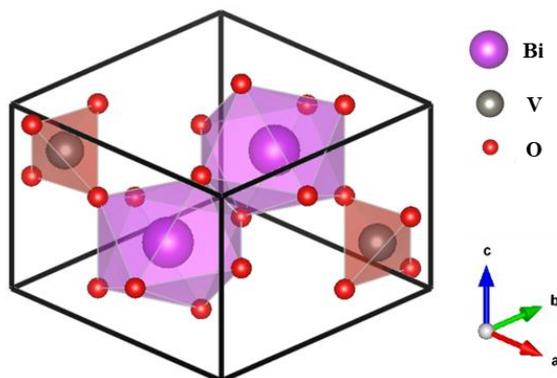
**Figura 2.4.** Diagrama celda unitaria de la fase ortorrómbica del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

El  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO) ha sido ampliamente investigado, debido a su potencial en diversas aplicaciones como fotocatalisis, celdas solares, catálisis heterogénea, producción de hidrógeno y procesos fotoquímicos. Sus principales ventajas incluyen abundancia natural, baja toxicidad y facilidad de obtención por rutas de síntesis como hidrotermal, sonoquímica y asistido por microondas (Campos et al, 2020; Sun et al., 2023b). Asimismo, el BWO se caracteriza por su alta estabilidad química y térmica, propiedad de transporte eficiente de electrones, fotoactividad con luz visible y capacidad oxidativa, lo que lo convierte en un FC ideal para aplicaciones ambientales (Mirhosseini et al., 2022). En particular, el BWO ha demostrado eficiencia en la degradación con luz visible de contaminantes orgánicos, incluidos antibióticos y colorantes (Camacho-Ventura, 2024).

#### 2.2.2.2. Vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ )

El vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) es otro óxido de bismuto que ha llamado la atención en aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas (Song, 2023). Este óxido metálico es un compuesto polimórfico que puede cristalizar en tres fases cristalinas distintas: monoclinica scheelita, tetragonal tipo zircón y tetragonal scheelita. Entre ellas, la fase monoclinica

scheelita (Figura 2.5) es la más fotosensible y presenta el mejor desempeño fotocatalítico bajo irradiación de luz visible (Palaniswamy et al., 2021; Mahi et al., 2024).



**Figura 2.5.** Diagrama de la celda unitaria de la fase monoclinica scheelita del BiVO<sub>4</sub>.

El BiVO<sub>4</sub> (BVO) es un semiconductor tipo-n con un  $E_g$  de aproximadamente 2.4 eV, lo que le permite absorber luz en la región visible del espectro electromagnético ( $\lambda \leq 520$  nm) (Huyen et al., 2021; Mahi et al., 2024). Adicional a sus propiedades ópticas, el BVO destaca por su alta estabilidad química, resistencia a la corrosión, baja toxicidad y bajo costo (Senasu et al., 2021; Beura et al., 2024). Este FC puede obtenerse fácilmente mediante síntesis hidrotérmica, solvotérmica y otras rutas convencionales, aprovechando la abundancia natural de sus precursores de Bi y V (Senasu et al., 2021; Mahi et al., 2024).

Las principales aplicaciones del BVO en fotocatalisis incluyen la reducción de CO<sub>2</sub> y la degradación de contaminantes orgánicos en agua. A pesar de su bajo valor de  $E_g$ , su actividad fotocatalítica se limita por la rápida recombinación de los pares  $e^-h^+$  y la baja cantidad de sitios activos (Song, 2023; Beura et al., 2024).

### 2.2.3. Modelos cinéticos en fotocatalisis heterogénea

Para evaluar, comprender y mejorar el rendimiento de las reacciones fotocatalíticas, es fundamental utilizar modelos cinéticos que permitan describir adecuadamente su comportamiento. Sin embargo, en la mayoría de los estudios sobre la fotodegradación de

fármacos, no se realiza un análisis cinético detallado y tampoco se ajustan los datos experimentales a modelos específicos. En los pocos estudios donde se aplica la interpretación por modelos cinéticos, el comúnmente utilizado es el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), junto con algunas variantes más complejas, que incorporan aspectos como la velocidad de excitación del FC, la recombinación de los pares  $e^-h^+$ , la formación de especies reactivas y la generación de subproductos durante el proceso (Purkait et al., 2025).

### 2.2.3.1. Primer orden reversible

Una reacción reversible se caracteriza porque su velocidad de reacción está en función de dos términos: la reacción directa, en la que los reactivos se transforman en productos, y la reacción inversa, en la que los productos se convierten nuevamente en reactivos. La característica principal de las reacciones reversibles es la tendencia al equilibrio, en el cual las velocidades de ambas reacciones se igualan, generando una aparente estabilidad en la concentración del reactivo limitante. Este comportamiento se observa como una asíntota en la curva de concentración (Constales et al., 2017).

Se sabe que en una reacción de primer orden reversible:



y que las velocidades de la reacción directa ( $r_{AB}$ ) e inversa ( $r_{BA}$ ) son:

$$-r_{AB} = k_{AB}C_A \quad (\text{Ec. 2.7})$$

$$r_{BA} = k_{BA}C_B \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde  $k_{AB}$  y  $k_{BA}$  son los coeficientes de velocidad de las reacciones directa e inversa, respectivamente. Asimismo,  $C_A$  y  $C_B$  corresponden a las concentraciones de A y B. Además, se considera que el cambio neto en la concentración de A y B en función del tiempo es:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_{AB} + r_{BA} = -k_{AB}C_A + k_{BA}C_B \quad (\text{Ec. 2.9})$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_{AB} - r_{BA} = k_{AB}C_A - k_{BA}C_B \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Ambas ecuaciones se encuentran acopladas, y al ser un sistema cerrado, se cumple que:

$$C_B + C_A = C_{A0} + C_{B0} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Para conocer el valor de  $C_A$  o  $C_B$  en cualquier instante, es necesario simplificar las ecuaciones. En el caso de  $C_A$ , se usa la Ec. 2.11 para sustituir  $C_B$ , partiendo de la condición de que en  $t = 0$ ,  $C_{B0} = 0$ , de este modo, la Ec. 2.9 se reescribe como:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_{AB}C_A + k_{BA}(C_{A0} - C_A) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Desarrollando y agrupando términos, se obtiene:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_{AB} + k_{BA})C_A + k_{BA}C_{A0} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

La Ec. 2.13 es una ecuación diferencial lineal de primer orden no homogénea, que puede resolverse por el método de factor de integración, cuya solución es:

$$C_A = \frac{k_{BA}}{k_{AB} + k_{BA}} \cdot C_{A0} + \frac{k_{AB}}{k_{AB} + k_{BA}} \cdot C_{A0} \cdot e^{-(k_{AB} + k_{BA})t} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Finalmente, la Ec. 2.14 puede simplificarse definiendo  $C_{A,eq}$  y  $k_{eq}$  que son la concentración de A y la constante de velocidad en el equilibrio (punto en el que se alcanza el equilibrio cinético,  $r_{AB} = -r_{BA}$ ), correspondientemente. Y que se expresan como:

$$C_{A,eq} = \frac{k_{BA}}{k_{AB} + k_{BA}} \cdot C_{A0} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

$$k_{eq} = k_{AB} + k_{BA} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Sustituyendo ambas expresiones en la Ec. 2.14 se obtiene:

$$C_A = C_{A,eq} + (C_{A0} - C_{A,eq}) \cdot e^{-k_{eq}t} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

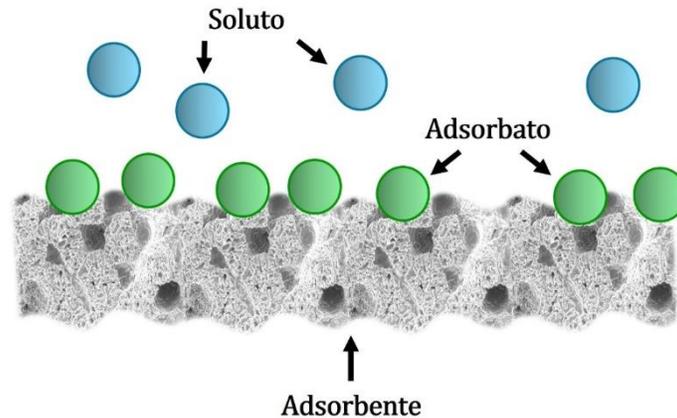
### 2.3. Adsorción en fase líquida

La adsorción en fase líquida se ha empleado en diversos sectores como el tratamiento de aguas, la industria alimentaria y la metalurgia, debido a su capacidad para remover selectivamente partículas o moléculas presentes en una solución (AlAqad et al., 2024). Especialmente, la tecnología de adsorción y su aplicación en la purificación de agua ha atraído gran interés gracias a ventajas como alta eficiencia, bajo costo, bajo impacto ambiental y simplicidad operativa. Esta técnica destaca por su versatilidad, ya que permite la eliminación de contaminantes tanto solubles como insolubles, de naturaleza orgánica, inorgánica, e incluso, biológica, los cuales son difíciles de eliminar mediante otros métodos convencionales (Asadpour et al., 2023; Ewis et al., 2022).

La eficacia del proceso de adsorción depende de diversas características del adsorbente, entre ellas el área específica, la cantidad y accesibilidad de sitios activos, la selectividad, la porosidad del adsorbente, entre otros. Por ello, se emplean materiales con estructuras porosas y altas áreas específicas que favorecen las interacciones con los contaminantes. Algunos de los adsorbentes más utilizados incluyen carbones activados, zeolitas, sílice, alúmina activada y arcillas (Moreno-Piraján, 2007; Zhang et al., 2024b).

#### 2.3.1. Fundamentos de adsorción

La adsorción se refiere a la unión física o química de una sustancia a otra. A diferencia de la absorción, que implica un fenómeno volumétrico, la adsorción es un fenómeno superficial que ocurre en la interfaz entre dos fases, típicamente líquido-sólido o sólido-gas (Tien, 2019). En la Figura 2.6 se esquematiza la adsorción en fase líquida, donde las moléculas presentes en la solución (solute) interactúan con la superficie de un sólido (adsorbente). Cuando existe afinidad ente ambos, se establecen interacciones atractivas que favorecen la acumulación selectiva del soluto en la superficie del adsorbente. Una vez que las moléculas del soluto se han depositado sobre la superficie del adsorbente, se le denomina adsorbato (Crittenden y Thomas, 1998; Moreno-Piraján, 2007).



**Figura 2.6.** Representación esquemática del proceso de adsorción en fase líquida.

De acuerdo con la naturaleza de las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, la adsorción puede clasificarse en dos tipos principales: física o química. La adsorción física o *fisisorción* se basa en interacciones de tipo Van der Waals o electrostáticas. Estas fuerzas suelen ser débiles, lo que provoca que el proceso sea generalmente reversible (Litter et al., 2010; Suzuki, 1990). Por otro lado, la adsorción química o *quimisorción* ocurre cuando las moléculas del soluto forman enlaces químicos, iónicos o covalentes, con la superficie del adsorbente. Estas interacciones son más fuertes, específicas e irreversibles, por lo que requieren una mayor cantidad de energía para que ocurran (Litter et al., 2010; Tawfik, 2022).

### 2.3.2. *Parámetros que afectan la adsorción*

La capacidad de adsorción de un material y su eficacia en la eliminación de contaminantes en soluciones acuosas depende de diferentes parámetros fisicoquímicos, como son: el pH de la solución, la temperatura, la fuerza iónica (concentración de iones), la carga superficial, las propiedades de textura del adsorbente y la cantidad de sitios activos disponibles (Ewis et al., 2022; Días et al., 2023). Comprender el efecto de estas variables permite mejorar la capacidad de los materiales adsorbentes para remover contaminantes específicos.

- *pH de la solución:* Es uno de los parámetros más importantes en el proceso de adsorción, ya que afecta tanto la carga superficial del adsorbente como la ionización de los grupos funcionales del soluto. La evaluación del efecto del pH permite inferir las posibles interacciones entre el adsorbente y adsorbato (Nugraha et al., 2025).
- *Temperatura:* Puede modificar la estabilidad del adsorbato, las propiedades fisicoquímicas del adsorbente y la naturaleza de las interacciones entre el adsorbato/adsorbente. El estudio del equilibrio de adsorción a diferentes valores de temperatura permite determinar si el proceso es endotérmico, exotérmico o independiente de esta variable (Aktar, 2021).
- *Fuerza iónica:* La presencia de iones en solución durante el proceso de adsorción puede modificar la carga superficial del adsorbente al introducirse en la interface sólido/líquido. Además, según el tipo y concentración de los iones, pueden ocurrir interacciones atractivas o repulsivas con el adsorbato, lo que afecta la eficiencia del proceso (Moreno-Piraján, 2007).
- *Carga superficial:* La adsorción depende directamente de las características de la superficie del adsorbente. La carga eléctrica del adsorbente es determinante para establecer interacciones con especies cargadas en solución. Esta carga, que puede ser positiva o negativa, se expresa en mV y puede determinarse mediante métodos de titulación ácido-base o medición del potencial Zeta (Litter et al., 2010).
- *Propiedades de textura:* Las propiedades de textura como el área específica, el volumen y la distribución de tamaños de poro influyen directamente en la capacidad de adsorción. Una mayor área específica ( $S_{BET}$ ) proporciona más sitios de contacto para el adsorbato. Asimismo, un mayor volumen de poro facilita el alojamiento de moléculas, especialmente de gran tamaño, mientras que el tamaño de poro determina su accesibilidad. Según su diámetro, los poros se clasifican en microporos (< 2 nm), mesoporos (2 – 50 nm) y macroporos (> 50 nm) (Suzuki, 1990; Moreno-Piraján, 2007).
- *Sitios activos disponibles:* Los sitios activos son regiones específicas de la superficie del adsorbente donde ocurren las interacciones adsorbente-adsorbato. Un mayor número de sitios activos proporciona un incremento en la capacidad de adsorción (Dias et al., 2023).

### 2.3.3. *Materiales adsorbentes*

El primer registro que se reporta sobre el uso de materiales con propiedades adsorbentes data del año 1600 a.C. en el antiguo Egipto, donde se empleaba materia orgánica carbonizada con propósitos médicos (Suzuki, 1990). Desde entonces, se han desarrollado una gran variedad de materiales adsorbente para diversas aplicaciones. Particularmente, los estudios actuales sobre el tratamiento de agua mediante adsorción para eliminar antibióticos se enfocan principalmente en el uso de carbón activado, arcillas, zeolitas y materiales derivados de residuos (Nugraha et al., 2025). Un material adsorbente ideal debe ser no tóxico, amigable con el medio ambiente, selectivo, reutilizable y poseer una alta capacidad de adsorción (AlAqad et al., 2024). De forma general, los adsorbentes pueden clasificarse en: materiales carbonosos, residuos agrícolas, adsorbentes poliméricos, residuos industriales, aluminosilicatos, bioadsorbentes, adsorbentes inorgánicos y estructuras metal-orgánicas (Saleh et al., 2020). A continuación, se describen brevemente algunos de los grupos más relevantes.

1. *Materiales carbonosos*: Son ampliamente utilizados en procesos de separación y purificación, especialmente para remover compuestos farmacéuticos de soluciones acuosas. Los principales materiales carbonosos incluyen el carbón activado, el carbonizado, xerogeles de carbono, grafeno y nanotubos de carbono. Estos materiales pueden presentarse en diversas formas como polvo, gránulos, fibras o telas (Mahdavi et al., 2025). Además, destacan por su alta área específica, estructura porosa compleja y presencia de grupos funcionales básicos y ácidos (Moreno-Piraján, 2007).

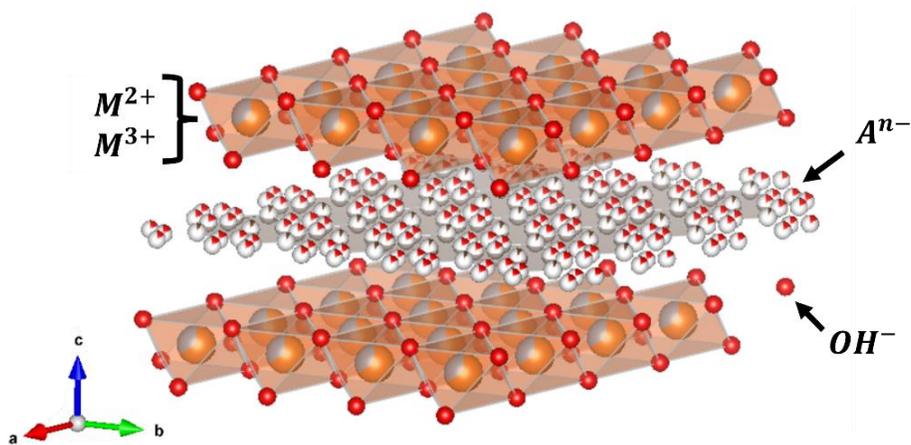
2. *Materiales poliméricos*: Los polímeros están constituidos por largas cadenas de monómeros, y aunque en general presentan menores capacidades de adsorción, ofrecen ventajas como resistencia mecánica, durabilidad y versatilidad estructural. Ejemplos comunes incluyen el tereftalato de polietileno (PET), polietileno de alta densidad (HDPE), cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS), ácido poliláctico (PLA) y tereftalato de polietileno de origen biológico (Bio-PET). Su eficiencia puede mejorarse mediante el diseño de estructuras como nanofibras, que incrementan el área específica disponible para la adsorción (Mahdavi et al., 2025).

3. *Aluminosilicatos*: Esta categoría incluye materiales minerales, tanto naturales como sintéticos, tales como arcillas, alúmina, zeolitas y sílice (Nugraha et al., 2025). En primer lugar, la alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) es un material mesoporoso inorgánico semicristalino, eficaz en la remoción de iones fluoruro y arsénico del agua (Litter et al., 2010). Por su parte, las arcillas son aluminosilicatos presentes en sedimentos y rocas. Poseen propiedades como alta área específica, estructura laminar, estabilidad química y capacidad de intercambio iónico. Entre las más comunes se encuentran la illita, caolinita, vermiculita, montmorillonita y sepiolita. La sílice, por su estructura porosa y estabilidad mecánica, se ha aplicado en la adsorción de fármacos como carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno y tetraciclina. Mientras que las zeolitas son materiales cristalinos tridimensionales compuestos principalmente de aluminosilicatos, como la modernita y la faujasita. Su elevada porosidad, estabilidad térmica y alta selectividad las hacen adecuadas para la adsorción de compuestos farmacéuticos (Mahdavi et al., 2025).

#### 2.3.3.1. *Hidróxido doble laminar*

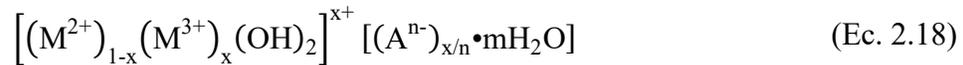
Los hidróxidos dobles laminares (HDL), también conocidos como arcillas aniónicas o sintéticas, no pertenecen estrictamente a la familia de las arcillas, aunque comparten ciertas similitudes estructurales. Están formados por láminas tipo brucita, donde cationes metálicos divalentes y trivalentes se incorporan de manera isomórfica, generando una carga positiva compensada por aniones interlaminares (Long et al., 2023). Esta familia de materiales fue descubierta en 1842 en Suecia, aunque no fue hasta 1915, cuando Menasse reportó por primera vez la estructura exacta de la hidrotalcita ( $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), un mineral natural análogo a los HDL basados en Al y Mg (Boumeriame et al., 2022).

La estructura típica de un HDL se muestra en la Figura 2.7. Cada catión metálico está coordinado octaédricamente por seis iones  $\text{OH}^-$ , formando láminas cargadas positivamente. La sustitución parcial de cationes divalente ( $\text{M}^{2+}$ ) por trivalentes ( $\text{M}^{3+}$ ) origina este exceso de carga, que es compensado por aniones ( $\text{A}^-$ ) en el espacio interlaminar. Estas regiones también contienen moléculas de agua (Chaillot et al., 2021; Ahmad et al., 2024).



**Figura 2.7.** Representación estructural de los HDL.

La fórmula química general de los HDL se expresa como:



donde  $x = \frac{M^{3+}}{(M^{2+} + M^{3+})}$  representa la relación molar de los cationes metálicos  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$ ,  $n$  es la carga del anión  $A^-$  y  $m$  es número de moléculas de  $H_2O$  (Jiménez-López et al., 2023). Se ha reportado que esta relación impacta en las propiedades estructurales de los HDL, recomendándose un intervalo de  $x$  entre 0.2 y 0.4 para obtener materiales con buen desempeño (Buema et al. 2024). Es posible obtener una amplia variedad de HDL combinando diferentes cationes  $M^{2+}$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) y  $M^{3+}$  ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ), junto con distintos aniones  $A^-$  ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ) (Boumeriame et al., 2022; Jimenez-López, 2023).

Los HDL pueden sintetizarse fácilmente mediante distintos métodos, dependiendo del grado de cristalinidad y pureza deseado. Entre las rutas más comunes se encuentran la coprecipitación, el tratamiento hidrotérmal, la hidrólisis controlada, la irradiación con microondas, la activación con vapor y el método sol-gel (Chaillot et al., 2021). Independientemente del método de síntesis, los HDL presentan características sobresalientes como alta estabilidad, alta área específica y capacidad de intercambio aniónico (Campos et al., 2020). Una característica distintiva de estos materiales es su capacidad de reconstrucción

estructural o efecto memoria: tras ser calcinados y perder su estructura laminar, pueden recuperarla al rehidratarse (Borges et al., 2020). Gracias a su estructura porosa y afinidad con distintos compuestos, los HDL muestran una elevada capacidad de adsorción de aniones, así como la capacidad de adsorber algunos metales pesados, colorantes, fármacos y pesticidas, lo que los hace útiles en el tratamiento de aguas contaminadas con especies tanto orgánicas como inorgánicas (Campos et al., 2020). Adicional a su aplicación como materiales adsorbentes, los HDL se han estudiado por su actividad catalítica, particularmente en procesos fotocatalíticos y electroquímicos (Qin et al., 2023).

#### *2.3.4. Modelos de isotermas de adsorción*

Los modelos de isotermas de adsorción son representaciones matemáticas que interpretan el comportamiento experimental del sistema adsorbente-adsorbato en equilibrio; específicamente, la cantidad adsorbida en equilibrio ( $q$ ) en función de la concentración del soluto remanente en solución. Estas representaciones reflejan la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, y se aplican en condiciones de temperatura constante, como sugiere el término isoterma.

Las isotermas se han utilizado para interpretar procesos de adsorción, ya que proporcionan información sobre las interacciones superficiales, la heterogeneidad del material, la capacidad máxima de adsorción y el tipo de mecanismos involucrados. Sin embargo, el ajuste de los datos experimentales a un modelo específico no implica que el sistema siga estrictamente dicho comportamiento. Entre los modelos más empleados para describir datos de equilibrio en procesos de adsorción, se encuentran las isotermas de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz, los cuales se describen a continuación (López-Cano, 2024).

##### *2.3.4.1. Langmuir*

La isoterma de Langmuir describe la adsorción en monocapa sobre una superficie con sitios activos homogéneos, donde cada sitio tiene la misma energía de adsorción (Sun et al., 2023a). Su expresión matemática es:

$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

donde  $C$  es la concentración de soluto (mg/L),  $K_L$  es la constante de Langmuir relacionada a la energía de adsorción (L/mg) y  $q_m$  es la capacidad de adsorción máxima estimada por el modelo (mg/g).

#### 2.3.4.2. *Freundlich*

La isoterma de Freundlich corresponde a casos donde el proceso de adsorción ocurre en superficies energéticamente heterogéneas. A diferencia de la isoterma de Langmuir, este modelo no asume una saturación de superficie, por lo que permite una adsorción ilimitada a altas concentraciones (Sidiali et al., 2023). La ecuación matemática para este modelo es:

$$q = kC^{1/n} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

donde  $k$  ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ ) y  $n$  son constantes de Freundlich asociadas a la capacidad e intensidad de adsorción, respectivamente.

#### 2.3.4.3. *Radke-Prausnitz*

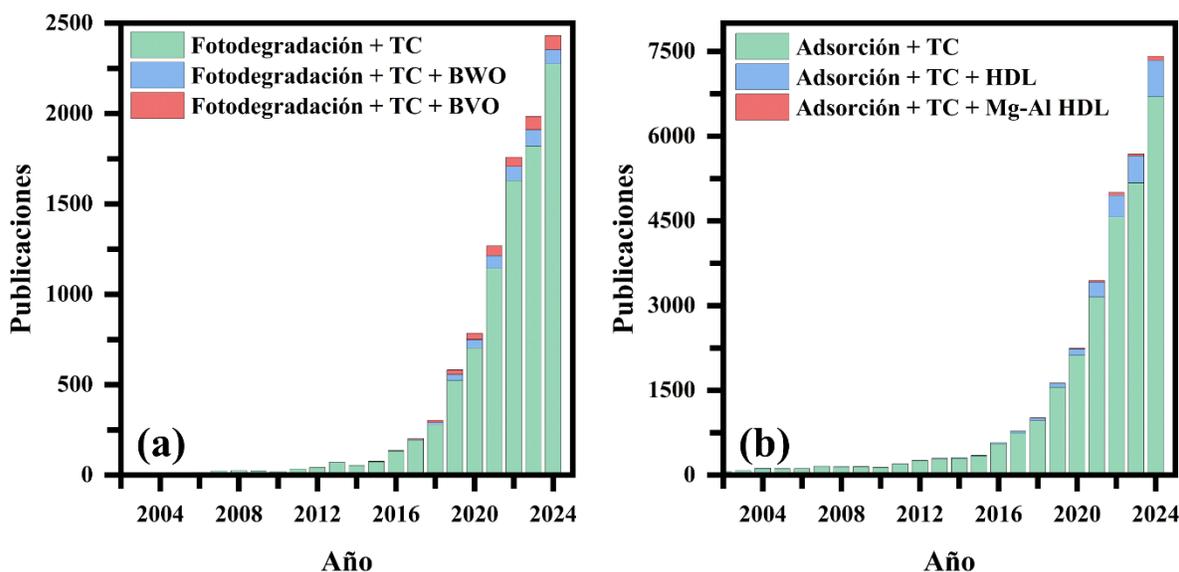
La isoterma de Radke-Prausnitz se utiliza cuando la concentración de adsorbato en el sistema de adsorción es baja ( $bC^\beta \ll 1$ ). Este modelo combina elementos de las isotermas de Freundlich y Langmuir, por lo que puede describir comportamientos intermedios. (Serafín y Dziejarski, 2023). Este modelo se representa con la expresión siguiente:

$$q = \frac{aC}{1 + bC^\beta} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

con  $a$  (L/g),  $b$  ( $(\text{L/g})^\beta$ ) y  $\beta$  como constante de Radke-Prausnitz y  $q$  (mg/L) la capacidad de adsorción de soluto sobre el adsorbente.

## 2.4. Estudios previos sobre eliminación de TC del agua

En el contexto establecido hasta ahora, se puede comprender el creciente interés en el uso de técnicas como la fotodegradación y la adsorción para la eliminación de CE, entre éstos el antibiótico TC. La necesidad de desarrollar fotocatalizadores y adsorbentes innovadores con alta eficiencia en la remoción de contaminantes presentes en el agua, ha impulsado la investigación en materiales avanzados y nanoestructurados, como los óxidos de bismuto y HDL. En la Figura 2.8 se muestra el incremento anual en el número de artículos científicos publicados relacionados con las temáticas de fotodegradación, adsorción, TC, BWO, BVO y HDL, lo que evidencia la creciente atención que estos tópicos han recibido en la literatura científica.



**Figura 2.8.** Número de publicaciones científicas por año relacionadas a las palabras clave: fotodegradación, TC, BWO y BVO (a) y adsorción, TC, HDL y HDL-Mg/Al (b). (Datos obtenidos en sciencedirect.com).

En las secciones siguientes se resumen los resultados más importantes reportados en los últimos años sobre la eliminación de TC en soluciones acuosas mediante fotocatalisis y adsorción, empleando diversos materiales, entre ellos BWO, BVO y HDL.

#### 2.4.1. Estudios sobre fotodegradación de TC

Palaniswamy et al. (2021) sintetizaron BVO vía hidrotermal, obteniendo nanopartículas esféricas de 300 a 500 nm de diámetro, fase cristalina monoclinica scheelita y un  $E_g$  de 2.42 eV. Se evaluó la capacidad fotocatalítica del BVO para degradar TC bajo luz visible proveniente de una lámpara compacta de 32 W. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron con una dosis de 200/200 mg/mL, concentración de TC de 15 mg/L y 180 min de irradiación. Posterior al periodo de iluminación, el  $\%X_{TC}$  obtenido con el uso de BVO fue de 51 %.

Long et al. (2023) reportaron la síntesis hidrotermal de un HDL de Mg/Al- $CO_3$  (HDL). El HDL exhibió morfología laminar con espesores de  $\sim 100$  nm, área  $S_{BET}$  de 17.9  $m^2/g$  y  $E_g$  de 4.2 eV. El compuesto se utilizó en la degradación fotocatalítica de TC bajo luz visible, utilizando una masa de HDL de 500 mg en una solución de 15 mg/L de TC, irradiada con una lámpara de mercurio (Hg) de 500 W durante 140 min. El porcentaje de degradación alcanzado fue del 75 %.

López-Cano et al. (2024) prepararon BWO mediante una ruta de sales fundidas asistida por metátesis, obteniendo un BWO con simetría ortorrómbica y morfología de platos extendidos aglomerados,  $E_g$  de 2.7 eV y  $S_{BET}$  de 8  $m^2/g$ . Se evaluó su actividad fotocatalítica en la eliminación de TC bajo luz visible de LEDs azules (19 W), agregando 60 mg de BWO en 100 mL de solución de TC de concentración 20 mg/L. Después de 120 min de irradiación, se obtuvo un 63 % de degradación.

Sun et al. (2022) sintetizaron compuestos BC/HDL combinando  $(BiO)_2CO_3$  (BC) y un HDL de Mg/Al preparado vía hidrotermal, con distintas proporciones en peso de HDL (5, 10, 15 y 20 %). Los compuestos presentaron una combinación de BC en una estructura con prismas poligonales recubiertos por nanoláminas de HDL. Los  $E_g$  del BC y HDL puros fueron de 3.0 y 4.1 eV, respectivamente, mientras que los compuestos BC/HDL mostraron valores intermedios. El compuesto BC/HDL con 15 % de HDL (BC/HDL-15) presentó la mayor eficiencia fotocatalítica, alcanzando un 97 % de degradación de TC después de 105 min de irradiación con una lámpara de xenón (Xe) de 300 W, empleando una dosis de 1 mg/mL en una solución de 15 mg/L de TC. El  $\%X_{TC}$  obtenido con el compuesto BC/HDL-15 fue

superior a los del HDL y BC puros, los cuales degradaron un 60 y 92 %, correspondientemente.

Yang et al. (2023) desarrollaron heterouniones de BVO y HDL de Zn/Cr (BVO/HDL), sintetizados por método hidrotermal con diferentes relaciones molares de BVO (0.3, 0.5, 1 y 3). Se observaron morfologías de hojuelas lisas (BVO) y nanoláminas apiladas (HDL). En la heterounión 0.5 BVO/HDL, ambas estructuras formaron estructuras jerárquicas tridimensionales con alta  $S_{BET}$  ( $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Las pruebas fotocatalíticas con luz visible de una lámpara de Xe de 500 W mostraron una degradación del 88 % para 0.5 BVO/HDL en 80 min de irradiación, superando los valores alcanzados por los materiales puros (44 % para BVO y 48 % HDL). Todos los experimentos fueron realizados utilizando una masa de 30 mg de material dispersado en 50 mL de una solución de TC de 15 mg/L.

Liu et al. (2024) sintetizaron heteroestructuras basadas en BWO y HDL de Ni/Co (BWO/HDL) mediante un método de síntesis combinado, hidrotermal y solvotermal. Se evaluaron composiciones con 3, 9 y 15 % en peso de HDL. Las heteroestructuras presentaron gránulos aglomerados (BWO) incrustados entre nanoláminas apiladas de HDL. Los  $E_g$  de los materiales puros fueron 2.6 eV (BWO) y 2.2 eV (HDL), mientras que BWO/HDL con 9 % de HDL (BWO/HDL-9) mostró un  $E_g$  de 2.6 eV. La evaluación fotocatalítica bajo luz de una lámpara de Xe de 300 W empleó 25 mg de fotocatalizador en 50 mL de solución de TC (15 mg/L). Después de 100 min de irradiación, se logró una degradación del 97 % con BWO/HDL-9, superando a los materiales individuales. Los  $\%X_{TC}$  alcanzados por las bases BWO y HDL fueron 50 y 60 % en el mismo orden.

#### *2.4.2. Estudios sobre adsorción de TC*

Después de la revisión bibliográfica, no se encontraron reportes sobre la adsorción de TC utilizando BVO o HDL individuales o en combinación directa entre ambos. Sin embargo, en la siguiente sección se desglosan los hallazgos más significativos reportados en trabajos recientes sobre adsorción de TC empleando algunas combinaciones de BVO o HDL con otros materiales.

Wang et al. (2019) sintetizaron una serie de compuestos de  $\text{BiVO}_4$  (BVO) y  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (BTO) decorados con nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (FO), mediante una ruta hidrotermal. De las diferentes muestras obtenidas, la relación 6:1 fue la que presentó mejores propiedades adsorbentes, exhibiendo una morfología de flores esféricas jerárquicas con diámetros de 1 a 2  $\mu\text{m}$  y un  $S_{\text{BET}}$  de 63  $\text{m}^2/\text{g}$ . Para los estudios de equilibrio de adsorción de TC se utilizaron 100 mg de adsorbente en 100 mL de solución de TC en diferentes concentraciones (50, 100, 150, 200 y 250 mg/L), a 25 °C. Los datos experimentales se interpretaron mediante la isoterma de Langmuir, obteniéndose una capacidad máxima de adsorción ( $q_m$ ) de 103.0 mg/g. Se propuso que el mecanismo de adsorción de TC sobre BVO/BTO/FO fue enlaces de hidrógeno e intercambio iónico.

Nguyen et al., (2022) publicaron el acoplamiento de compuestos de HDL de Zn/Al y carbonizado (BC) derivado de bagazo, variando la relación molar de Zn:Al (2:1, 3:1 y 4:1). El compuesto con mejor desempeño fue el obtenido con relación 3:1 (BC/HDL31), en el cual se logró un aumento significativo del  $S_{\text{BET}}$  hasta 456  $\text{m}^2/\text{g}$ , atribuido a su morfología de hojuelas irregulares aglomeradas en cúmulos semiesféricos. Los experimentos de equilibrio de adsorción de TC se realizaron a 25 °C, usando una dosis de 0.01 mg/mL en 25 mL de solución de TC (2 – 50 mg/L). La interpretación de los valores experimentales de equilibrio de adsorción mediante el modelo de Langmuir estimó un valor de  $q_m$  de 58.0 mg/g. El mecanismo de adsorción propuesto incluyó interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales del carbonizado y la TC.

Asadpour et al. (2023) prepararon nanocompuestos de HDL de Mg/Al con carbón activado (CA), mediante un proceso hidrotermal seguido de la incorporación de CA en proporciones de 10 – 50 % en peso, utilizando ultrasonido y agitación magnética. El nanocompuesto con 20 % de CA (20-CA/HDL) mostró una morfología de láminas (HDL) recubiertas con micropartículas irregulares de CA, y una mejora en el área específica, pasando de 65  $\text{m}^2/\text{g}$  (HDL puro) a 105  $\text{m}^2/\text{g}$ . La capacidad de adsorción de TC sobre 20-CA/HDL en el equilibrio se determinó empleando soluciones de TC en concentraciones de 20 a 200 mg/L y agregando determinada cantidad de material adsorbente. Después de alcanzar el equilibrio, los datos se ajustaron al modelo de Langmuir y se obtuvo un  $q_m$  de 106.4 mg/g.

### CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN

La escasez de agua es una problemática mundial, que se ha intensificado por el deterioro de su calidad, debido a la presencia de residuos orgánicos, microorganismos patógenos, metales pesados y CE (Zhang et al., 2024b). Entre los CE destacan hormonas, pesticidas y fármacos, cuya presencia en los cuerpos de agua es preocupante por su persistencia, toxicidad y efectos adversos para la salud humana y los ecosistemas acuáticos (Letsoalo et al., 2023). En particular, los fármacos se han convertido en una importante fuente de contaminación, ya que el aumento de su producción y consumo han resultado en la descarga continua de principios activos de diversos antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios en aguas residuales. Esta situación se agrava, dado que las plantas de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas para eliminar los CE, lo que provoca su liberación sin control a los cuerpos de agua superficiales y su eventual uso en actividades agrícolas e industriales (Jacobo-Marín y de León, 2021). Ante esta problemática, se ha intensificado la necesidad de estudiar e implementar tecnologías de tratamiento avanzadas, eficientes y sostenibles. Entre éstas, la fotocatalisis heterogénea, capaz de oxidar y mineralizar compuestos orgánicos, y la adsorción, que destaca por su simplicidad operativa y su capacidad para adsorber CE. No obstante, ambas técnicas presentan limitaciones; la fotocatalisis enfrenta desafíos relacionados con la absorción de luz y la rápida recombinación de cargas, mientras que la adsorción genera residuos secundarios que requieren confinamiento. Una estrategia prometedora consiste en combinar ambas técnicas a través del diseño de NEs bifuncionales que integren nanomateriales adsorbentes en sistemas de fotocatalizadores, lo que puede generar sitios activos adicionales, facilitar la separación de cargas fotoinducidas y disminuir el valor de  $E_g$ , y, a su vez, mejorar la eficiencia global del proceso (Ahmad et al., 2025). En este contexto, el diseño de NEs bifuncionales considera la integración de nanomateriales con alta eficiencia en la eliminación individual de TC, y que, además, sean materiales novedosos y, deseablemente, obtenidos por rutas de síntesis ambientalmente responsables. Entre éstos, destacan el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{BiVO}_4$ , que presentan una notable actividad fotocatalítica bajo luz visible, y el HDL de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$ , conocido por su capacidad de adsorción. Este tipo de NEs innovadoras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (o  $\text{BiVO}_4$ )/HDL podrían representar una alternativa viable y eficaz para el tratamiento de aguas contaminadas con CE.

## **CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### **4.1. Hipótesis**

El diseño y la aplicación de NEs innovadoras constituidas por  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  o  $\text{BiVO}_4$  y HDL de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$  permitirán la eliminación eficiente de TC del agua mediante adsorción y fotocátalisis.

### **4.2. Objetivo general**

Preparar NEs de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  o  $\text{BiVO}_4$  y HDL de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$  y evaluar su aplicación bifuncional, como fotocatalizador y adsorbente, en la eliminación de TC de soluciones acuosas.

### **4.3. Objetivos específicos**

1. Sintetizar HDL de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{BiVO}_4$  vía hidrotermal.
2. Obtener NEs de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO/HDL) o  $\text{BiVO}_4$  (BVO/HDL) y HDL en relaciones 2:1, 1:1 y 1:2.
3. Caracterizar el HDL, el BWO, el BVO y las NEs por difracción de rayos X, espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido y transmisión, fisisorción de  $\text{N}_2$ , potencial Zeta, espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y fotoluminiscencia.
4. Determinar la actividad fotocatalítica del HDL, el BWO, el BVO y las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL para degradar TC bajo irradiación con luz LED visible.
5. Analizar el efecto del pH de la solución, dosis y concentración inicial TC en el desempeño de la NE más activa en la degradación de TC.
6. Realizar experimentos de atrapado de especies y ciclos de reúso con la NE más activa.
7. Analizar la capacidad del BVO, HDL y 2BVO/HDL (NE relación 2:1) para adsorber TC.
8. Estudiar el efecto del pH y de la fuerza iónica de la solución en la capacidad de 2BVO/HDL para adsorber TC.
9. Proponer el mecanismo de adsorción de TC sobre 2BVO/HDL.

## CAPÍTULO 5. REACTIVOS Y EQUIPOS DE LABORATORIO

### 5.1. Materiales fotocatalíticos y adsorbentes

En este trabajo se prepararon NEs basadas en tungstato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ), e hidróxido doble laminar (HDL) de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$  para su aplicación en la fotodegradación y adsorción de TC en solución acuosa. Se obtuvieron dos sistemas de NEs, incorporando diferentes relaciones en peso (2:1, 1:1, 1:2) de HDL al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO) y al  $\text{BiVO}_4$  (BVO). La Tabla 5.1 enlista la nomenclatura utilizada para cada una de las relaciones de BVO o BWO/HDL.

**Tabla 5.1.** Nomenclatura de los diferentes compuestos de BVO/HDL y BWO/HDL.

<b>Sistema BVO/HDL</b>		
<b>Compuesto</b>	<b>Relación BVO:HDL</b>	<b>Nomenclatura</b>
$\text{BiVO}_4$	1:0	BVO
$\text{BiVO}_4 + \text{HDL de Mg/Al-CO}_3$	2:1	2BVO/HDL
$\text{BiVO}_4 + \text{HDL de Mg/Al-CO}_3$	1:1	BVO/HDL
$\text{BiVO}_4 + \text{HDL de Mg/Al-CO}_3$	1:2	BVO/2HDL
HDL de $\text{Mg/Al-CO}_3$	0:1	HDL
<b>Sistema BWO/HDL</b>		
<b>Compuesto</b>	<b>Relación BWO:HDL</b>	<b>Nomenclatura</b>
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	1:0	BWO
$\text{Bi}_2\text{WO}_6 + \text{HDL de Mg/Al-CO}_3$	2:1	2BWO/HDL
$\text{Bi}_2\text{WO}_6 + \text{HDL de Mg/Al-CO}_3$	1:1	BWO/HDL
$\text{Bi}_2\text{WO}_6 + \text{HDL de Mg/Al-CO}_3$	1:2	BWO/2HDL
HDL de $\text{Mg/Al-CO}_3$	0:1	HDL

## 5.2. Sustancia contaminante

El contaminante empleado para evaluar la actividad fotocatalítica y la capacidad de adsorción de las NEs fue la tetraciclina (TC) en solución acuosa. Esta solución de TC se preparó disolviendo en agua desionizada determinada cantidad del reactivo de TC, clorhidrato de tetraciclina ( $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot xH_2O$ ) marca Sigma-Aldrich y pureza grado reactivo (> 98 %).

## 5.3. Reactivos y solventes

En la Tabla 5.2 se desglosan los reactivos y solventes empleados en este trabajo, así como sus especificaciones y el uso general de cada uno. Todos los reactivos fueron de grado analítico.

**Tabla 5.2.** Información de los solventes y reactivos utilizados en este trabajo.

Solventes			
Sustancia	Fórmula química	Especificaciones	Uso general
Ácido clorhídrico	HCl	7647-01-0, 36.5-38%, J.T.Baker	Ajuste de pH
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	7697-37-2, 68-70%, KaraL	Síntesis Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> BiVO <sub>4</sub>
Agua desionizada	H <sub>2</sub> O	Grado reactivo, MAPLA	Preparación de soluciones
Alcohol etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	64-17-596, 96%, Maesa	Lavados
Alcohol isopropílico	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	67-63-0, 99.50%, KaraL	Agente secuestrante

**Tabla 5.2.** Información de los solventes y reactivos utilizados en este trabajo (continuación).

<b>Reactivos</b>			
<b>Sustancia</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Especificaciones</b>	<b>Uso general</b>
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	77-92-9, $\geq 99\%$ , Golden bell	Agente secuestrante
Ácido etilendiaminotetraacético disódico	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ (EDTA- $Na_2$ )	6381-92-6, 99-100%, Sigma Merck	Agente secuestrante
Hidróxido de sodio	NaOH	1310-73-2, $\geq 98\%$ , Merck	Síntesis $Bi_2WO_6$ $BiVO_4$ y ajuste de pH
Metavanadato de amonio	$NH_4VO_3$	7803-55-6, 99%, Sigma Merck	Síntesis $BiVO_4$
Nitrato de aluminio nonahidratado	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	7784-27-2, $\geq 98\%$ , Sigma-Aldich	Síntesis Mg-AL HDL
Nitrato de bismuto pentahidratado	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	0035-06-0, $\geq 98\%$ , Merck	Síntesis $Bi_2WO_6$ $BiVO_4$
Nitrato de magnesio hexahidratado	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	13446-18-9, $\geq 98 -$ 102%, Karal	Síntesis Mg-AL HDL
Tungstato de sodio dihidratado	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	10213-10-2, $\geq 99\%$ , Sigma Merck	Síntesis $Bi_2WO_6$
Urea	$CO(NH_2)_2$	57-13-6, $\geq 99 - 100\%$ , Sigma Merck	Síntesis Mg-AL HDL

#### 5.4. Equipos de laboratorio

La Tabla 5.3 presenta los equipos de laboratorio utilizados durante el desarrollo experimental del trabajo. Cada equipo se utilizó para una función en específica dentro de las etapas de síntesis, caracterización y aplicación de las NEs.

**Tabla 5.3.** Instrumentos empleados en la síntesis, caracterización y aplicación de las NEs.

<b>Equipo</b>	<b>Marca y modelo</b>	<b>Uso general</b>
Analizador de fisisorción	Micromeritics, ASAP 2020	Caracterización
Balanza analítica	OHAUS, PX224	Pesaje de reactivos
Centrífuga	DLAB, DM0412	Separación de fases
Difractómetro de rayos X	Rigaku, Ultima IV	Caracterización
Espectrofotómetro de fluorescencia	Agilent, Cary Eclipse	Caracterización
Espectrofotómetro foto-electrónico de rayos X	Thermo Scientific, K-Alpha	Caracterización
Espectrofotómetro de infrarrojo	Aligent, Cary 660	Caracterización
Espectrofotómetro UV-Vis	Shimadzu, UV-1900	Determinación de concentraciones de TC
Espectrofotómetro UV-Vis	SHIMADZU, UV-2600	Caracterización
Espectrómetro Raman	HORIBA, xploRA PLUS	Caracterización
Estufa eléctrica	bvv, 2CF CSA	Síntesis y secado de material
Microscopio electrónico de barrido	JEOL, JEM 2100	Caracterización
Microscopio electrónico de transmisión	JEOL, JSM – 6610	Caracterización
Placa de agitación magnética	DLAB, MS-H280-Pro	Agitación de soluciones
Potenciómetro	OHAUS, Aquasearcher AB23PH	Medición de pH
Reactor autoclave	Genérico, acero inoxidable con cilindro de teflón	Síntesis de las NEs
Recirculador	Polyscience, MX-CA11B	Control de temperatura
Sonicador	Branson, 1800	Dispersión de partículas
Ventilador	BECK ON, BV-B	Refrigeración
Vortex	Heathrow Scientific, Vortexer	Dispersión de partículas
Zetámetro	Malvern Panalytical, Zetasizer Pro	Caracterización

## 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 6.1. Síntesis de las nanoestructuras

Los materiales preparados en este trabajo se clasificaron en dos grupos: por un lado, los compuestos puros, que incluyen el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO), el  $\text{BiVO}_4$  (BVO) y el HDL de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$  (HDL) y, por otro, las NEs, constituidas por BWO y HDL (BWO/HDL), además de BVO y HDL (BVO/HDL). Las NEs se prepararon en distintas relaciones en peso (2:1, 1:1 y 1:2).

En la siguiente sección, se describe la metodología de síntesis de los compuestos puros y de las NEs de BWO/HDL y de BVO/HDL.

#### 6.1.1. Hidróxido doble laminar (HDL) de $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$

Como se explicó en la *sección 2.3.3.1*, para la obtención de los HDL se requieren láminas constituidas por un tipo de catión divalente y otro trivalente ( $\text{M}^{+2}$  y  $\text{M}^{+3}$ ), así como un tipo de anión interlaminar que compense el excedente de carga positiva en las láminas. De acuerdo con esto, la preparación del HDL de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$  consistió en un método hidrotermal, a partir de dos soluciones iniciales denominadas *A* y *B*. En la solución *A*, se incorporaron los precursores metálicos de Mg y Al en una relación molar de 2:1, disolviendo 15 mmol de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 7.5 mmol de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 80 mL de agua desionizada. En la solución *B*, se empleó  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (urea) como fuente de los iones interlaminares  $\text{CO}_3^{2-}$ , disolviendo 15 mmol de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  en 40 mL de agua desionizada. Cada una de las soluciones se mantuvo en agitación magnética a 500 rpm durante 30 min. Transcurrido este periodo, se goteó la solución *B* en la solución *A* a una velocidad aproximada de 1 mL/min. Cuando se terminó de añadir *B* en *A*, se ajustó el pH de la suspensión resultante a pH 9. Una vez que el pH se estabilizó, la suspensión se agitó nuevamente a 500 rpm durante 30 min, y luego se vertió en un recipiente cilíndrico de teflón de 250 mL, que se colocó dentro de un reactor autoclave de acero inoxidable. El reactor se introdujo en una estufa para realizar el tratamiento hidrotermal a 120 °C durante 12 h. Cuando finalizó el tratamiento, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y se retiró el líquido sobrenadante para recuperar las partículas de HDL de la parte inferior del recipiente. El precipitado de HDL se lavó con agua

desionizada múltiples veces (9 aproximadamente) hasta que el pH del agua tras cada lavado fuera 7. Una vez lavadas las partículas, el HDL se secó durante 48 h a 60 °C en una estufa y se homogeneizó con la ayuda de un mortero de ágata. El HDL molido se colocó en un vial de vidrio y se etiquetó como HDL. En la Figura 6.1 se representan gráficamente los pasos seguidos para la preparación del HDL.

**Figura 6.1.** Representación esquemática de la secuencia en la síntesis hidrotermal del HDL.

#### 6.1.2. Tungstato de bismuto ( $Bi_2WO_6$ , BWO)

La síntesis del BWO se llevó a cabo mediante una ruta hidrotermal, empleando una relación molar 2:1 entre los precursores de bismuto y tungsteno. En primer lugar, se prepararon dos soluciones (*A* y *B*). Para la solución *A*, se disolvieron 2 mmol de  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  en 30 mL de solución de  $HNO_3$  2.0 M, agitando a 500 rpm durante 30 min. La solución *B* se obtuvo de forma similar, solubilizando 1 mmol de  $NaWO_4$  en 30 mL de solución de  $NaOH$  2.0 M. Posteriormente, se incorporó lentamente la solución *B* en la solución *A* a velocidad aproximada de 1 mL/min, manteniendo ambas soluciones en agitación. Una vez añadido completamente *B* en *A*, se ajustó el pH de la solución resultante (solución *C*) a pH 7 y se dejó 30 min adicionales en agitación magnética a 500 rpm. Pasado este tiempo, se vertió la solución *C* en un recipiente cilíndrico de teflón de 100 mL y éste se introdujo en un reactor autoclave de acero inoxidable, que se sometió a un tratamiento hidrotermal a 160 °C durante 24 h. Una vez finalizado el tratamiento, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y se retiró el líquido sobrenadante para recuperar los sólidos precipitados. El material precipitado se lavó con agua desionizada tres veces y, por último, una vez con etanol al 96 %. El producto lavado se secó a una temperatura de 60 °C durante 24 h y se homogeneizó con ayuda de un mortero de ágata. El BWO se almacenó en un tubo eppendorf y se etiquetó para su identificación.

#### 6.1.3. Vanadato de bismuto ( $BiVO_4$ , BVO)

El procedimiento de síntesis del BVO fue similar al del BWO. De acuerdo con esto, para la síntesis vía hidrotermal se utilizó una relación molar de 1:1 entre los precursores de bismuto y vanadio. La solución *A* se preparó disolviendo 1 mmol de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 30 mL de  $\text{HNO}_3$  2.0 M y en la solución *B* se solubilizaron 1 mmol de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  en 30 mL de solución de  $\text{NaOH}$  2.0 M. Los pasos siguientes se realizaron de forma similar a la síntesis del BWO, adicionando *B* en *A* mediante goteo. El pH de la solución *C* resultante se ajustó a pH 7, y se sometió a un tratamiento hidrotermal a 160 °C durante 12 h. Terminado el tratamiento, se recuperó el material precipitado y se lavó tres veces con agua desionizada y una vez con etanol al 96 %. Finalmente, el BVO se secó durante 24 horas a 60 °C, se molió utilizando un mortero de ágata y se almacenó en un tubo eppendorf. La Figura 6.2 ilustra gráficamente la metodología de síntesis del BVO, que representa igualmente la de BWO.

**Figura 6.2.** Representación esquemática de la secuencia en la síntesis hidrotermal del BVO y el BWO.

#### *6.1.4. Nanoestructuras basadas en BWO/HDL y BVO/HDL*

Las NEs en las que se combinaron el BWO o el BVO con el HDL en diferentes relaciones en peso, se obtuvieron incorporando una masa determinada de HDL previamente sintetizado durante la síntesis del BWO o el BVO, según la NE deseada. Para ello, en función de la cantidad en gramos de BWO o BVO obtenido de la síntesis, se calculó la masa de HDL necesaria para cada relación. En la Tabla 6.1 se enlistan las masas de HDL agregadas en cada NEs.

**Tabla 6.1.** Masa de HDL incorporada en cada NE con respecto al rendimiento teórico de BWO o BVO.

Con los cálculos realizados, se procedió a sintetizar las NEs, siguiendo la metodología de síntesis del BWO o el BVO puro. En este procedimiento, se pesó la cantidad necesaria de HDL y se suspendió en 10 mL de agua desionizada. La suspensión de HDL se agitó durante 15 min, se sonicó en 3 ciclos de 2 min y se agitó durante 15 min adicionales. Esta suspensión se incorporó lentamente a la solución *C* a pH 7, obtenida al mezclar las soluciones A y B de la síntesis. Después de agregar la suspensión de HDL, el pH de la mezcla resultante se ajustó nuevamente a pH 7 y se mantuvo en este valor mientras se agitaba a 500 rpm durante 30 min. A continuación, la síntesis continuó de la forma previamente descrita para BWO o BVO. Las NEs fueron etiquetadas de la manera siguiente en función de la relación de masa entre sus componentes. Por un lado, aquellas formadas por BWO y HDL: 2BWO/HDL (relación 2:1), BWO/HDL (relación 1:1) y BWO/2HDL (relación 1:2). Y, por otro, las constituidas por BVO y HDL: 2BVO/HDL (relación 2:1), BVO/HDL (relación 1:1) y BVO/2HDL (relación 1:2).

## **6.2. Caracterización fisicoquímica de las NEs**

Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos preparados se analizaron usando múltiples técnicas analíticas de caracterización. A continuación, se desglosan todas las técnicas aplicadas, así como los equipos empleados, las condiciones generales y los procedimientos de cada medición.

### *6.2.1. Difracción de rayos X*

El análisis por difracción de rayos X (DRX) permite identificar fases cristalinas presentes en un material y estimar propiedades estructurales como el estrés, la composición de fases, orientación cristalográfica, etc. La difracción ocurre cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre los planos atómicos de un material con estructura ordenada, generando interferencias en ángulos específicos (Brabazon y Raffer, 2015).

La medición DRX de los compuestos se realizó en un difractómetro de rayos X de la marca Rigaku, modelo Ultima IV, equipado con un monocromador incidente de haz paralelo

COB (Cross Beam Optics) y un detector de alta velocidad D/teX. El equipo se operó a un voltaje de 40 kV y una intensidad de corriente de 44 mA, utilizando radiación de Cu  $K_{\alpha 1}$  con una longitud de onda de 0.15406 nm. Adicionalmente, se estableció un intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de adquisición de 0.12 s por paso.

### 6.2.2. Espectroscopia Raman

Esta técnica de espectroscopia se basa en el efecto Raman, el cual resulta de la dispersión inelástica de la luz incidente. La posición, intensidad y forma de las bandas en un espectro Raman están directamente relacionadas con la estructura molecular del compuesto analizado (Gauglitz y Moore, 2014).

Los espectros de las NEs se obtuvieron utilizando un espectrómetro Raman marca HORIBA, modelo XPLORA PLUS. Como fuente de excitación se empleó un láser con longitud de onda de 532 nm, cuya potencia se ajustó entre 0.1 al 100 % dependiendo la sensibilidad de cada la muestra. Los parámetros usados para cada medición fueron: tiempo de exposición de 20 s, 2 escaneos rápidos y un intervalo de medición de 50 a  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.3. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido o SEM (por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy) es una técnica de imagen que permite analizar la composición, morfología, tamaño y estructura de materiales a escala nanométrica. Al incidir un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de la muestra se generan imágenes 2D de alta resolución que muestran la morfología y tamaños de las partículas irradiadas (Khan, 2025).

En este trabajo, las fotomicrografías SEM de las NEs se capturaron con un microscopio electrónico de la marca JEOL, modelo JSM-6610, equipado con un cañón de electrones  $\text{LaB}_6$  con voltaje de aceleración de 0.3 a 30 kV y un sistema de espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX, por sus siglas en inglés). Como el equipo de SEM requiere muestras conductoras, las muestras se colocaron sobre un portamuestras de aluminio con cinta de carbono conductiva y se recubrieron con una fina película de oro. Durante la

medición se utilizó un voltaje de aceleración de 15 kV en los modos de electrones secundarios y retrodispersados, y se obtuvieron espectros EDX de zonas específicas de las muestras.

#### *6.2.4. Microscopia electrónica de transmisión*

La microscopia electrónica de transmisión o TEM (por sus siglas en inglés: Transmission Electron Microscopy) ha sido aplicada para la caracterización morfológica, determinar la estructura cristalina y la composición elemental de nanomateriales. Al igual que la técnica de SEM, esta se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra, sin embargo, en TEM las imágenes se generan a partir de los electrones que la atraviesan, lo que permite alcanzar resoluciones a nivel atómico (Brabazon y Raffer, 2015).

Las fotomicrografías de TEM se adquirieron empleando un microscopio marca JEOL, modelo JEM 2100, equipado con un cañón de electrones de LaB<sub>6</sub> y operado con voltaje de aceleración de 200 kV. El microscopio cuenta también de un sistema EDX para análisis composicional, modo STEM para mapeo químico y módulo de alta resolución (HRTEM). Para los análisis, se dispersaron 10 mg de muestra en 1 mL de isopropanol y la suspensión se sonicó. Posteriormente, se depositó una gota de esta suspensión sobre una rejilla de cobre recubierta con una película Lacey Carbon.

#### *6.2.5. Fisisorción de N<sub>2</sub>*

La adsorción de gases es una técnica utilizada para la caracterización de propiedades texturales de sólidos porosos y polvos finos. La fisisorción de gases es un método que se lleva a cabo a bajas temperaturas, en donde se satura la superficie y los poros del material con moléculas de gas. El volumen de gas adsorbido permite determinar el área específica ( $S_{BET}$ ), así como el volumen ( $V_p$ ) y el diámetro promedio de los poros ( $D_p$ ) (Lowell et al., 2012).

Para determinar las propiedades de textura de las NEs, se utilizó un analizador marca Micromeritics, modelo ASAP 2020, operado con gas N<sub>2</sub> a 77 K y equipado con 2 estaciones de vacío independientes. Las mediciones se llevaron a cabo colocando 300 mg de NE en los bulbos del equipo y se realizó un tratamiento de degasificación previo para eliminar la humedad en la muestra. Posteriormente, las isothermas obtenidas fueron analizadas por los métodos BET (Brunauer, Emmett y Teller) y BJH (Barret, Joyner y Halenda), siguiendo las

metodologías descritas por Lowell et al. (2012), con los que se estimaron los valores de  $S_{BET}$ ,  $V_P$  y  $D_P$  de las NEs.

#### 6.2.6. *Potencial Zeta*

La metodología para conocer el potencial Zeta de un material en dispersión se basa en la técnica de dispersión dinámica de la luz. En esta técnica, la luz dispersada es proporcional a la magnitud de la carga eléctrica superficial de las partículas, cuyo movimiento en una solución acuosa es inducido por la aplicación de un campo eléctrico (Serrano-Lotina et al., 2023). La determinación de la carga superficial de los compuestos se llevó a cabo en un Zetámetro marca Malvern Panalytical, modelo Zetasizer Pro. Para ello, se dispersaron 10 mg de NE en 25 mL de una solución 0.01 N NaOH/HCl dentro de tubos Falcon de 50 mL. El pH se ajustó entre 4 y 12 añadiendo gotas de soluciones de NaOH o HCl (0.01, 0.1 y 1 N). Las dispersiones se colocaron en un baño isotérmico de agua ( $\sim 25$  °C), se agitaron 1 min en un Vortex y se ajustó el pH diariamente. Después de 10 días, las suspensiones se sonicaron 5 min y se tomó 1 mL de cada suspensión para introducirlo en una celda de plástico marca Malvern, modelo DTS 1060. Cada muestra se midió por triplicado, de las cuales se calculó el promedio y ese valor fue el que se consideró para la interpretación de los datos.

#### 6.2.7. *Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa*

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) es una técnica usada para determinar las propiedades ópticas de materiales semiconductores, como el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) y el borde óptico (BO). Su principio se basa en la excitación óptica de los electrones, lo que produce un incremento de la absorbancia en las longitudes de onda correspondientes a la energía de activación, permitiendo determinar el borde de energía del material (Gauglitz y Moore, 2014).

Los estudios de UV-Vis DRS se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis marca SHIMADZU, modelo UV-2600, acoplado a una esfera de integración modelo ISR-2600PLUS (200 - 1400 nm), usando  $BaSO_4$  como blanco de referencia. El equipo se configuró a un tamaño de paso de 0.5 nm y un ancho de rendija de 5 nm. Todas las muestras se midieron en el modo de reflectancia y absorbancia.

Para estimar el  $E_g$  de las NEs, se calculó el coeficiente de extinción ( $\alpha$ ) mediante la función de Kubelka-Munk  $F(R_\infty)$  (Ec. 6.1) y se construyeron las gráficas de Tauc correspondientes. El modelo de Kubelka-Munk establece que el coeficiente de extinción ( $\alpha$ ) se puede aproximar en función de la reflectancia de un material y se expresa con la ecuación siguiente (Abdullahi et al., 2016):

$$F(R) \rightarrow \alpha \approx \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

donde R es la reflectancia difusa y F(R) se denomina función Kubelka-Munk.

El  $E_g$  y  $\alpha$  están vinculados por la relación de Tauc, la cual, independientemente de la transición que presente el semiconductor (directa o indirecta), está dada por la expresión:

$$(F(R)h\nu)^n = C(h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 6.2})$$

donde h es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la luz, C es una constante de proporcionalidad y  $n = 1/2$  (Transición indirecta) o 2 (Transición directa). De esta forma, a partir de los valores experimentales de reflectancia adquiridos por espectroscopia UV-Vis DRS, se determinó el  $E_g$  graficando la función Kubelka-Munk vs la energía en eV. Se trazó una línea recta sobre la pendiente de la curva, donde la intersección de la recta sobre el eje x representa el valor de  $E_g$ .

#### 6.2.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X o XPS (por sus siglas en inglés: X ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica analítica de alta precisión que evalúa cuantitativamente la composición elemental, el estado químico y el estado de oxidación de los elementos presentes en la superficie del material estudiado. En XPS, la ionización de átomos mediante fotones de alta energía (rayos X) provoca la emisión de electrones fotoemitidos. La energía cinética (KE) de estos electrones depende de la energía de los fotones incidentes ( $h\nu$ ) y de la energía de enlace (BE) de los electrones en el átomo, de acuerdo con la siguiente expresión (Brabazon y Raffer, 2015):

$$KE = h\nu - BE \quad (\text{Ec. 6.3})$$

De este modo, al medir KE y conocer el valor de  $h\nu$ , se puede calcular BE, lo que permite identificar el estado electrónico de los elementos en la superficie del material.

Los espectros XPS de las NEs se adquirieron en un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X de la marca Thermo Scientific, modelo K-Alpha, equipado con un monocromador Al K $\alpha$  como fuente de rayos X. La obtención de los espectros amplios (Survey) se realizaron en un rango de energía de 0 a 1350 eV, con un tamaño de paso de 1 eV. Los espectros de alta resolución se capturaron en regiones específicas para cada elemento, con un tamaño de paso de 0.1 eV. Las energías de enlace de todos los espectros fueron corregidas de acuerdo con la energía de enlace característica del carbón adventicio C 1s a 284.8 eV.

#### *6.2.9. Espectroscopia de fotoluminiscencia*

La espectroscopia de fotoluminiscencia o PL es una técnica de caracterización superficial no destructiva, altamente efectiva en el estudio de materiales semiconductores. Esta técnica se fundamenta en la detección de fotones emitidos tras la fotoexcitación de electrones en la muestra, proporcionando información sobre la estructura electrónica del material analizado (Gauglitz y Moore, 2014).

Los espectros PL de las NEs se obtuvieron en un espectrómetro de fluorescencia marca Agilent, modelo Cary Eclipse, impulsado por una lámpara de destello de xenón (80 Hz) como fuente de excitación. Para el análisis, se dispersaron 10 mg de NE en 10 mL de agua desionizada, la suspensión se agitó y posteriormente se sónico por 10 min. Las mediciones se realizaron en modo de emisión, en el rango de 385 a 740 nm, con un tamaño de paso de 1 nm y empleando una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ) de 375 nm.

#### *6.2.10. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier*

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier o FTIR (por sus siglas en inglés: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) es una técnica de caracterización que permite identificar materiales y determinar su estructura química a partir de las frecuencias vibracionales de sus componentes. Esta técnica consiste en la absorción, reflexión o

trasmisión de luz infrarroja, generando un espectro característico. Mediante la transformada de Fourier se identifican las frecuencias de absorción o transmisión asociadas a cada tipo de enlace molecular (Gauglitz y Moore, 2014).

Los espectros FTIR de las NEs se adquirieron en un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando un espectrofotómetro FTIR marca Aligent, modelo Cary 660, acoplado a un sistema de reflectancia total atenuada (ATR). Previo a cada medición, se calibró el equipo obteniendo un espectro base (background) sin muestra, para eliminar las interferencias por presencia de humedad y  $\text{CO}_2$  de la atmósfera.

### 6.3. Cuantificación de tetraciclina en solución acuosa

Todas las soluciones se prepararon a partir de una solución patrón o solución madre de 100 mg/L de tetraciclina (TC) obtenida de la disolución directa del reactivo (clorhidrato de tetraciclina,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ ) en agua desionizada. La concentración de TC en la solución se cuantificó a una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ), utilizando un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu, modelo UV-1900. Para ello, se preparó una curva de calibración de TC a las diferentes condiciones de pH y fuerza iónica (FI) en el rango de concentraciones de 0.25 a 30 mg/L, la cual relaciona directamente la concentración real de TC en función de la absorbancia UV-Vis (Ec. 6.3).

$$\text{Concentración de TC} = \alpha \times \text{Absorbancia} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

donde  $\alpha$  es una constante calculada mediante el ajuste lineal de la curva de calibración. Las  $\lambda$  empleadas para los experimentos de fotocatalisis a pH de 5, 7 y 9 fueron 357.4, 358.6, y 360.1 nm y para los experimentos de adsorción a pH de 4, 5 y 7, y FI de 0.1 y 0.5 N fueron 356.4, 357.4, 358.6, 356.2 y 357.2 nm, correspondientemente. Todas las curvas de calibración y las ecuaciones empleadas para determinar la concentración de TC en solución a diferentes condiciones se pueden encontrar en la sección de *Anexos A*.

## 6.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las NEs

La actividad fotocatalítica de las NEs se evaluó a partir de la degradación de TC utilizando luz LED azul como fuente de iluminación.

### 6.4.1. Procedimiento para las cinéticas de fotodegradación de TC

La cinética de fotodegradación se obtuvo dispersando 50 mg de NEs en 100 mL de una solución de TC a una concentración conocida (10, 15 o 20 mg/L) y pH establecido (5, 7 o 9). Previo a la incorporación de la NE, se ajustó el pH de la solución y, una vez que el valor de pH de la solución se estabilizó, se agregó la masa de NE (25, 50 o 75 mg) a la solución en agitación magnética constante a 500 rpm. Posterior a la incorporación de la NE, se reajustó el pH de la solución y se mantuvo a pH y temperatura constante ( $\sim 25$  °C) hasta alcanzar el equilibrio dinámico de adsorción. Para las muestras BVO, BWO y las NEs (BWO/HDL y BVO/HDL), el tiempo fue de 120 min, mientras que para el HDL el equilibrio se alcanzó tras 24 h de contacto. En ambos casos, el pH y la temperatura se monitorearon constantemente.

Al terminar el periodo de adsorción, se inició la irradiación con luz visible para fotoactivar los catalizadores. Dicho proceso se realizó colocando la suspensión de NE/solución de TC en un vaso de precipitado de vidrio en el centro de dos lámparas LED de 50 W c/u tipo COB con emisión principal en 465 nm (luz azul), cada una con 5 cm de separación del borde del vaso. Durante el periodo de irradiación, se mantuvo encendido un ventilador de 20 W y la placa de agitación/temperatura a 500 rpm y 25 °C, para que la solución permaneciera a temperatura constante ( $< 30$  °C) y suspendida. La Figura 6.3 muestra un esquema del arreglo experimental utilizado en las cinéticas de fotodegradación. Mientras la solución se encontraba bajo irradiación, se extrajo cierto volumen en tiempos específicos ( $t = 0, 2, 4, 6, 8, 12, 20, 30, 45$  min), con la finalidad de monitorear la concentración de TC en función del tiempo de irradiación (*sección 6.3*). Cada una de las muestras extraídas se centrifugó para separar las NEs dispersas y se almacenaron para determinar la concentración final por UV-Vis. Es importante mencionar que el volumen de solución extraído a lo largo del proceso cinético no superó el 10 % ( $< 10$  mL).

**Figura 6.3.** Representación esquemática del fotoreactor de lote utilizado en las cinéticas de fotodegradación de TC.

A partir de los datos experimentales obtenidos durante las cinéticas de fotodegradación, se calcularon los porcentajes de adsorción ( $\%A_{dTC}$ ), fotodegradación ( $\%X_{TC}$ ) y eliminación total de TC ( $\%E_{TC}$ ), como se detalla más adelante (*secciones 7.2.1, 7.2.2 y 7.2.3*). En adición, los valores de disminución de concentración de TC en función del tiempo de irradiación se expresaron de forma adimensional y se interpretaron mediante el modelo cinético de primer orden reversible (*sección 2.2.3.1*).

#### *6.4.2. Captura de especies oxidativas*

Se realizaron experimentos de captura de especies oxidativas para determinar los principales oxidantes involucrados en el proceso de fotodegradación de TC con la NE 2BVO/HDL. Estos experimentos se realizaron siguiendo la metodología descrita en la sección anterior, adicionando 0.1 mmol de agente secuestrante a la dispersión (TC + FC), 5 min antes de iniciar la irradiación. Como secuestrante de huecos ( $h^+$ ), radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ) y superóxidos ( $O_2^{\cdot -}$ ) se utilizaron ácido etilendiaminotetraacético disódico (EDTA- $Na_2$ ), alcohol isopropílico (IPA) y ácido ascórbico (Ac. Asc.), respectivamente. Luego de añadir el reactivo secuestrante, se mantuvo el pH en 5 y se continuó con el procedimiento de fotodegradación bajo las mismas condiciones experimentales descritas previamente.

#### *6.4.3. Ciclos de reúso*

La estabilidad de la NE 2BVO/HDL se validó mediante pruebas de reúso. Para ello, se recuperó el material empleado previamente en una cinética de fotodegradación y se sometió a un procedimiento de reacondicionamiento antes de utilizarlo nuevamente. Este

proceso consistió en tres etapas de lavado, el primero con agua desionizada, el segundo con una mezcla de agua desionizada y etanol en proporción 7:3, y el tercero con agua desionizada ajustada a pH 11. En cada lavado, la suspensión del material se agitó a 350 rpm durante 2 h, y después se dejó reposar hasta que los sólidos se sedimentaron. Finalizado el último lavado, se retiró el líquido sobrenadante y la NE recuperada se secó a 60 °C por 24 h. El material seco se etiquetó como “Ciclo 2” y se utilizó en un segundo ciclo de fotodegradación de TC. Este proceso se repitió entre los ciclos de reúso 1 y 5.

## **6.5. Determinación de la capacidad de adsorción de la NE 2BVO/HDL**

### *6.5.1. Equilibrio de adsorción de TC*

Las isotermas de adsorción se realizaron dispersando 25 mg de NE en 20 mL de múltiples soluciones de TC preparadas a diferentes concentraciones iniciales ( $C_i = 20, 60, 90, 120, 160, 200$  y  $240$  mg/L) aforadas con una solución de NaOH/HCl 0.01, 0.1 o 0.5 N. Las suspensiones se colocaron dentro de tubos Falcon de 50 mL, los cuales se introdujeron en un baño de agua isotérmico a temperatura aproximada de 25 °C hasta alcanzar el equilibrio de adsorción (~10 días). A lo largo de estos días, se dispersó nuevamente la NE en la solución empleando un ciclo de 3 min en un vórtex y se reajustó el pH de la suspensión al valor deseado (4, 5 o 7). La Figura 6.4 muestra un esquema del adsorbedor de lote empleado en los experimentos de equilibrio de adsorción. Al terminar el tiempo de equilibrio de adsorción, se determinó la concentración final en el equilibrio ( $C_{eq}$ ) de las soluciones de TC en el espectrofotómetro UV-Vis. Para esto, se separaron los sólidos disueltos de la NE en la suspensión, centrifugándola durante 15 min a una velocidad de 4500 rpm. Después de centrifugar las suspensiones, se tomó 1 mL de cada una de ellas para preparar factores de dilución 1:6 en agua desionizada.

**Figura 6.4.** Representación esquemática del adsorbedor de lote usado en los experimentos de equilibrio de adsorción.

Una vez que se determinaron las concentraciones de TC en el equilibrio de adsorción, se calculó la capacidad de adsorción a través de un balance de masa (*sección 7.2.4*). Los valores de  $q$  determinados se graficaron en función de la  $C_{eq}$ . Además, estos datos experimentales se interpretaron usando los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz (*sección 2.3.4*). Los parámetros de las isothermas se obtuvieron empleando el método de mínimos cuadrados basado en el algoritmo Rosenbrock-Newton a través del software de análisis Statistica. Asimismo, se calculó el porcentaje de desviación promedio ( $\% \bar{D}$ ) entre los valores de  $q$  experimental ( $q_{exp}$ ) y aquellos estimados por cada modelo ( $q_{mod}$ ) (*sección 7.2.5*).

## CAPÍTULO 7. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS

### 7.1. Datos experimentales

#### 7.1.1. Datos de potencial Zeta

En las Tabla 7.1 y 7.2 se presentan los datos experimentales de potencial Zeta obtenidos durante la determinación de la carga superficial de los compuestos puros BWO, BVO, HDL y todas las NES preparadas.

**Tabla 7.1.** Datos experimentales de potencial Zeta del BWO, HDL y las NEs BWO/HDL, en función del pH de la solución en un intervalo de 4 a 12.

**Tabla 7.2.** Datos experimentales de potencial Zeta del BVO, HDL y las NEs BVO/HDL, en función del pH de la solución en un intervalo de 4 a 12.

#### 7.1.2. Datos de fotodegradación y adsorción de TC

Los datos experimentales de las cinéticas de fotodegradación y del equilibrio de adsorción de TC se presentan en los *Anexos B* y *C*, respectivamente. En dichos apartados se detallan las condiciones específicas en las que se efectuó cada experimento y los parámetros relevantes obtenidos.

### 7.2. Cálculo de parámetros experimentales

En esta sección se presentan ejemplos representativos de los cálculos realizados en los experimentos de fotodegradación y adsorción de TC. El análisis de estos parámetros permitió evaluar el rendimiento de cada NE como fotocatalizador o material adsorbente, así como comparar los resultados bajo distintas condiciones experimentales. Entre los valores calculados se incluyen: porcentajes de adsorción (%Ad<sub>STC</sub>), porcentaje de fotodegradación

(%X<sub>TC</sub>), porcentaje de eliminación global (%E<sub>TC</sub>), porcentaje de desviación promedio (% $\bar{D}$ ) y capacidad de adsorción (q).

### 7.2.1. Porcentaje de adsorción

El %Ads<sub>TC</sub> de las NEs obtenido durante el periodo de adsorción en oscuridad puede calcularse empleando la Ec. 7.1. Para ello se requiere conocer la concentración de TC antes (t = -120 min, C<sub>-120</sub>) y después del proceso de adsorción (t = 0, C<sub>0</sub>).

$$\%Ads_{TC} = \frac{C_{-120} - C_0}{C_{-120}} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 7.1})$$

Por ejemplo, en la *Tabla B.11* se presentan valores de C<sub>-120</sub> = 15.02 mg/L y C<sub>0</sub> = 9.89 mg/L y al sustituirlos en la Ec. 7.1 se obtiene:

$$\%Ads_{TC} = \frac{15.02 - 9.89}{15.02} \times 100\% \quad (\text{Ec. 7.2})$$

$$\%Ads_{TC} = 34.15\% \quad (\text{Ec. 7.3})$$

### 7.2.2. Porcentaje de fotodegradación

El procedimiento para estimar el %X<sub>TC</sub> (Ec. 7.4), es análogo al anterior. Sin embargo, en este caso, se debe conocer la concentración de TC en un tiempo de irradiación determinado (C<sub>t</sub>).

$$\%X_{TC} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 7.4})$$

Por ejemplo, si C<sub>0</sub> = 9.89 mg/L y la concentración después de 45 min de irradiación (C<sub>45</sub>) es igual a 1.99 mg/L (*Tabla B.11*), el %X<sub>TC</sub> estimado a partir de la Ec. 7.4 quedaría como sigue:

$$\%X_{TC} = \frac{9.89 - 1.99}{9.89} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 7.5})$$

$$\%X_{TC} = 79.87 \% \quad (\text{Ec. 7.6})$$

### 7.2.3. Porcentaje de eliminación global

El %E<sub>TC</sub> considera la disminución de la concentración del contaminante tanto en la etapa de adsorción en oscuridad (C<sub>-120</sub> - C<sub>0</sub>) como en la de fotodegradación (C<sub>0</sub> - C<sub>f</sub>). Este parámetro puede determinarse mediante la expresión siguiente:

$$\%E_{TC} = \frac{C_{-120} - C_f}{C_{-120}} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 7.7})$$

donde C<sub>-120</sub> corresponde a la concentración inicial (antes del contacto con la NE) y C<sub>f</sub> es la concentración final de TC (último tiempo de la etapa de fotodegradación). Por ejemplo, en la *Tabla B.11* se reportan valores de C<sub>-120</sub> = 15.02 mg/L y C<sub>45</sub> = 1.99 mg/L. Sustituyendo estos valores en la Ec. 7.7 el resultado es:

$$\%E_{TC} = \frac{15.02 - 1.99}{15.02} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 7.8})$$

$$\%E_{TC} = 86.75 \quad (\text{Ec. 7.9})$$

### 7.2.4. Capacidad de adsorción

Como se mencionó en la *sección 6.5.1.*, la capacidad de adsorción se determinó utilizando un balance de masa representado por la ecuación:

$$q = \frac{V}{m} (C_i - C_{eq}) \quad (\text{Ec. 7.10})$$

donde q es la capacidad de adsorción (mg/g), V es el volumen de solución (L), m es la masa de adsorbato (g), C<sub>i</sub> es la concentración inicial del soluto (mg/L) y C<sub>eq</sub> es la concentración de soluto en el equilibrio (mg/L).

Por ejemplo, en la *Tabla C.2* se presentan las condiciones de adsorción de TC sobre 2BVO/HDL (V = 0.02 L, m = 0.025 g), así como los datos experimentales siguientes: C<sub>i</sub> = 21.10 mg/L y C<sub>eq</sub> = 6.21 mg/L. Con esta información, la q se calcula de la manera siguiente:

$$q = \frac{0.02}{0.025} (21.10 - 6.21) \text{ mg/g} \quad (\text{Ec. 7.11})$$

$$q = 11.96 \text{ mg/g} \quad (\text{Ec. 7.12})$$

### 7.2.5. Porcentaje de desviación promedio

Para identificar el modelo de isoterma que mejor interpretó los datos experimentales de adsorción, se calculó el  $\% \bar{D}$ , de acuerdo con la ecuación:

$$\% \bar{D} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n \frac{|q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{mod}}|}{q_{i,\text{exp}}} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 7.13})$$

donde  $n$  indica el número de puntos experimentales en cada isoterma, mientras que  $q_{n,\text{exp}}$  y  $q_{n,\text{mod}}$  representan las capacidades de adsorción obtenidas de forma experimental y por el modelo de isoterma, respectivamente, en el punto  $n$ .

Para ello, primero es necesario conocer el  $\%D$  de cada uno de los puntos en la isoterma. Como representación, para la adsorción de TC sobre 2BVO/HDL (*Tabla C.2*), se reportaron los siguientes datos:  $q_{\text{exp}} = 66.82 \text{ mg/g}$  y  $q_{\text{mod}} = 62.54 \text{ mg/g}$ . Por lo tanto, el  $\%D$  de ese dato experimental es:

$$\%D = \frac{|q_{\text{exp}} - q_{\text{mod}}|}{q_{\text{exp}}} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 7.14})$$

$$\%D = \frac{|66.82 - 62.54|}{66.82} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 7.15})$$

$$\%D = 6.39\% \quad (\text{Ec. 7.16})$$

Este procedimiento se aplica para determinar el  $\%D$  de cada uno de los puntos en la isoterma y se calcula el promedio.

## CAPÍTULO 8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 8.1. Caracterización de las nanoestructuras

#### 8.1.1. Difracción de rayos X

Las fases cristalinas del BWO, BVO, HDL y de las diferentes NEs de BWO/HDL y BVO/HDL se determinaron mediante difracción de rayos X. En la Figura 8.1(a) se muestra el difractograma del BWO puro, en el que se identificaron seis picos principales en las posiciones  $2\theta$  de  $28.3^\circ$ ,  $32.8^\circ$ ,  $47.1^\circ$ ,  $55.8^\circ$ ,  $58.5^\circ$  y  $75.9^\circ$ , asociados a los planos cristalográficos (113), (200), (220), (313), (226) y (139), respectivamente, los cuales son característicos de la fase ortorrómbica del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (o- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , PDF: 73-1126). En la parte superior de la misma figura se presenta el estándar de difracción de la fase hidrotalcita (PDF 41-1428) de HDL de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$ . Esta fase se caracteriza por poseer reflexiones en las posiciones  $2\theta$   $11.6^\circ$ ,  $23.4^\circ$ ,  $34.8^\circ$ ,  $39.4^\circ$ ,  $46.8^\circ$ ,  $60.6^\circ$  y  $62.0^\circ$ . Los índices de Miller (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113) de la hidrotalcita se correlacionaron con los planos cristalinos del HDL sintetizado y localizados en los ángulos  $2\theta$  de  $11.6^\circ$ ,  $23.5^\circ$ ,  $34.7^\circ$ ,  $39.3^\circ$ ,  $46.6^\circ$ ,  $60.8^\circ$  y  $62.1^\circ$ , correspondientemente. Los difractogramas de HDL y BWO confirmaron la obtención de las fases deseadas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  e hidrotalcita.

**Figura 8.1.** Difractogramas de rayos X del BWO, HDL y NEs de BWO/HDL (a), y del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (b).

Los parámetros de celda ( $a$  y  $c$ ) y el espacio interlaminar ( $d$ ) de un HDL pueden calcularse a partir de las distancias interplanares. En primer lugar, el parámetro  $a$  se estimó empleando la distancia del plano (110) y la ecuación  $a = 2d_{110}$  (Jiménez-López et al., 2021). Mientras que el cálculo de  $c$  (nm) se define como  $c = d_{(003)} + 2d_{(006)} + 3d_{(009)}$  (Borges et al., 2020), donde  $d_{(003)}$ ,  $d_{(006)}$  y  $d_{(009)}$  son las distancias interplanares obtenidas con la ecuación de Bragg de los planos cristalinos (003), (006) y (009), respectivamente. Los valores de  $d_{(003)}$ ,  $d_{(006)}$ ,  $d_{(009)}$ ,  $d_{(110)}$  fueron 7.6, 3.8, 2.6 y 1.5 Å, correspondientemente. Por lo que los parámetros  $a$  y  $c$  resultaron de 3.0 y 22.9 Å, en ese orden. Por último, para estimar el parámetro  $d$ , se empleó la fórmula  $d = c/3$  (Jiménez-López et al., 2021). De esta forma, sustituyendo el valor de  $c$ , se encontró que el espacio interlaminar  $d$  correspondía a 7.6 Å.

Los valores de  $a$ ,  $c$  y  $d$  determinados para el HDL utilizado en este estudio, fueron similares a los reportados por otros autores para HDL de Mg/Al-CO<sub>3</sub> (Borges et al., 2020; Jiménez-López et al., 2021).

Los difractogramas de las NEs de BWO/HDL exhibieron, en mayor intensidad, las reflexiones del BWO puro (Figura 8.1(a)), así como la aparición progresiva de cuatro picos de difracción del HDL en las posiciones  $2\theta$  de 11.6°, 23.5°, 60.8° y 62.1° a medida que se incrementó la relación BWO/HDL.

En el difractograma del BVO puro mostrado en la Figura 8.1(b), se observan diez reflexiones principales en las posiciones  $2\theta$  de 18.7°, 19.0°, 28.8°, 30.6°, 35.2°, 39.8°, 42.5°, 47.3°, 53.2° y 59.6°, que se asocian a los planos cristalográficos (110), (011), (121), (040), (002), (211), (150), (240), (161) y (123), correspondientemente. De acuerdo con los estándares de difracción, estos planos pertenecen a la fase monoclinica scheelita del BiVO<sub>4</sub> (ms-BiVO<sub>4</sub> PDF 83-1700), lo que valida la obtención de dicha fase. Por su parte, los difractogramas de las NEs de BVO/HDL (Figura 8.1(b)) presentaron un comportamiento similar al de las NEs de BWO/HDL, donde las reflexiones más intensas son las del BVO puro y se observó la aparición y el incremento de los planos (003), (006), (110) y (113) del HDL al aumentarse la relación BVO/HDL de 1:1 a 1:2. Tanto en las NEs de BVO/HDL como en las de BWO/HDL se confirmó la coexistencia de las dos fases cristalinas deseadas y la ausencia de reflexiones de fases secundarias que pudiesen coexistir por la adición de HDL al sistema de reacción del BWO o BVO.

### 8.1.2. Espectroscopia Raman

Mediante espectroscopia Raman se obtuvo información sobre la estructura molecular y la composición química de las muestras. El BWO, el HDL y las NEs de BWO/HDL se analizaron por esta técnica y los espectros resultantes se muestran en la Figura 8.2(a). En la parte inferior de la figura se exhibe el espectro del BWO puro, en el que se identificaron señales asociadas al Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Los fonones situados en 202, 255 y 288 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a movimientos de flexión del octaedro WO<sub>6</sub>, mientras que el de 322 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones de flexión de los enlaces Bi-O. El modo en 688 cm<sup>-1</sup> se relaciona con vibraciones antisimétricas de las cadenas de tungstato, WO<sub>6</sub><sup>-6</sup>. Además, los modos A<sub>g</sub> antisimétricos

( $A_{g(as)}$ ) y simétricos ( $A_{g(s)}$ ) de la terminal O-W-O del  $Bi_2WO_6$  se encontraron en las posiciones 779 y 813  $cm^{-1}$ , respectivamente (Adhikari et al., 2015; Huang et al., 2012).

**Figura 8.2.** Espectros Raman del BWO, HDL, y las NEs de BWO/HDL (a); del BVO, HDL y las NEs de BVO/HDL (b). La línea discontinua verde representa el espectro Raman experimental y la línea sólida el ajuste mediante curvas Lorentzianas (curvas grises).

El HDL puro, mostrado en la parte superior de la figura, presentó tres fonones principales de baja intensidad referidos a la hidrotalcita ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$ ). Las señales situadas en 149 y 553  $cm^{-1}$ , corresponden a movimientos vibracionales de la cadena O-M-O, donde M representa los metales Al o Mg del HDL (Campos et al., 2020; Karádi y Varga, 2024). Por otro lado, la señal en 1059  $cm^{-1}$  se atribuye a vibraciones de tensión simétricas de los  $CO_3^{2-}$  interlaminares (Borges et al., 2020). Los espectros de las NEs 2BWO/HDL, BWO/HDL y BWO/2HDL mostraron predominantemente los modos Raman del BWO, incluso con el mayor contenido de HDL (1:2). Además, la relación de BWO/HDL no desplazó las señales Raman del BWO. Lo anterior indicó que la estructura del BWO se mantuvo estable, incluso al variar la proporción de BWO/HDL. No obstante, se observó la aparición de dos señales de baja intensidad a 542 y 1050  $cm^{-1}$  en las NEs BWO/HDL y BWO/2HDL, asociadas a los movimientos vibracionales O-M-O y a la vibración de estiramiento simétrico del  $CO_3^{2-}$  en el HDL, las cuales confirman la presencia del HDL en las NEs.

En la Figura 8.2(b), se presentan los espectros obtenidos para el BVO, las NEs de BVO/HDL, así como el espectro del HDL previamente analizado. El BVO puro exhibió cuatro señales principales vinculadas a modos vibracionales típicos del  $BiVO_4$  en fase monoclinica scheelita. Las dos primeras aparecen en 307 y 351  $cm^{-1}$  y corresponden a los modos  $B_g$  asimétrico ( $\delta_{as}$ ) y  $A_g$  simétrico ( $\delta_a$ ) de la flexión del tetraedro de  $VO_4^{3-}$ , respectivamente (Gomes et al., 2021). Enseguida, los dos fonones de mayor intensidad, localizados en 698 y 814  $cm^{-1}$ , se asocian con los modos  $B_g$  asimétrico ( $\nu_{as}$ ) y  $A_g$  simétrico ( $\nu_s$ ) del estiramiento en el enlace V-O, correspondientemente (Mahi et al., 2024). Las NEs

2BVO/HDL, BVO/HDL y BVO/2HDL exhibieron los modos vibracionales del BVO y no se observaron cambios estructurales en las NEs por efecto de la incorporación del HDL. No se identificaron señales atribuidas al HDL en los espectros de las NEs, lo cual se atribuyó a la intensidad de las vibraciones Raman del BVO, que se superponen a las del HDL y son de muy baja intensidad.

### 8.1.3. Microscopia electrónica de barrido

Para estudiar la morfología y distribución de partículas que conforman las NEs BVO/HDL, se analizaron las relaciones 2BVO/HDL y 2HDL/BVO a través de microscopia electrónica de barrido (SEM). Estas NEs fueron seleccionadas como representativas para observar si la proporción de HDL en las NEs tenía algún efecto en la forma del BVO.

La Figura 8.3(a) muestra la fotomicrografía SEM de la NE 2BVO/HDL obtenida en modo de imagen por electrones secundarios (SEI), en la cual se notan aglomerados de partículas con tamaños entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ , conformados con dos morfologías distintas. Las partículas de mayor tamaño se asociaron al BVO, que exhibe una morfología de bloques sólidos ensamblados. En contraste, las partículas más pequeñas en forma de láminas agrupadas corresponden al HDL. Además, se observa que las láminas de HDL tienen preferencia por localizarse en las proximidades del BVO, recubriendo su superficie y bordes.

**Figura 8.3.** Fotomicrografías SEM (a, c, d) y espectros EDX (b) de la NE 2BVO/HDL.

La composición química de la NE se determinó usando espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX) y los espectros obtenidos de dos diferentes zonas se presentan en la Figura 8.3(b). En el área delimitada en color amarillo se detectaron principalmente los elementos Bi, V y O relacionados al compuesto  $\text{BiVO}_4$ . En menor porcentaje, se identificaron Mg, Al y C, asociados a los cúmulos de HDL localizados sobre la superficie del BVO. Por otro lado, en el área marcada en color rojo, se encontraron predominantemente los elementos

Mg, Al, O y C de la fase hidrotalcita del HDL, así como señales de baja intensidad correspondientes a Bi y V del BVO. Estos resultados confirman que las nanopartículas de HDL están recubriendo la superficie y bordes del BVO.

En la Figura 8.3(c) se presenta un acercamiento de los aglomerados de BVO, obtenida en modo electrones retrodispersados (BEC) en SEM. Se observa que el BVO presentó una morfología compuesta por placas de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , con bordes irregulares, que forman bloques sólidos y densos con una disposición ramificada, tipo dendrita. Por su parte, la Figura 8.3(d) expone una fotomicrografía SEI a mayor amplificación del HDL, en la que se distinguen apilados de láminas delgadas con longitudes menores a 1  $\mu\text{m}$  y espesores en la escala nanométrica.

La morfología de la NE BVO/2HDL, ilustrada en la Figura 8.4, reveló una distribución y morfología de partículas distinta a la observada en la NE con mayor contenido de BVO (2BVO/HDL). La fotomicrografía SEM/BEC de la Figura 8.4(a) exhibe dos morfologías diferentes para BVO y HDL. Se observan micropartículas cúbicas bien definidas, con aristas regulares y tamaños cercanos a 2  $\mu\text{m}$ . Estas micropartículas cúbicas se relacionan al BVO y se encuentran distribuidas uniformemente entre conglomerados de HDL. La Figura 8.4(b) incluye el espectro EDX de una micropartícula cúbica de BVO (área delimitada en amarillo), la cual reveló que los elementos principales detectados en dicha zona fueron Bi, V y O. También, se detectaron señales menos intensas de Mg, Al y C pertenecientes al HDL localizado sobre la superficie y bordes de los cubos de BVO.

**Figura 8.4.** Imágenes SEM (a y d) y espectros EDX (b y c) de la NE BVO/2HDL.

La Figura 8.4(d) incluye una fotomicrografía de los aglomerados de HDL obtenida en modo SEI. En comparación a 2BVO/HDL, se observan aglomerados de HDL más compactos constituidos por partículas de bordes irregulares y tamaños muy pequeños. Similar a la morfología de 2BVO/HDL, las partículas del HDL se encuentran recubriendo la superficie de los cristales cúbicos de BVO. En la Figura 8.4(c) se expone el espectro EDX del área

delimitada en color rojo, en la que se identificaron los elementos Mg, Al, C y O de la fase hidrotalcita del HDL.

El  $\text{BiVO}_4$  puede exhibir diversas morfologías, tales como láminas, cubos, esferas, tetraedros o formas irregulares, dependiendo del uso de agentes de control estructural y del pH durante la síntesis (Beura et al, 2024). Por su parte, el HDL tiende a formar láminas delgadas y con bordes bien definidos (Karádi y Varga, 2024). En este estudio, se observó que el contenido de HDL en la NE influyó en la morfología de las partículas de BVO, láminas densas o cubos, sin modificar su estructura cristalina, ya que DRX confirmó que ambas NEs contienen  $\text{BiVO}_4$  en su fase monoclinica tipo scheelita. Por otro lado, la interacción entre el HDL y el BVO durante el tratamiento hidrotermal también impactó en la forma y distribución del HDL. Un mayor contenido de HDL, en un mismo volumen de reacción, favoreció la formación de aglomerados más compactos, como se observó en BVO/2HDL, mientras que una menor proporción de HDL permitió mayor dispersión entre las láminas, cuya disposición aleatoria generó mayor porosidad aparente entre las láminas.

#### *8.1.4. Microscopia electrónica de transmisión*

Para complementar el análisis morfológico y estructural de la NE 2BVO/HDL se realizó microscopia electrónica de transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM). La Figura 8.5(a) exhibe partículas con dos morfologías y tamaños diferentes asociadas al BVO y al HDL contenidos en la NE. De acuerdo con el análisis previo por SEM, las partículas de mayor tamaño se atribuyen al BVO, mientras que las partículas nanométricas corresponden al HDL. El BVO presentó una morfología conformada por placas extendidas de aproximadamente  $2\mu\text{m}$  de longitud, superpuestas, densas y con bordes irregulares. Por otro lado, el HDL se observó como aglomerados de nanoláminas de espesor muy delgado. Estas láminas de HDL presentaron distribución de tamaño homogénea, bordes regulares semicirculares y con diferentes orientaciones. La Figura 8.5(b) muestra una imagen HRTEM de la NE 2BVO/HDL, en la que se observan nanoláminas de HDL apiladas, posicionadas en una orientación lateral. Esta disposición permitió medir sus espesores, los cuales se encuentran en un rango de 15 a 20 nm.

**Figura 8.5.** Fotomicrografías TEM (a), HRTEM (b) y análisis STEM/EDX (c-h) de 2BVO/HDL (zona de contacto del BVO/HDL).

Se realizó el mapeo elemental de la NE por STEM/EDX en la región de la Figura 8.5(c). La distribución de los elementos Bi, V, O, Mg y Al presentes en la NE se ilustra en las Figuras 8.5(d-h). El análisis indicó una distribución homogénea de todos los elementos en la superficie de la NE. Los elementos Bi y V, asociados al  $\text{BiVO}_4$ , se encontraron principalmente en la región correspondiente a la placa de mayor tamaño y alto contraste, mientras que el Mg, Al y O del HDL se encontraron adyacentes al BVO y distribuidos uniformemente en toda la superficie. Estos resultados confirman la deposición de nanopartículas de HDL sobre la superficie del BVO, como se observó a través de SEM.

Se analizaron otras regiones de la NE usando TEM, HRTEM y STEM/EDX, enfocándose en zonas donde visiblemente solo se encontraban nanoláminas de HDL. Dichas imágenes y el mapeo elemental de Bi, V, Mg, Al y O se presentan en las Figuras 8.6(a-h). El análisis TEM de esta zona permitió una mejor visualización de la morfología previamente descrita para el HDL. Principalmente, se distinguen nanoláminas observadas desde un plano superior, lo que facilitó la apreciación de sus bordes semicirculares y diámetros cercanos a 98 nm. Además, se observan algunas nanoláminas de HDL dispuestas en orientación lateral, apiladas unas sobre otras. Por HRTEM se apreció la cristalinidad y fue posible la determinación del espacio interplanar ( $d$ -spacing) del índice de Miller (003). El valor de  $d_{(003)}$  encontrado fue de 7.3 Å, el cual es cercano al teórico de 7.6 Å para la fase hidrotalcita (PDF 41-1428).

**Figura 8.6.** Fotomicrografías TEM (a), HRTEM (b) y análisis STEM/EDX (c-h) de la muestra 2BVO/HDL (región de HDL).

Por otro lado, el mapeo elemental EDX de la zona de nanoláminas de HDL evidenció la distribución homogénea de los metales Mg y Al, así como la del O asociado a los hidroxilos

de las láminas o los CO<sub>3</sub> interlaminares. Además, el mapeo de la zona expuso un bajo porcentaje de los elementos Bi y V, debido a que los aglomerados están constituidos principalmente por HDL.

#### 8.1.5. Fisisorción de N<sub>2</sub>

La adsorción de gases es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización textural de sólidos porosos y polvos finos. La Figura 8.7 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K obtenida para el HDL. De acuerdo con la clasificación extendida establecida por la IUPAC, esta corresponde a una isoterma del tipo IIb, característica de adsorbentes no porosos o macroporosos. La isoterma tipo IIb presenta una pequeña curvatura a valores bajos de  $P/P^0$ , debido a la superposición de la monocapa adsorbida. Además, el grosor de la multicapa aumenta sin restricción cuando  $P/P^0 = 1$  y presentan un estrecho lazo de histéresis de tipo H3, asociado con la condensación capilar en agregados no rígidos. El lazo de histéresis H3 no presenta *plateau* (meseta) a presiones relativas altas y son característicos de partículas laminares como el HDL y a redes de poros formadas por macroporos, que no se encuentran llenos en su totalidad (Rouquerol et al., 2013).

**Figura 8.7.** Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K obtenida para el HDL. La sección lateral representa un acercamiento en  $P/P^0$  entre 0.82 y 1.0.

En la Figura 8.8. se muestran las isotermas de fisisorción obtenidas para el BWO y BVO, así como para las NEs de BWO/HDL (a) y BVO/HDL (b). Se observa que el BWO y el BVO presentaron isotermas del tipo III, según la clasificación de la IUPAC, que se asocia a sólidos macroporosos o no porosos, en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil. En este caso, la adsorción se lleva a cabo mediante la formación de clústeres de moléculas alrededor de los sitios más favorables de la superficie y no se forma monocapa (Rouquerol et al., 2013). Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL fueron similares a las de los compuestos de bismuto de tipo III descrita anteriormente. Sin embargo, se observa un incremento en la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido y en

la formación de monocapa al adicionar el HDL a las NEs. De acuerdo con lo anterior, se infiere que la incorporación de HDL sobre el BWO o BVO, particularmente en relación 2:1, induce a la formación de poros en las NEs.

**Figura 8.8.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K obtenidas para el BWO y NEs de BWO/HDL (a) y BVO y NEs de BVO/HDL (b).

Las propiedades de textura de los compuestos puros y las diferentes NEs se estimaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y se enlistan en la Tabla 8.1. Los resultados indicaron que las áreas específicas ( $S_{BET}$ ) del BWO, el BVO y el HDL fueron 7, 2 y 64  $m^2/g$ , respectivamente. Esto corresponde a un  $S_{BET}$  de HDL de 9.1 y 32.0 veces mayor que la obtenida para el BWO y BVO en el mismo orden. En comparación con estudios previos, se ha reportado que el BWO presenta valores de  $S_{BET}$  en un amplio rango entre 9 y 70  $m^2/g$  (Cui et al., 2016), dependiendo de las condiciones de síntesis, mientras que el BVO posee valores de  $S_{BET}$  por debajo de los 10  $m^2/g$  (Rohilla et al., 2023). Por su parte, el HDL suele mostrar valores de  $S_{BET}$  entre 18 y 63  $m^2/g$  (Long et al., 2023). Los valores de  $S_{BET}$  determinados para los compuestos sintetizados se encuentran dentro de dichos intervalos.

**Tabla 8.1.** Propiedades de textura del BWO, BVO y HDL, y de las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL.

Asimismo, el  $V_P$ , el  $V_{meso}$  y  $D_P$  fueron mayores en el HDL. El HDL mostró un  $V_{meso}$  de 0.281  $cm^3/g$ , mientras que el BWO y el BVO presentaron un  $V_{meso}$  de 0.010 y 0.004  $cm^3/g$ . También, el HDL posee un  $D_P$  de 32.3 nm, el cual fue 2.2 y 2.1 veces mayor que el del BWO y BVO, respectivamente, así como un valor de  $V_P$  20 y 65 veces mayor en el mismo orden. Las propiedades de textura del HDL podrían atribuirse al tamaño nanométrico y apilamiento de las láminas del HDL, que favorece la formación de mesoporos.

Para una mejor comprensión, se realizó la distribución de tamaño de poro utilizando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y los valores calculados se muestran en la Tabla 8.2. Se nota que el BWO y el BVO presentaron una mayor cantidad de macroporos (50 y 85%, respectivamente) en comparación con el HDL, que presentó un 57% de mesoporos. Esta mesoporosidad otorgó al HDL mejores propiedades de textura, que podrían facilitar el proceso de adsorción de moléculas.

**Tabla 8.2.** Distribución del tamaño de poro (%) de los compuestos puros BWO, BVO y HDL, así como de las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL obtenidas por el método BJH.

La relación entre los compuestos puros BWO o BVO y el HDL determinó el  $S_{BET}$ , el  $V_P$ , el  $D_P$  y la distribución de tamaño de los poros de las NEs. La adición de HDL en las NEs mejoró las propiedades de textura en comparación a los compuestos de bismuto. El  $S_{BET}$  del BVO y el BWO aumentó 11.5, 5.5 y 7.0 veces y 3.4, 2.9 y 2.6 veces con la incorporación de HDL en relación 2:1, 1:1 y 1:2, correspondientemente. El  $V_P$  incrementó 18.1, 7.1 y 7.5 veces y 4.1, 2.6 y 2.7 veces en el mismo orden. Mientras que el  $D_P$  aumentó 1.6, 1.4 y 1.1 veces y 1.2, 0 y 1.1 veces, respectivamente. Además, todas las NEs mostraron predominantemente un mayor contenido de mesoporos, seguido de macroporos, similar al HDL (Tabla 8.2). De estas, únicamente la NE BVO/HDL presentó un mayor porcentaje de macroporos, el cual fue del 53%. La mesoporosidad de las NEs se atribuyó a la presencia del HDL.

Las NEs de relación 2:1 de BWO/HDL y BVO/HDL presentaron las mejores propiedades de textura entre todas las NEs. Por lo tanto, aunque el HDL representó el compuesto con mayor  $S_{BET}$ , un mayor contenido de HDL no benefició sus propiedades de textura. Esto se debe a que el aumento del contenido de HDL (BVO/2HDL, ver *Figura 8.4*) provocó la formación de aglomerados compactos de HDL, debido a la disposición final de las partículas, que redujo la porosidad. Por su parte, al utilizar una relación de 2:1 (2BVO/HDL) se observaron aglomerados de HDL constituidos por nanoláminas relativamente más dispersas que dieron origen a mayor porosidad, los cuales se localizaron sobre la superficie y bordes del BVO (ver *Figura 8.3*).

### 8.1.6. Potencial Zeta

El potencial Zeta es una medida de la atracción o repulsión electrostática entre partículas que permite conocer la distribución de la carga superficial de un material (Serrano-Lotina et al., 2023). Este parámetro es importante ya que la carga superficial determinará el comportamiento de las interacciones electrostáticas entre la superficie de las NEs y las moléculas de tetraciclina (TC) que tendrán lugar durante el proceso de adsorción, que forma parte de la fotocatalisis heterogénea (Asadpour et al., 2023).

Las Figuras 8.9(a) y (b) ilustran las distribuciones de carga superficial del BWO, BVO, HDL y las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL en el intervalo de pH de la solución de 2 a 12. El BWO y BVO prístinos presentaron carga negativa en todo el intervalo de pH, la cual se incrementó a medida que el pH aumentó. A un pH de 4, el potencial Zeta del BWO y del BVO fue de  $-19.4$  y  $-28.3$  mV, mientras que a pH de 12 fue de  $-46.7$  y  $-64.9$  mV, respectivamente. Esta carga negativa podría favorecer las interacciones electrostáticas atractivas con el grupo dimetilamino cargado positivamente ( $\text{TC}^+$ ) de las moléculas de TC. Por otro lado, el HDL exhibió un potencial Zeta de  $45.8$  mV en  $\text{pH} = 4$  y de  $-5.9$  mV en  $\text{pH} = 12$ . La carga positiva a valores bajos de pH se atribuye a dos procesos: la sustitución isomórfica del  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en los octaedros de las láminas del HDL y la aceptación de protones en los hidroxilos de las láminas,  $\equiv\text{Metal-OH}_2^+$ . Por otro lado, la carga negativa en los HDL ocurre debido a la pérdida de un protón de los hidroxilos de las láminas,  $\equiv\text{Metal-O}^-$  (Jiménez-López et al., 2021). En el intervalo de pH estudiado, el HDL presentó un punto isoeléctrico ( $\text{pH}_{\text{PIE}}$ ) a pH de 11.5, es decir, un valor determinado de pH de la solución en el que la carga superficial neta del material es cero. Esta distribución de carga superficial representa una mayor versatilidad para interactuar con especies de TC de diferentes cargas, como  $\text{TC}^+$ ,  $\text{TC}^\pm$ ,  $\text{TC}^-$ ,  $\text{TC}^{2-}$ .

**Figura 8.9.** Distribución de carga superficial del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (a) y del BWO, HDL y NEs de BWO/HDL (b) obtenidas por potencial Zeta.

Las diferentes NEs de BWO/HDL y de BVO/HDL exhibieron una carga superficial similar a la del HDL, lo cual se asocia a la presencia de partículas de HDL sobre la superficie de los compuestos de bismuto. Las NEs presentaron carga superficial positiva ( $\sim +40$  eV) en pH ácidos, las cuales disminuyeron a medida que incrementó el pH, hasta volverse negativos ( $\sim -15$  eV) en  $\text{pH} > 7$ . El incremento del contenido de HDL de una relación 2:1 a 1:2 desplazó el  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  de 7.6 a 7.8 en las NEs de BWO/HDL y de 8.1 a 10.8 en las NEs de BVO/HDL, ya que el  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  del HDL es 11.5. En consecuencia, las NEs con mayor contenido de HDL (BWO/2HDL y BVO/2HDL) mostraron una carga superficial positiva en un intervalo más amplio de pH, particularmente en las NEs BVO/HDL.

#### 8.1.7. Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa

La espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (DRS) permite determinar experimentalmente el valor del borde óptico (BO) y el ancho de banda prohibida (band gap,  $E_g$ ) de los fotocatalizadores. Estas dos propiedades optoelectrónicas son útiles para evaluar la respuesta de un fotocatalizador a la radiación electromagnética (luz). El BO se refiere a la longitud de onda máxima que puede activar el fotocatalizador, siendo deseable que se encuentre en el rango de la luz visible (400 - 700 nm). Mientras que el  $E_g$  de un semiconductor es la energía necesaria para desplazar un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción y se utiliza para predecir la facilidad o dificultad con la que se producirá la fotoexcitación de un material.

La Figura 8.10(a) muestra los espectros de absorbancia difusa del BWO, HDL y NEs de BWO/HDL, en los que se destacan los valores de BO de 432 y 245 nm para el BWO y el HDL, respectivamente. Así pues, el BWO es fotoactivo en la luz visible y en longitudes de onda menores a 432 nm, a diferencia del HDL, que presentó un BO en la región ultravioleta, lo que indica que se requiere mucha más energía para fotoactivarlo. Las NEs de BWO/HDL mostraron una disminución significativa en la absorción de luz a medida que aumentó el contenido de HDL. La Tabla 8.3 presenta los valores de BO de las NEs 2BWO/HDL, BWO/HDL y BWO/2HDL que fueron 424, 420 y 414 nm, correspondientemente. Por lo tanto, el BO de las NEs se desplazó hacia longitudes de onda menores al variar la relación de

BWO/HDL de 2:1 a 1:2 y se redujo su respuesta óptica. No obstante, las NEs son fotoactivas en la región visible, incluso con la incorporación del HDL.

**Figura 8.10.** Espectros UV-Vis de absorbancia difusa del BWO, HDL y NEs de BWO/HDL (a) y del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (b).

**Tabla 8.3.** Valores experimentales de borde óptico (BO) y ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) del BWO, HDL, BVO y NEs de BWO/HDL y BVO/HDL.

En la Figura 8.10(b) se incluyen los espectros de absorbancia difusa del BVO, HDL y las NEs de BVO/HDL. Al igual que las NEs de BWO/HDL, el BVO puro presentó una mejor respuesta a la luz en comparación con el HDL y NEs de BVO/HDL. El BO del BVO se ubicó en 530 nm, lo que indica que el fotocatalizador es activo bajo luz visible. Este valor de BO fue superior al del BWO. Por su parte, el BO de las NEs 2BVO/HDL, BVO/HDL y BVO/2HDL fueron de 528, 524 y 522 nm en el mismo orden (Tabla 8.3), lo que indica una ligera disminución del BO y la respuesta óptica de las NEs con la adición del HDL.

La Figura 8.11. ilustra los gráficos de Kubelka-Munk utilizados para obtener el  $E_g$  experimental de las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL. En la Figura 8.11(a) y (b), se señalan los valores de  $E_g$  conseguidos para el BWO, el BVO y el HDL, que fueron 2.9, 2.3 y 5.1 eV, respectivamente. Estos valores de  $E_g$  corresponden a los reportados para otros  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{BiVO}_4$  preparados vía hidrotérmal y un HDL de  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3$  sintetizado por coprecipitación (Palaniswamy et al., 2021; Ahmad et al., 2024; Teng et al., 2024). Destaca el BVO, que mostró el valor de  $E_g$  más bajo (2.3 eV), lo que indica que su respuesta a la luz es mayor. La diferencia de  $E_g$  del HDL en comparación con los compuestos de bismuto revela que se requiere una mayor cantidad de energía para fotoactivarlo. Esta energía solo se obtiene a partir de radiación de luz ultravioleta (100 - 280 nm), como la UV-C.

**Figura 8.11.** Gráficos Kubelka-Munk para determinación del  $E_g$  del BWO, HDL y NEs de BWO/HDL (a), y BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (b).

El acoplamiento del BWO o BVO con el HDL provocó una disminución significativa en el valor de  $E_g$  en relación con el HDL puro. Además, todas las NEs mostraron un comportamiento similar al compuesto puro de bismuto. En la Tabla 8.3 se enlistan los valores de  $E_g$  obtenidos para las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL, que se encontraron en un rango de 2.9 a 3.0 eV y 2.3 a 2.4 eV, correspondientemente. Se nota que la cantidad de HDL en la NE no influyó significativamente en el valor de  $E_g$ . Por lo tanto, la combinación del compuesto de bismuto de mayor fotoactividad (BWO o BVO) con uno de menor respuesta, como el HDL, permite obtener NEs que conservan el carácter optoelectrónico propio del óxido de bismuto. Esta característica puede favorecer la actividad fotocatalítica de las NEs.

#### 8.1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Se analizó la química superficial del BVO, el HDL y la NE 2BVO/HDL usando espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los resultados obtenidos confirmaron la presencia de múltiples elementos en la superficie de cada compuesto, como bismuto (Bi), vanadio (V), oxígeno (O), carbono (C), magnesio (Mg) y aluminio (Al).

En la Figura 8.12(a) se exhiben los espectros amplios XPS del BVO y de la NE 2BVO/HDL, en los que se señalan los elementos identificados en la superficie de cada uno. El BVO mostró señales XPS asociadas a las regiones de Bi 4f, V 2p y O 1s, elementos asociados al compuesto  $\text{BiVO}_4$ . La NE 2BVO/HDL presentó principalmente picos en las regiones de Al 2p, C 1s, O 1s y Mg 1s, los cuales están relacionados con la hidrotalcita (HDL de  $\text{Mg/Al-CO}_3$ ). Adicionalmente, aunque en menor intensidad, se encontró la señal perteneciente al orbital Bi 4f, lo que confirmó la presencia de ambas fases en la NE. Sin embargo, la señal relacionada con el orbital V 2p del BVO no se observó en el espectro amplio, lo cual se atribuye a la presencia de HDL en la superficie de las partículas de BVO, que impidió su detección, ya que XPS es una técnica superficial.

**Figura 8.12.** Espectro amplio XPS (a) y espectros XPS de alta resolución de Bi 4f (b), V 2p (c) y O 1s (d) de BVO y 2BVO/HDL.

Las Figuras 8.12(b - d) ilustran los espectros XPS de alta resolución de las regiones Bi 4f, V 2p y O 1s de los compuestos BVO y 2BVO/HDL. En el espectro de Bi 4f del BVO, los picos que aparecen alrededor de 158.88 y 164.18 eV, corresponden al doblete de los núcleos de energía  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$  del bismuto en su estado trivalente de oxidación ( $\text{Bi}^{3+}$ ) en el compuesto  $\text{BiVO}_4$  (Senasu et al., 2021). Por otro lado, en el espectro de 2BVO/HDL se observaron las señales  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$  de Bi 4f en 157.70 y 162.92 eV, respectivamente. A pesar del desplazamiento hacia energías de enlace (BE) menores, dichas señales también se asociaron a  $\text{Bi}^{3+}$ . En el espectro del V 2p se localizaron dos picos principales en las BE 516.62 y 524.12 eV para el BVO, y 515.63 y 523.13 eV para la NE, los cuales se asocian al spin orbital  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  del V 2p. Estas BE en el V 2p se vinculan a las especies  $\text{V}^{5+}$  que interactúan con el O en la terminación  $\text{VO}_4^{3-}$  (Shuhl et al., 1983). La Figura 8.12(d) expone la deconvolución gaussiana del O 1s en los espectros de alta resolución del BVO (superior) y 2BVO/HDL (inferior). En el caso del BVO, se observaron dos señales a 529.85 y 531.53 eV, asociadas al oxígeno en la red del  $\text{BiVO}_4$  y al oxígeno adsorbido de la atmosfera sobre la superficie, respectivamente (Rohilla et al., 2023). Por otro lado, en el espectro de 2BVO/HDL aparecieron tres señales, la más intensa en 531.73 eV, se relacionó al oxígeno atmosférico y al  $\text{O}^{2+}$  enlazado con hidrógeno o carbono de los grupos hidroxilos o carbonatos interlaminares del HDL, correspondientemente. El pico en 530.51 eV se relaciona con el oxígeno en el óxido metálico  $\text{BiVO}_4$ , mientras que la señal más pequeña en 533.35 eV se relacionó a oxígeno de nitratos residuales de la síntesis del 2BVO/HDL (Chastain y King Jr, 1992).

En la Figura 8.13(a) se presenta el espectro amplio del HDL comparado con la NE 2BVO/HDL. En ambos compuestos se localizaron las señales correspondientes a los elementos Mg, Al, C y O, que constituyen el HDL de  $\text{Mg/Al-CO}_3$ . Por su parte, las Figuras 8.13(b - e) incluyen los espectros XPS de alta resolución de los elementos C, O, Mg y Al tanto del HDL puro (parte superior) como de la NE 2BVO/HDL (parte inferior). En la Figura 8.13(b) se observa la deconvolución gaussiana del spin orbital 1s del C. Las señales ubicadas en 284.80 eV en el HDL y 2BVO/HDL se asocian a carbono adventicio proveniente de la

atmósfera, mientras que las señales en 288.75 y 288.47 eV en el HDL y 2BVO/HDL, correspondientemente, se refieren a enlaces O-C vinculados con los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  interlaminares del HDL (Chastain y King Jr, 1992).

**Figura 8.13.** Espectro amplio XPS (a) y espectros XPS de alta resolución de C 1s (a), O 1s (b), Mg 1s (d) y Al 2p (e) del HDL y 2BVO/HDL. Determinación del máximo de la banda de valencia del HDL, BVO y 2BVO/HDL a través de sus espectros XPS de baja energía.

El espectro XPS de alta resolución en la región O 1s para ambas muestras presentó un pico principal intenso y amplio con tres señales asociadas a diferentes interacciones de spin orbital 1s del oxígeno. Similar al 2BVO/HDL, descrito anteriormente (Figura 8.12), los picos en 530.44, 531.60 y 533.04 eV en el HDL se relacionan a  $\text{O}^{2+}$  enlazado con metales como Mg y Al, enlaces O-H y O-C, debido a los hidroxilos y carbonatos interlaminares del HDL y oxígeno enlazado con nitrógeno de nitratos residuales de la síntesis, en el mismo orden (Aduru et al., 1986; Gusmano et al., 1992). La región del spin orbital Mg 1s del HDL expuso dos señales en 1303.65 y 1305.07 eV concernientes a la interacción del  $\text{Mg}^{2+}$  con el oxígeno en la formación de óxidos metálicos (Ji et al., 2017). La NE 2BVO/HDL mostró estas mismas señales en BE de 1303.23 y 1304.36 eV, además de una tercera señal de baja intensidad en 1305.83 eV referente al  $\text{Mg}^{2+}$  del compuesto  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Haycock et al., 1978). El espectro del spin orbital Al 2p del HDL y 2BVO/HDL presentó una señal en 74.06 y 73.95 eV, respectivamente, asociadas a  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{MgAlO}_4$ . También, una señal en 75.82 y 76.28 eV debida al  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Strohmeier, 1994; Marcus et al., 1993).

Por otro lado, en la Figura 8.13(f) se incluyen los espectros survey XPS del BVO, HDL y 2BVO/HDL en la región de baja energía de enlace. A partir de estos, se determinó de forma experimental el valor máximo de banda de valencia ( $E_{\text{BV}}$ ) de los compuestos, dichos valores fueron 0.08, 1.82 y 1.09 eV para el BVO, HDL y 2BVO/HDL en este mismo orden. Conociendo estas cifras, así como las del  $E_{\text{g}}$  (estimados en la *sección 8.1.7*), se calculó el

valor del mínimo de la banda de conducción ( $E_{BC}$ ), empleando la siguiente ecuación empírica (López-Cano et al., 2024):

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (\text{Ec. 8.1})$$

De este modo, los valores estimados para la  $E_{BC}$  de las NEs fueron de -2.26, -3.24 y -1.26 eV para el BVO, HDL y 2BVO/HDL, respectivamente. A partir de esto, es posible esquematizar de manera simplificada la estructura de bandas de la NE 2BVO/HDL, partiendo del acoplamiento de los potenciales de las bandas de las fases constituyentes, BVO y el HDL (Figura 8.14). El mecanismo detallado de la activación de la NE y la generación de especies reactivas se explicará en la *sección 8.2.5*.

**Figura 8.14.** Esquematización de la estructura de bandas de los compuestos BVO y HDL en el acoplamiento de la NE 2BVO/HDL y mecanismo de reacción para la formación de especies reactivas.

A través de la información proporcionada por la técnica de XPS se puede realizar un análisis semicuantitativo sobre la distribución porcentual de los elementos presentes en la superficie de las muestras (< 10 nm de profundidad). En la Tabla 8.4 se enlistan los porcentajes atómicos de los elementos detectados en la superficie de las NEs BVO, HDL y 2BVO/HDL, así como las relaciones molares de los compuestos.

**Tabla 8.4.** Distribución atómica porcentual semicuantitativa y relaciones molares de los elementos detectados por XPS en los compuestos BVO, HDL y 2BVO/HDL.

*\*Porcentaje total de dos o más especies de un mismo elemento.*

En el BVO se observaron los elementos Bi, V y O, componentes principales del  $\text{BiVO}_4$ , en porcentajes de 13, 13 y 58 %, correspondientemente. Con base en estos valores, se calcularon las relaciones molares  $\text{O}/(\text{Bi}+\text{V})$ ,  $\text{O}/\text{Bi}$  y  $\text{V}/\text{Bi}$ , las cuales deben encontrarse en valores teóricos de 2, 4 y 1 en el mismo orden. Para el BVO sintetizado, las cifras estimadas fueron 2.2, 4.5 y 1.0, lo que confirma la composición del  $\text{BiVO}_4$ . Cabe mencionar, que en la

superficie del BVO se detectó un porcentaje considerable de carbono, alrededor del 16 %, que se asocia al carbono adventicio proveniente de la atmósfera.

Por otro lado, los elementos principales encontrados en la superficie del HDL fueron C y Al en un 9 % cada uno, 25 % de Mg y 57% de O. Dichos elementos fueron los esperados para el HDL, ya que se compone principalmente de cationes metálicos (Mg, Al) unidos a hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), formando laminas con iones carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) en los espacios interlaminares. En estudios previos se ha reportado que la relación y la fracción molar entre los cationes que componen un HDL deben encontrarse en un rango de valores estimados para considerar una fase pura y estable de HDL. En el caso de la relación molar, esta cifra debe oscilar entre 2 y 4, mientras que la fracción molar debe encontrarse entre 0.2 y 0.33 (Jiménez-López et al., 2021). En función de los porcentajes estimados por XPS, se calcularon ambas relaciones para el HDL preparado, resultando la relación molar de 2.7 y la fracción molar en 0.3, quedando ambas entre los valores esperados.

En la superficie de la NE 2BVO/HDL se encontraron los elementos característicos del HDL; C, O, Mg y Al en proporciones cercanas a las esperadas y con porcentajes de 7, 60, 22 y 10 %, respectivamente. La relación y fracción molar de los cationes metálicos fueron de 2.2 y 0.3, correspondientemente, las cuales son similares a las encontradas para el HDL puro. En contraste, la fase BVO presentó señales mucho más débiles, detectándose solo 1 % de V, mientras que la cantidad de Bi fue tan baja ( $\sim 0.2$  %) que se redondeó a 0 %. Sin embargo, esto no implica la ausencia de  $\text{BiVO}_4$  en 2BVO/HDL, sino que debe considerarse que XPS es una técnica de análisis superficial con una profundidad de detección limitada a aproximadamente 10 nm. Además, mediante SEM y TEM se observó que el HDL se depositó sobre la superficie del BVO, lo que pudo impedir su detección por XPS. Pese a ello, EDX corroboró la presencia de Bi y V en la NE 2BVO/HDL, como ya se mencionó en secciones previas (8.1.3. y 8.1.4.).

### 8.1.9. Espectroscopia de fotoluminiscencia

La intensidad del espectro de fotoluminiscencia (PL) de un semiconductor está relacionada con el grado de recombinación de los pares fotogenerados electrón-hueco ( $e^-h^+$ ). Esto se debe a que los fotones detectados por esta técnica provienen de la emisión radiativa (en forma de luz), que se produce cuando un  $e^-$  previamente fotoexcitado decae de la banda de conducción hacia la banda de valencia, perdiendo la energía adicional que lo había llevado a promoverse inicialmente (Gomes et al., 2021). Por lo tanto, una mayor intensidad en el espectro de PL significa un índice de recombinación de los portadores de carga fotogenerados más alto y, por el contrario, una disminución en la intensidad se asocia a la separación efectiva de los portadores de carga, lo que aumenta su tiempo de vida y favorece la generación de especies reactivas.

La Figura 8.15(a) muestra los espectros de emisión de PL obtenidos para el BWO, el HDL y las NEs de BWO/HDL, en los que se observa una banda de emisión en 487 nm. El HDL exhibió la mayor intensidad de emisión, mientras que el BWO prístino mostró la menor intensidad. Conforme a lo descrito en un principio, esto indica que el grado de recombinación en el HDL es mayor que en el BWO. Por otro lado, los espectros de emisión de todas las NEs de BWO/HDL se ubicaron entre los compuestos puros, lo que sugiere una ligera reducción en la recombinación de los portadores de carga del HDL al interactuar con el BWO. Además, el contenido de BWO no influyó en la recombinación de pares fotogenerados de las NEs. En consecuencia, el índice de recombinación de los compuestos puros y las NEs de BWO/HDL fue el siguiente:  $HDL > BWO/2HDL \sim BWO/HDL \sim 2BWO/HDL > BWO$ .

**Figura 8.15.** Espectros de emisión del BWO, HDL y NEs de BWO/HDL (a) y del BVO, HDL y NEs de BVO/HDL (b) obtenidos por fotoluminiscencia a una  $\lambda_{excitación} = 385$  nm.

Los espectros de PL del BVO, HDL y de las diferentes NEs de BVO/HDL se muestran en la Figura 8.15(b). De manera similar a las NEs de BWO/HDL, las NEs de BVO/HDL y los compuestos puros presentaron una banda de emisión en 487 nm y, además, el HDL

exhibió la mayor recombinación. Se observa que la formación de las NEs de BVO/HDL mejoró significativamente la transferencia de cargas del HDL. Por lo tanto, el incremento del contenido de BVO en las NEs de 1:2 a 2:1 mejoró la separación de cargas fotogeneradas.

El menor índice de recombinación de los pares  $e^-h^+$  se consiguió con la NE 2BVO/HDL, índice que fue incluso menor que el compuesto puro BVO. Se ha reportado que la formación de heteroestructuras del tipo óxido de bismuto/HDL puede llegar a tener un efecto sinérgico en la transferencia de cargas, disminuyendo su recombinación (Bing et al., 2018). De este modo, se infiere que la interacción del HDL con el BVO fue más favorable que con el BWO.

## 8.2. Actividad fotocatalítica

### 8.2.1. Efecto del compuesto de bismuto en las NEs

La actividad de las diferentes NEs sintetizadas se estudió en la fotodegradación de tetraciclina (TC) bajo irradiación con luz visible LED. En la Figura 8.16 se muestran las curvas de decaimiento de la concentración adimensional ( $C/C_0$ ) de TC en función del tiempo de irradiación usando las diferentes NEs de BWO/HDL y BVO/HDL y los compuestos constituyentes puros. También, se exhibe un experimento realizado sin NE, denominado “No fotólisis”, como control para evaluar la estabilidad de las moléculas de TC bajo las condiciones de irradiación, que reveló que la TC se degradó únicamente un 3 %.

**Figura 8.16.** Curvas de decaimiento de la concentración adimensional ( $C/C_0$ ) de TC usando BWO, HDL y las NEs de BWO/HDL (a) y BVO, HDL y las NEs de BVO/HDL (b). Las líneas representan el ajuste al modelo cinético de primer orden reversible (Ec. 2.17).

Las  $C/C_0$  del BWO, 2BWO/HDL, BWO/HDL, BWO/2HDL y HDL se presentan en la Figura 8.16(a) y se observa que el incremento del contenido de BWO en las NEs mejoró

la actividad para degradar TC. En la Tabla 8.5 se enlistan los porcentajes de adsorción ( $\%Ad_{TC}$ ), degradación ( $\%X_{TC}$ ) y eliminación global de TC ( $\%E_{TC}$ ), que considera la eliminación por adsorción y fotodegradación. También se incluyen los valores de las constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) obtenidos para los diferentes fotocatalizadores puros y NEs. Los  $\%Ad_{TC}$  del BWO, 2BWO/HDL, BWO/HDL, BWO/2HDL y HDL fueron 12, 39, 47, 45 y 62 %, respectivamente, mientras que los  $\%X_{TC}$  fueron 77, 78, 66, 66 y 61 % en 60 min de irradiación. Por lo tanto, el acoplamiento del BWO y el HDL mejoró el  $\%Ad_{TC}$  en comparación con el BWO, en tanto que el incremento de la relación de BWO/HDL de 1:2 a 2:1 aumentó la actividad fotocatalítica. Lo anterior, se atribuyó a la capacidad del HDL para adsorber contaminantes y a la propiedad fotocatalítica del  $Bi_2WO_6$ .

**Tabla 8.5.** Porcentajes de adsorción ( $\%Ad_{TC}$ ), porcentajes de degradación ( $\%X_{TC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ ,  $t = 0$ ), porcentajes de eliminación global ( $\%E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación ( $\%\bar{D}$ ) obtenidos de la degradación de TC empleando BWO, BVO, HDL y NEs de BWO/HDL y BVO/HDL. Los experimentos se obtuvieron a pH 5,  $C_{-120} = 15$  mg/L de TC y dosis de 50/100 mg/mL.

La mayor actividad fotocatalítica se consiguió con la NE 2BWO/HDL, con un  $\%X_{TC}$  de 78 % en 60 min y  $\%E_{TC}$  igual a 87 %, ambos porcentajes fueron mayores que los obtenidos con el BWO ( $\%X_{TC} = 77$  ,  $\%E_{TC} = 80$ ) y el HDL ( $\%X_{TC} = 65$  ,  $\%E_{TC} = 85$ ). Por lo tanto, el acoplamiento de ambos prístinos tuvo un efecto sinérgico y mejoró la actividad fotocatalítica. Además, de acuerdo con las constantes cinéticas, la  $k_1$  de 2BWO/HDL ( $11.29 \times 10^{-2}$  1/min) fue 1.4 y 1.3 mayor que las de las NEs BWO/HDL y BWO/2HDL, correspondientemente.

Se varió la fase de  $Bi_2WO_6$  por  $BiVO_4$  en las NEs y se analizó su actividad fotocatalítica. Las  $C/C_0$  obtenidas para la fotodegradación de TC usando BVO, 2BVO/HDL, BVO/HDL, BVO/2HDL y HDL se muestran en la Figura 8.16(b). Los  $\%Ad_{TC}$  fueron 19, 40, 34, 33 y 62 % para BVO, 2BVO/HDL, BVO/HDL, BVO/2HDL y HDL, mientras que

los  $\%X_{TC}$  fueron 70, 79, 73, 72 y 61 % después de 60 min en el mismo orden (ver Tabla 8.5). Similar a las NEs de BVO/HDL, la formación de las NEs de BVO/HDL mejoró la capacidad para adsorber TC en comparación con BVO, además el incremento de la relación de BVO/HDL de 1:2 a 2:1 aumentó el  $\%X_{TC}$  de las NEs. Por lo tanto, el acoplamiento del BVO y el HDL, también mostró un efecto sinérgico en las propiedades fotocatalíticas y de adsorción de las NEs. La mayor actividad fotocatalítica se consiguió usando 2BVO/HDL y alcanzando un  $\%X_{TC}$  de 79 % en 60 min,  $\%E_{TC}$  de 88 % y  $k_1$  de  $9.04 \times 10^{-2}$  1/min. Lo anterior, representó un incremento de 1.4, 1.5, 2.0 y 1.1 veces en la velocidad de fotodegradación de la NE 2BVO/HDL en comparación con el BVO, BVO/HDL, BVO/2HDL y HDL, respectivamente.

La Figura 8.17(a) muestra las curvas comparativas  $C/C_0$  de TC hasta 45 min de irradiación, utilizando las NEs de mayor actividad fotocatalítica de ambos sistemas, 2BWO/HDL y 2BVO/HDL. También, los  $\%Ad_{STC}$ ,  $\%X_{TC}$  ( $t = 45$  min) y valores de la  $k_1$  obtenidos se exhiben en la Tabla 8.6. Se observa que la fase de bismuto en las NEs impactó ligeramente en la velocidad de degradación de TC.

**Figura 8.17.** Curvas  $C/C_0$  de TC representadas hasta 45 min de irradiación usando las NEs 2BWO/HDL y 2BVO/HDL (a). Espectros de absorción UV-Vis de TC adquiridos a diferentes tiempos y con empleo de 2BVO/HDL (b).

**Tabla 8.6.** Porcentajes de adsorción ( $\%Ad_{STC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ ,  $t = 0$ ), porcentajes de degradación ( $\%X_{TC}$ ), porcentajes de eliminación global ( $\%E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación ( $\%\bar{D}$ ) obtenidos de la degradación de TC utilizando 2BWO/HDL y 2BVO/HDL. Los experimentos se obtuvieron a pH 5,  $C_{-120} = 15$  mg/L de TC y dosis de 50/100 mg/mL.

\* 120 min de adsorción + 45 min de fotodegradación.

El  $\%X_{TC}$  obtenido usando ambas NEs fue del 80 % en 45 min y los  $\%E_{TC}$  empleando 2BWO/HDL y 2BVO/HDL fueron del 88 y 87 %, correspondientemente. Aunque el  $\%E_{TC}$

fue mayor en 2BWO/HDL, esto se relaciona al  $\%A_{dTC}$  que fue de 40 % ( $C_0 = 9.0$  mg/L), lo que contribuyó al  $\%E_{TC}$ . Por su parte, la NE 2BVO/HDL presentó un  $\%A_{dTC}$  del 34 % y la fotodegradación inició a partir de una  $C_0$  superior ( $C_0 = 9.9$  mg/L) a la del 2BWO/HDL. Es decir, aunque se obtuvo el mismo  $\%X_{TC}$  de TC en 45 min utilizando ambas NEs, 2BVO/HDL alcanzó una degradación mayor. Además, de acuerdo con los valores de  $k_1$ , la sustitución de  $Bi_2WO_6$  por  $BiVO_4$  en la NE aumentó velocidad de degradación de TC, donde  $k_{2BVO/HDL} > k_{2BWO/HDL}$ . Por lo tanto, se seleccionó 2BVO/HDL para los estudios posteriores de degradación de TC.

La Tabla 8.7 compila tres estudios sobre la fotodegradación de TC usando compuestos de bismuto y HDL bajo condiciones experimentales comparables a las de este trabajo. De acuerdo con esta tabla, los  $\%X_{TC}$  obtenidos utilizando 2BWO/HDL y 2BVO/HDL se encuentran por debajo de los reportados (86 – 97 %). Sin embargo, estos porcentajes se consiguieron en un menor tiempo de irradiación (45 min) y empleando una fuente de iluminación LED que, a diferencia de las lámparas convencionales de Hg y Xe de alta potencia, representa un consumo de energía eléctrica de hasta 9 veces menor. Además, ninguno de los estudios reportados corresponde a compuestos de bismuto y HDL como las NEs de  $Bi_2WO_6/HDL-Mg/Al$  y  $BiVO_4/HDL-Mg/Al$  preparadas en este trabajo.

**Tabla 8.7.** Compilación de estudios y valores reportados sobre la degradación de TC empleando combinaciones de HDL y compuestos de Bi.

La Figura 8.17(b) muestra los espectros de absorción UV-Vis de TC a pH 5 tomados a diferentes tiempos de irradiación, empleando la NE 2BVO/HDL. En el espectro se observan dos señales a 257.8 y 357.4 nm, que corresponden al doble enlace de dos grupos carbonilo y a los anillos aromáticos B-D de la molécula de TC, respectivamente (Safari et al., 2015; Sawunyama et al., 2023). Esta última señal se considera la banda principal del espectro de TC y se ha utilizado en la literatura para seguir el decaimiento de la concentración de TC (Saghi y Mahanpoor, 2017). De acuerdo con los espectros, al incrementar el tiempo de irradiación se observó una disminución progresiva dicha señal principal, lo que se atribuyó a la fragmentación de los grupos fenólicos unidos al anillo aromático B. La disminución y desplazamiento de la señal ubicada a 257.8 nm se asoció a la formación de grupos hidroxilo

y acilamino (Safari et al., 2015). Ambos efectos se vincularon a la transformación de la molécula de TC. Además, se corroboró el equilibrio de fotodegradación, ya que los espectros obtenidos a 30 y 45 min de irradiación no mostraron cambios.

### 8.2.2. Efecto del pH de la solución

En la Figura 8.18(a) se muestran las curvas  $C/C_0$  de TC obtenidos a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) empleando 2BVO/HDL. Se observa que el pH influyó en el decaimiento de la concentración de TC. Por ejemplo, el aumento de pH de 5 a 7 afectó la velocidad de degradación, mientras que el incremento de pH de 7 a 9 la mejoró. De acuerdo con la Tabla 8.8, los valores de  $k_1$  a pH 5, 7 y 9 fueron  $9.95 \times 10^{-2}$ ,  $7.13 \times 10^{-2}$  y  $26.48 \times 10^{-2}$  1/min, obteniéndose la mayor velocidad a pH 9. No obstante, el  $\%X_{TC}$  a pH 5 fue del 80 %, valor superior al obtenido a pH 7 y 9, donde se registró un 75 % en ambos casos. De este modo, el  $\%X_{TC}$  resultó aproximadamente 1.1 veces mayor a pH 5 en comparación con pH 7 y 9.

**Figura. 8.18.** Efecto del pH de la solución en la actividad de 2BVO/HDL para degradar TC (a). Espectros de absorción UV-Vis de TC a pH 5, 7 y 9 a diferentes tiempos con el uso de 2BVO/HDL.

**Tabla 8.8.** Porcentajes de adsorción ( $\%Ad_{STC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ ,  $t = 0$ ), porcentajes de degradación ( $\%X_{TC}$ ), porcentajes de eliminación global ( $\%E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación ( $\%\bar{D}$ ) obtenidos de la degradación de 15 mg/L de TC ( $C_{-120}$ ) a diferentes valores de pH, usando una dosis de 50/100 mg/mL.

El pH de la solución modificó los  $\%Ad_{STC}$  e impactó en los  $\%X_{TC}$  (Tabla 8.8). Esto se debe a que la carga superficial de la NE y la presencia de diferentes especies de TC están en función del pH de la solución. Los  $\%Ad_{STC}$  a pH 5, 7 y 9 fueron 34, 24 y 26 %, correspondientemente. Por lo que, el  $\%Ad_{STC}$  disminuyó en el orden siguiente: pH 5 > pH 9

> pH 7.

La Tabla 8.9 enlista las cargas superficiales de 2BVO/HDL, la distribución de especies de TC y los porcentajes de adsorción obtenidos para cada valor de pH. A pH 5, las especies de TC presentes son catiónica ( $TC^+$ ) y zwitteriónica ( $TC^\pm$ ), mientras que la carga superficial de la NE es positiva (+37.2 mV). Por lo tanto, la adsorción a pH 5 puede asociarse a interacciones electrostáticas atractivas entre la carga parcial negativa de la especie  $TC^\pm$  y la carga positiva de 2BVO/HDL. A pH 7, la TC se encuentra como especies  $TC^\pm$  y aniónica ( $TC^-$ ), mientras que la superficie de 2BVO/HDL está cargada positivamente (+10.5 mV). Así que ocurren atracciones electrostáticas entre la carga negativa de las especies TC ( $TC^\pm$ ,  $TC^-$ ) y la carga positiva de la superficie de la NE.

**Tabla 8.9.** Valores de potencial Zeta de 2BVO/HDL (*Figura 8.9*), distribución de especies de TC (*Figura 2.2*) y  $\%Ad_{TC}$  correspondientes a los distintos valores de pH.

En pH 9, la carga superficial de la NE cambia su magnitud de positiva a negativa (-4.3) debido a que este pH la partícula se encuentra por encima del  $pH_{PIE}$  de 8.1. Mientras que la TC se encuentra predominantemente como especies aniónicas ( $TC^{2-}$ ,  $TC^-$ ). Por lo tanto, existen interacciones electrostáticas del tipo repulsivas entre las cargas negativas. Sin embargo, el  $\%Ad_{TC}$  a pH 9 es similar al obtenido a pH 7, lo que indica que la adsorción a pH 9 ocurre por otro tipo de mecanismos. De acuerdo con estudios previos, la adsorción a este pH se atribuye a la formación de complejos metálicos entre la TC y el  $Mg^{2+}$  o  $Al^{3+}$  de la hidrotalcita y la formación de puentes de hidrogeno. Dichas interacciones se suelen favorecer sobre la superficie y el espacio interlaminar de arcillas cargadas negativamente (Saadati et al., 2016).

La Figura 8.18(b) exhibe los espectros UV-Vis de TC obtenidos a pH 5, 7 y 9 con el uso de la NE 2BVO/HDL. En todos los valores de pH se observaron las dos bandas características de los anillos de la TC y la disminución de la banda principal al incrementar el tiempo de irradiación. No obstante, el incremento del pH modificó el espectro UV-Vis de la TC. A medida que aumentó el pH de 5 a 9, la banda de absorción principal de TC se

desplazó ligeramente hacia la derecha (Red Shift) de 357.4 a 360.1 nm. Este fenómeno, denominado desplazamiento batocrómico, se resaltó después del proceso de adsorción de TC sobre la superficie de la NE, particularmente en pH 9, donde la longitud de onda inicial de 360.1 nm se desplazó hasta 370.2 nm después de la irradiación. El desplazamiento de la banda principal se ha observado en estudios de adsorción de TC sobre arcillas, donde se relaciona directamente con la complejación de la TC al interactuar con iones metálicos (Soori et al., 2016). Lo anterior, corrobora la formación de complejos metálicos entre la TC y 2BVO/HDL al aumentar el pH en la solución.

En las Figuras 8.19(a) y (b) se presentan los difractogramas de rayos X de la NE 2BVO/HDL y del HDL, respectivamente, antes y después de su uso en la fotodegradación de TC a diferentes valores de pH, para evaluar posibles cambios estructurales. En ambos casos, no se modificaron las fases cristalinas después de su uso. Se observaron predominantemente la fase monoclinica del  $\text{BiVO}_4$  e hidrotalcita del HDL en la NE. Sin embargo, después de la interacción de 2BVO/HDL y el HDL con soluciones de TC en pH 5, 7 y 9, las reflexiones principales en ambos difractogramas aumentaron de intensidad, fenómeno que se asocia a una estructura más ordenada y cristales de mayor tamaño. Estos resultados indican que la NE y el HDL son estables estructuralmente después de su exposición a medios ligeramente ácido, neutro y alcalino. Particularmente, el HDL mostró un aumento más notable en la intensidad de sus reflexiones DRX, lo que sugiere que su estructura laminar se ve favorecida en medios alcalinos.

**Figura 8.19.** Difractogramas de rayos X de 2BVO/HDL (a) y el HDL (b) antes y después de su uso en la fotodegradación de TC a pH 5, 7 y 9.

### 8.2.3. Efecto de la dosis

La Figura 8.20 muestra las  $C/C_0$  de TC correspondientes al efecto de la dosis (masa 2BVO/HDL/volumen TC). Se observa que al aumentar la dosis 25/100 a 50/100 mg/mL el  $\%X_{TC}$  es mayor. Sin embargo, al aumentar la dosis de 50/100 a 75/100 mg/mL el  $\%X_{TC}$  disminuyó. La Tabla 8.10 indica los  $\%X_{TC}$  para cada dosis, que fueron del 50, 80 y 72 % para

las dosis de 25/100, 50/100 y 75/100 mg/mL, respectivamente. Además, los valores de  $k_1$  fueron  $1.95 \times 10^{-2}$ ,  $9.95 \times 10^{-2}$  y  $6.36 \times 10^{-2}$  1/min en el mismo orden, encontrándose que al emplear una dosis de 50/100 mg/mL el valor de  $k_1$  resulto 5.1 y 1.6 veces mayor en comparación con las dosis de 25/100 y 50/100 mg/mL, correspondientemente.

**Figura 8.20.** Efecto de la dosis (masa 2BVO/HDL/volumen TC) en la fotodegradación de TC.

**Tabla 8.10.** Porcentajes de adsorción (% $Ad_{TC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ ,  $t = 0$ ), porcentajes de degradación (% $X_{TC}$ ), porcentajes de eliminación global (% $E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación (% $\bar{D}$ ) obtenidos de la degradación de 15 mg/L de TC ( $C_{-120}$ ) en pH = 5, usando distintas dosis (masa 2BVO/HDL / volumen TC).

A su vez, en la Tabla 8.10 también se enlistan los % $Ad_{TC}$  registrados para las dosis de 25, 50 y 100/100 mg/mL, los cuales fueron de 28, 34 y 42 % en el orden dado. Se destaca un aumento proporcional en % $Ad_{TC}$  conforme incrementa la dosis, lo que se atribuye al mayor número de partículas dispersas en la solución, que incrementan los sitios activos disponibles para la adsorción. Al aumentar la dosis de 25/100 a 50/100 mg/mL, se acrecentaron los sitios de adsorción disponibles, favoreciendo el % $Ad_{TC}$  como el % $X_{TC}$ . Sin embargo, un mayor % $Ad_{TC}$  no resultó en mayor degradación, ya que al incrementar la dosis hasta 75/100 mg/mL el % $X_{TC}$  disminuyó a pesar del aumento en el % $Ad_{TC}$ . Este comportamiento podría atribuirse a una menor generación de especies reactivas, causada por la obstrucción del paso de la luz a través de la solución, debido al aumento en la concentración de partículas suspendidas. Los fotones emitidos por la fuente de irradiación, cuya potencia se mantiene constante, interactúan con una mayor cantidad de partículas, provocando su dispersión y afectando negativamente el proceso de fotoexcitación y la generación de las especies reactivas, las cuales son responsables de la transformación de TC mediante reacciones de oxidación-reducción.

#### 8.2.4. Efecto de la concentración inicial de TC

La Figura 8.21 presenta el efecto de la concentración inicial de TC ( $C_{-120}$ ,  $t = -120$  min) sobre la actividad de 2BVO/HDL. Puede apreciarse que al incrementar la  $C_{-120}$  de TC de 10 a 15 mg/L el  $\%X_{TC}$  aumenta, mientras que al pasar de 15 a 20 mg/L el  $\%X_{TC}$  disminuye. Los valores del  $\%X_{TC}$  conseguidos fueron 71, 80 y 55 % para  $C_{-120}$  de 10, 15 y 20 mg/L, correspondientemente, como se enlista en la Tabla 8.11. Así, la mayor actividad de 2BVO/HDL se alcanzó con una  $C_{-120}$  de 15 mg/L. De acuerdo con los parámetros cinéticos ( $k_1$ ), la velocidad de reacción con 15 mg/L de TC fue 1.3 y 2.9 veces mayor en comparación con las  $k_1$  de 10 y 20 mg/L de TC en el mismo orden. El incremento en el  $\%X_{TC}$  al aumentar la concentración de  $C_{-120}$  de 10 a 15 mg/L se atribuyó a que las especies fotogeneradas en el sistema son suficientes para degradar las moléculas de TC presentes. No obstante, al continuar incrementando la concentración de  $C_{-120}$  de 15 a 20 mg/L, se observó una disminución en la actividad fotocatalítica del 2BVO/HDL. Esta caída en el rendimiento fotocatalítico se relaciona a que la cantidad de especies fotogeneradas se mantiene constante y, resultan insuficientes para reaccionar con todas las moléculas de TC presentes en la solución.

**Figura 8.21.** Efecto de la concentración inicial de TC ( $C_{-120}$ ,  $t = -120$  min) sobre la actividad de 2BVO/HDL.

**Tabla 8.11.** Porcentajes de adsorción ( $\%Ad_{TC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ ,  $t = 0$ ), porcentajes de degradación ( $\%X_{TC}$ ), porcentajes de eliminación global ( $\%E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación ( $\%\bar{D}$ ) obtenidos en el efecto de la  $C_{-120}$  de TC, usando pH = 5 y dosis de 50/100 mg/mL.

Por otro lado, los  $\%Ad_{TC}$  obtenidos usando  $C_{-120}$  de 10, 15 y 20 mg/L fueron de 43, 34 y 28 %, respectivamente, observándose que a medida que  $C_{-120}$  aumentó, el  $\%Ad_{TC}$

descendió. Este comportamiento se relaciona con la competencia entre moléculas de TC por un número limitado de sitios activos en la superficie de 2BVO/HDL. De tal forma que, a mayor concentración de TC, se intensifica la competencia por dichos sitios, lo que reduce el  $\%Ad_{TC}$ .

#### 8.2.5. Efecto de la captura de especies oxidativas

Para determinar las principales especies reactivas involucradas en el mecanismo de fotodegradación de TC, se llevaron a cabo experimentos de captura de especies. Como agentes secuestrantes se emplearon alcohol isopropílico (IPA), ácido ascórbico (Ac. Asc.) y ácido etilendiaminotetraacético disódico (EDTA- $Na_2$ ) para inhibir los radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ), los superóxidos ( $O_2\bullet^-$ ) y los portadores de carga positivos (huecos,  $h^+$ ), respectivamente.

La Figura 8.22(a) muestra las  $C/C_0$  de TC resultantes de la incorporación de IPA, Ac. Asc. y EDTA- $Na_2$  durante la degradación, así como la  $C/C_0$  de TC sin agente secuestrante (N/A). Los resultados indican que la eficiencia fotocatalítica de 2BVO/HDL disminuyó significativamente al agregar Ac. Asc. y EDTA- $Na_2$ . En contraste, la adición de IPA no afectó a la fotodegradación de TC. Así pues, las principales especies durante el proceso de oxidación de TC son los  $h^+$  y los radicales  $O_2\bullet^-$ . En la Figura 8.22(b) se muestran los  $\%X_{TC}$  alcanzados en 45 min al inhibir cada una de las especies reactivas. El  $\%X_{TC}$  obtenido con la NE 2BVO/HDL en ausencia de agente secuestrante fue de 80 %, mientras que al agregar los secuestrantes IPA, Ac. Asc. y EDTA- $Na_2$  los  $\%X_{TC}$  conseguidos fueron 79, 13 y 6 %, respectivamente. Estos resultados demuestran que los  $\bullet OH$  no desempeñan un papel importante en el proceso de fotodegradación de TC.

**Figura 8.22.** Curvas  $C/C_0$  de TC (a) y la degradación obtenida al máximo tiempo de irradiación (45 min) (b) con el uso de diferentes sustancias secuestrantes.

La Tabla 8.12 enlista los valores de  $k_1$  al capturar los  $h^+$  y  $O_2^{\bullet-}$ , indicando que la reacción de fotodegradación de TC fue 2.0 y 2.7 veces más lenta en comparación con la  $k_1$  determinada en ausencia de sustancia secuestrante. Lo anterior, confirma la influencia de ambas especies en el mecanismo de fotodegradación de TC. De acuerdo con estudios previos, la especie oxidativa principal en la degradación de TC suelen ser los  $h^+$ , pues con ellos se inicia el mecanismo fotocatalítico al separarse de los electrones en el proceso de fotoexcitación (Saadati et al., 2016).

**Tabla 8.12.** Porcentajes de adsorción (% $A_{dTC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ ,  $t = 0$ ), porcentajes de degradación (% $X_{TC}$ ), porcentajes de eliminación global (% $E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación (% $\bar{D}$ ) obtenidos para experimentos de captura de especies oxidativa. Los experimentos se obtuvieron a pH = 5,  $C_{-120} = 15$  mg/L de TC, dosis de 50/100 mg/mL y 0.1 mmol de secuestrante.

De acuerdo con la determinación de las energías de bandas del BVO y el HDL (ver *Figura 8.14, sección 8.1.8.*) se propone el siguiente mecanismo de fotodegradación de la TC. El proceso se inicia cuando las partículas de la NE, dispersas en solución, son expuestas a radiación electromagnética en forma de luz. Los fotones incidentes excitan los electrones en la banda de valencia (BV) del BVO y del HDL hacia niveles de energía mayores en la banda de conducción (BC), originando los portadores de carga electrón-hueco ( $e^-h^+$ ) en ambos compuestos. Estos portadores de carga, por separado, migran a la superficie de la NE, donde los  $e^-$  reducen el oxígeno disuelto ( $O_2$ ) y forman especies  $O_2^{\bullet-}$ , mientras que los  $h^+$  oxidan iones  $OH^-$  y generan  $\cdot OH$  (López-Cano et al., 2024). La generación de estas especies reactivas depende de los potenciales redox de las BC y de BV. Por lo tanto, los  $e^-$  solo reaccionarán con el oxígeno si el potencial en la BC ( $E_{BC}$ ) es más negativo que  $E_0 = -0.33$  V vs NHE ( $O_2/O_2^{\bullet-}$ ). Mientras que para que los  $h^+$  oxiden los iones  $OH^-$ , el potencial en la BV ( $E_{BV}$ ) debe ser más positivo que  $E_0 = +1.90$  V vs NHE ( $H_2O/\cdot OH$ ) (Long et al., 2023).

La NE 2BVO/HDL puede considerarse un tipo de heterounión p-n, ya que está reportado que el BVO es un semiconductor tipo-n (n-BVO) y el HDL se ha definido como

un semiconductor tipo-p (p-HDL) por algunos autores (Sun et al., 2016). En dicha heterounión, la separación de cargas forma un campo eléctrico con dirección  $n \rightarrow p$ , que limita la difusión de  $e^-$  desde n-BVO a p-HDL. Así, durante el proceso de fotocátalisis, el campo eléctrico dirige el movimiento de los  $e^-$  fotoexcitados de la  $BC_{p-HDL}$  a la  $BC_{n-BVO}$  como se muestra en la Figura 8.14, disminuyendo la recombinación de los pares  $e^-h^+$  en p-HDL. En adición, la formación de barreras de potencial en la heterounión p-n obstaculiza el movimiento de los  $h^+$  entre la  $BV_{n-BVO}$  y la  $BV_{p-HDL}$ , conduciendo a la acumulación de  $h^+$  en ambas bandas y aumentando su disponibilidad para las reacciones de fotocátalisis (Yang, 2021).

Considerando lo anterior, el valor experimental de  $E_{BC}$  del n-BVO fue de -2.26 V, valor más negativo que -0.33 V vs NHE, permitiendo que los electrones fotoexcitados reaccionen con el  $O_2$  reduciéndolo a  $O_2^{\bullet-}$ . Sin embargo, los valores determinados del  $E_{BV}$  de p-HDL y n-BVO fueron +1.82 y +0.08 V, ambos valores menos positivos que +1.90 V vs NHE, de modo que la oxidación de  $OH^-$  a  $\cdot OH$  no puede llevarse a cabo. En consecuencia, los  $h^+$  presentes en  $BV_{n-BVO}$  y  $BV_{p-HDL}$  actúan como especies oxidantes directas sobre la TC. Así pues, en el proceso de fotocátalisis usando la NE 2BVO/HDL, las especies reactivas principales responsables de la degradación de TC son los  $O_2^{\bullet-}$  y  $h^+$ , como se confirmó mediante los experimentos de captura de especies reactivas.

#### 8.2.6. Ciclos de reúso

Con el objetivo de evaluar la capacidad de reúso de la NE 2BVO/HDL en la degradación de TC, se realizaron pruebas de reusabilidad mediante su aplicación en 5 ciclos consecutivos. En la Figura 8.23(a) se muestran las curvas  $C/C_0$  de TC en función del tiempo de irradiación acumulado, desde 0 hasta 225 min (5 ciclos de 45 min c/u). Como se enlista en la Tabla 8.13, el  $\%Ad_{TC}$  se mantuvo en un rango similar en todos los ciclos, con valores de  $\%Ad_{TC}$  entre 31 y 42 %. Por su parte, los  $\%X_{TC}$  conseguidos para los ciclos del 1 al 5 fueron 81, 76, 78, 75 y 74 %, respectivamente, para intervalos de 45 min de irradiación. Después de 5 ciclos de uso, se observó una disminución de tan solo el 6 % en el  $\%X_{TC}$  en comparación con el ciclo 1. En contraste, el valor de las constantes  $k_1$  del ciclo 1 y 5 fueron

$8.67 \times 10^{-2}$  y  $13.25 \times 10^{-2}$  1/min en el mismo orden, lo que indica que la velocidad de degradación de TC fue 1.5 veces mayor después de la reutilización de la NE.

**Figura 8.23.** Curvas  $C/C_0$  de TC en función del tiempo de irradiación acumulativo del reúso de 2BVO/HDL (a). Valores de  $\%E_{TC}$  (adsorción y fotodegradación) para cada ciclo de reúso (b).

**Tabla 8.13.** Porcentajes de adsorción ( $\%Ad_{STC}$ ), valores de concentración inicial de TC ( $C_0$ ,  $t = 0$ ), porcentajes de degradación ( $\%X_{TC}$ ), porcentajes de eliminación global ( $\%E_{TC}$ ), constantes cinéticas de primer orden reversible ( $k_1$ ) y porcentajes de desviación obtenidos ( $\%D$ ) para experimentos de reúso. Los experimentos se obtuvieron a  $pH = 5$ , usando  $C_{-120} = 15$  mg/L de TC y dosis de 50/100 mg/mL.

La Figura 8.23(b) expone los  $\%E_{TC}$ , que representan la eliminación global de TC en solución, considerando tanto el proceso de adsorción como de fotodegradación. Este parámetro se empleó como un indicador global del porcentaje de TC eliminado durante cada ciclo de reúso. Como se observa, los  $\%E_{TC}$  fueron de 87, 85, 85, 83 y 85 % para los ciclos 1, 2, 3, 4 y 5, respectivamente. De modo que, considerando el  $\%Ad_{STC}$  y  $\%X_{TC}$  alcanzados en cada ciclo, el  $\%E_{TC}$  disminuyó únicamente 2% después de cinco ciclos. Aunque se evidenció una ligera reducción en la actividad fotocatalítica de 2BVO/HDL, la eficiencia global de eliminación se mantuvo constante. Por lo tanto, la NE puede reutilizarse eficazmente para la degradación de TC.

Estudios previos sobre la estabilidad fotocatalítica de los compuestos  $BiVO_4$  y HDL de Mg/Al- $CO_3$  han reportado que el  $BiVO_4$  no exhibe disminuciones significativas en los porcentajes de degradación de TC, incluso después de tres ciclos de reúso (Palaniswamy et al., 2021). Mientras que el Mg-Al HDL ha mostrado menor estabilidad y una reducción de hasta un 10 % en el porcentaje de degradación de TC después de 5 ciclos (Long et al., 2023). Por lo tanto, las variaciones en el rendimiento entre ciclos en este trabajo podrían asociarse al HDL incorporado en 2BVO/HDL, considerando que el BVO posee una mayor estabilidad

química. Para corroborar o descartar esta hipótesis es necesario emplear técnicas de caracterización complementarias, que ayuden a detectar cambios en la estructura e identificar la existencia de residuos de TC sobre la superficie de la NE, las cuales pudieran afectar su rendimiento fotocatalítico.

Con el objetivo de identificar posibles cambios estructurales en las fases cristalinas de 2BVO/HDL después del reuso, se realizaron análisis de DRX a la NE recuperada de los ciclos fotocatalíticos. La Figura 8.25 presenta los difractogramas comparativos de la NE 2BVO/HDL recién sintetizada y de la NE recuperada de los ciclos 3 y 5. No se observaron variaciones significativas en la posición  $2\theta$  ni en la intensidad de las reflexiones. Asimismo, la ausencia de nuevas señales en los difractogramas descarta la formación de fases secundarias, incluso después de cinco ciclos de uso. Estos resultados indican que no ocurrieron alteraciones estructurales en las fases monoclinica scheelita del BVO ni en la hidrotalcita del HDL, lo que confirma la estabilidad estructural de la NE.

**Figura 8.24.** Difractogramas de rayos X de 2BVO/HDL sin uso y recuperada de los ciclos 3 y 5.

Adicionalmente, se realizaron análisis por espectroscopia FTIR con el objetivo de identificar moléculas remanentes de TC en la superficie de la NE después varios ciclos de uso. La Figura 8.25 presenta los espectros FTIR de 2BVO/HDL y esta NE recuperada de los ciclos 3 y 5, además de TC. En la parte superior de la figura y para el espectro FTIR de la TC, se localizó una banda ancha de absorción en  $3370\text{ cm}^{-1}$  originada por la vibración del estiramiento de los grupos  $\text{-OH}$  (Gauglitz y Moore, 2014). En números de onda menores, se observaron dos bandas de absorción en  $1644$  y  $1577\text{ cm}^{-1}$  relacionadas al estiramiento del enlace  $\text{C=C}$  (Trivedi et al., 2015). Además, la ampliación en la región entre  $1700$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$ , mostrado en la sección lateral derecha de la figura, revela varias bandas de baja intensidad en el espectro de TC, entre ellas las localizadas en  $1392$ ,  $1223$  y  $1176\text{ cm}^{-1}$ , las cuales están asociadas a vibraciones por las deformaciones del grupo  $\text{CH}_3$ , del anillo aromático dentro del plano ( $\delta_{\text{in}}$ ) y al estiramiento del grupo  $\text{C-O}$  en el mismo orden (Gauglitz y Moore, 2014; Trivedi et al., 2015).

**Figura 8.25.** Espectros FTIR de 2BVO/HDL sin uso y recuperada de los ciclos 3 y 5, además de TC.

En la parte inferior de la figura, el espectro FTIR de la NE 2BVO/HDL presentó seis bandas de absorción principales. En primer lugar, se destaca la banda de absorción ancha en  $3420\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración por estiramiento de grupos  $\text{-OH}$ . La banda aguda en  $1358\text{ cm}^{-1}$  es relativa al estiramiento asimétrico de los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ , mientras que la banda en  $600\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de red de los enlaces  $\text{M-O}$ , donde  $\text{M} = \text{Mg}$  o  $\text{Al}$ . Estas tres señales se han observado para espectros FTIR de HDL de  $\text{Mg/Al-CO}_3$  (Sun y Hu, 2011; Ji et al., 2017; Long et al., 2023). Las dos bandas débiles en  $980$  y  $750\text{ cm}^{-1}$  se vinculan a vibraciones de estiramiento asimétrico de los tetraedros  $\text{VO}_4^{3-}$  y simétrico del enlace  $\text{V-O}$ . Por su parte, la banda aguda en  $444\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional de los enlaces  $\text{Bi-O}$ . De acuerdo con estudios previos, estas tres bandas de absorción pertenecen al compuesto  $\text{BiVO}_4$  (Palaniswamy et al., 2021; Senasu et al., 2021; Pérez-Molina et al., 2025)

Posterior a la asignación de los picos de absorción en los espectros de la TC y la NE 2BVO/HDL, se analizaron los espectros FTIR de la NE en su tercer (Ciclo 3) y quinto (Ciclo 5) ciclo de reúso. En ambos espectros se identificaron las bandas características del HDL de  $\text{Mg/Al-CO}_3$  y del  $\text{BiVO}_4$  mencionadas previamente, aunque con una disminución progresiva en la intensidad de las bandas asociadas a los grupos  $\text{-OH}$  y a los iones  $\text{CO}_3^{2-}$ . Esta disminución podría atribuirse a la adsorción de moléculas de TC sobre la superficie de las láminas del HDL en la NE, que bloquea los grupos  $\text{OH}$ , así como a un posible intercambio iónico entre los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$  del HDL y especies de la TC. Además, se observó la aparición de señales relacionadas a la TC en los espectros de los ciclos 3 y 5. En la ampliación mostrada en la Figura 8.25 se destaca con líneas punteadas tres bandas débiles en  $1400$ ,  $1230$  y  $1160\text{ cm}^{-1}$ , mismas que no se observaron en la NE 2BVO/HDL sin uso, las cuales se corresponden a las vibraciones del grupo  $\text{CH}_3$ , vibraciones  $\delta_{\text{in}}$  y estiramientos  $\text{C-O}$ , respectivamente. La aparición de estas bandas después del reúso confirma la presencia residual de moléculas de TC sobre la superficie de la NE, lo cual podría explicar las ligeras variaciones observadas en los porcentajes de adsorción y en la actividad fotocatalítica entre cada ciclo.

### 8.3. Capacidad de adsorción

#### 8.3.1. Equilibrio de adsorción de TC

La capacidad de adsorción del BVO, HDL y la NE 2BVO/HDL se determinó a través de isothermas de adsorción de TC en solución acuosa. Los valores experimentales de equilibrio de adsorción se interpretaron por los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich y Radke-Praunitz, descritos en las ecuaciones 2.19, 2.20, 2.21 (*sección 2.3.4*). Los parámetros de las isothermas se obtuvieron empleando el método de mínimos cuadrados basado en el algoritmo Rosenbrock y quasi-Newton. La Tabla 8.14 enlista los parámetros estimados para cada modelo, así como el porcentaje de desviación promedio ( $\% \bar{D}$ ) para cada uno de ellos. En esta sección, 6 de 9 experimentos de equilibrio de adsorción presentaron menores  $\% \bar{D}$  al utilizar el modelo de Langmuir. Por lo tanto, este modelo se utilizó en la interpretación de las isothermas, ya que presentó un mejor ajuste de los datos experimentales.

**Tabla 8.14.** Parámetros de los modelos de isothermas ajustados a los experimentos de equilibrio de adsorción de TC con las muestras BVO, HDL y 2BVO/HDL, en pH = 5, fuerza iónica (FI) = 0.01 N y T = 25 °C.

La Figura 8.26 muestra las isothermas de adsorción de TC sobre BVO, HDL y la NE 2BVO/HDL, así como los ajustes al modelo de Langmuir. De acuerdo con los parámetros de la isoterma de Langmuir expuestos en la Tabla 8.14, la capacidad máxima de adsorción ( $q_m$ ) estimada para el BVO, HDL y 2BVO/HDL fue de 27.4, 604.1 y 103.3 mg/g en ese mismo orden. De modo que el valor de  $q_m$  aumentó en el orden siguiente: BVO < 2BVO/HDL < HDL. En el caso del HDL, los parámetros estimados, conducen a la forma lineal de la isoterma de Langmuir, donde  $K_L \ll 0$ , tal que el término  $1 + K_L C$  de *Ec. 2.19*, se vuelve  $\sim 1$  y la expresión para el modelo de Langmuir se convierte en  $q = q_m K_L C$ .

**Figura 8.26.** Isothermas de adsorción de TC sobre BVO, HDL y 2BVO/HDL. Condiciones experimentales: pH = 5, FI = 0.01 N y T = 25 °C. Las líneas representan el ajuste de la isoterma de Langmuir.

La capacidad de adsorción ( $q$ ) predicha por el modelo para una concentración en el equilibrio ( $C_{eq}$ ) de 100 mg/L fue de 18.9, 67.8 y 81.6 mg/g para el BVO, HDL y 2BVO/HDL, respectivamente. Para esta  $C_{eq}$ , la capacidad de 2BVO/HDL para adsorber TC fue 4.3 y 1.2 veces mayor que la de BVO y el HDL, correspondientemente, observándose una mayor afinidad de la molécula de TC por la superficie de esta NE.

La capacidad de adsorción observada en los compuestos puede atribuirse a su área específica, así como a la cantidad de sitios activos disponibles. Al comparar los valores de  $q_m$  de cada compuesto con sus propiedades de textura (*Tabla 8.1*), se nota que a medida que aumentó el  $S_{BET}$ , también incrementó la  $q_m$ . Los valores de  $S_{BET}$  del BVO, 2BVO/HDL y HDL fueron 2, 23 y 64 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Este aumento demuestra la efectividad de incorporar un material mesoporoso y adsorbente como el HDL al BVO macroporoso, lo cual mejora la capacidad de adsorción. Además, el HDL presenta capacidad de intercambio aniónico y grupos -OH en sus láminas, lo que podría favorecer la interacción con moléculas de TC en solución.

La capacidad máxima experimental de 2BVO/HDL para adsorber TC fue de 84.2 mg/g, empleando pH 5, dosis 20/25 mg/mL, FI de 0.01 N y T de 25 °C. Esta capacidad se encuentra en el rango de valores reportados en la literatura para otros compuestos de óxidos de bismuto y HDL, contenidos en la *Tabla 8.15*. Wang et al. (2019) prepararon un compuesto ternario de BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y consiguieron adsorber 102.7 mg/g de TC a pH = 6, T = 25 °C y dosis = 100/100 mg/mL. Nguyen et al., (2022) reportaron una capacidad de adsorción de TC igual a 50.2 mg/g para un compuesto de HDL-Zn/Al y carbonizado de bagazo, utilizando pH = 6, dosis = 10/25 mg/mL y T = 25 °C. Mientras que Asadpour et al. (2023) sintetizaron un compuesto de HDL-Mg/Al y carbón activado y alcanzaron una  $q$  de 70.9 mg/g a pH = 5 y T = 25 °C. Se observa que no existen precedentes sobre NEs similares a 2BiVO<sub>4</sub>/HDL-Mg/Al aplicadas a la adsorción de TC.

**Tabla 8.15.** Compilación de estudios de adsorción de TC sobre compuestos de BVO o HDL, detallando el rango de concentraciones de TC ( $C_{TC}$ ), pH de la solución, dosis (mg/mL) y capacidad máxima de adsorción experimental ( $q_{exp}$ ).

En la Figura 8.27(a) se presentan los espectros de absorbancia UV-Vis de TC para las concentraciones iniciales de 20, 60, 90, 120, 160, 200 y 240 mg/L, mientras que en la Figura 8.27(b) se incluyen los espectros obtenidos al final del proceso de adsorción usando la NE 2BVO/HDL como adsorbente. Al comparar ambas figuras, se nota la disminución en la intensidad de los espectros después de 10 días de contacto entre la solución de TC y la NE 2BVO/HDL, lo que se atribuye al decaimiento de la concentración de TC durante el proceso de adsorción. Destaca la ausencia de cambios significativos en la anchura o el desplazamiento de las señales principales de los espectros UV-Vis, lo que descarta una disminución de la concentración por degradación de las moléculas de TC, debido a factores externos como la luz o temperatura.

**Figura 8.27.** Espectros de absorción UV-Vis de TC a diferentes concentraciones al inicio (a) y final (b) del proceso de adsorción con la NE 2BVO/HDL en pH = 5, FI = 0.01 N y T = 25 °C.

### 8.3.2. Efecto del pH en la adsorción de TC

Uno de los parámetros más importantes que influyen en el proceso de adsorción es el pH de la solución, debido a que la carga superficial del adsorbente en solución puede ser función del pH de trabajo (Moreno-Piraján, 2007). Para evaluar el efecto del pH en el equilibrio de adsorción de TC sobre la NE 2BVO/HDL, se realizaron isotermas de adsorción a pH 4, 5 y 7, utilizando FI = 0.01 N y T = 25 °C. Estos valores de pH se eligieron tomando

en cuenta que el HDL es inestable a pH menores de 4 y que la TC puede degradarse a pH mayores de 7 durante de los días que considera el proceso de adsorción.

La Tabla 8.16 contiene los parámetros de las isoterma de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz obtenidas para los experimentos del efecto de pH. Al igual que las isothermas comparativas de BVO, HDL y 2BVO/HDL, los valores de  $\% \bar{D}$  conseguidos con el modelo de Langmuir resultaron los menores y se mantuvieron en un rango entre 6.1 y 12.7 %.

**Tabla 8.16.** Parámetros de los modelos de isothermas ajustados a los experimentos de equilibrio de adsorción de TC para el efecto de pH (4, 5 y 7) sobre la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL, usando FI = 0.01 N y T = 25 °C.

La Figura 8.28 muestra las isothermas de adsorción de TC a pH 4, 5 y 7. Se observa que el aumento del pH de la solución mejoró la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL. Para valores de  $C_{eq}$  menores de 100 mg/L, la q aumentó en el orden de pH siguiente: pH 4 < pH 5 < pH 7. En particular, para una  $C_{eq} = 25$  mg/L los valores de q estimadas por el modelo de isoterma de Langmuir fueron 29.6, 50.1 y 54.4 mg/g, para pH 4, 5 y 7, respectivamente. Por otro lado, para valores de  $C_{eq}$  mayores de 100 mg/L, la q obtenida a pH 4 y 5 se encontraron en rangos cercanos, mientras que en pH 7 la capacidad fue superior. Por ejemplo, en una  $C_{eq} = 100$  mg/L los valores de q estimados fueron 82.7, 81.6 y 119.5 mg/g para pH de 4, 5 y 7, respectivamente. En todo el rango de concentraciones, el mayor valor de q se consiguió a pH de 7.

**Figura 8.28.** Isothermas de adsorción de TC sobre 2BVO/HDL en pH 4, 5 y 7 a FI = 0.01 N y T = 25 °C. Las líneas representan el ajuste a la isoterma de Langmuir.

El pH de la solución influyó en la carga superficial del adsorbente y también en la distribución de especies del soluto. Estos dos parámetros rigen el mecanismo de adsorción

por interacciones electrostáticas. En la Tabla 8.17 se incluyen los valores de carga superficial (potencial Zeta) de 2BVO/HDL, la distribución de especies de TC y los valores de  $q$  calculados para una  $C_{eq} = 80$  mg/L en los diferentes valores de pH. De acuerdo con estos resultados, se infiere que el proceso de adsorción de TC para  $C_{eq} < 100$  mg/L se lleva a cabo principalmente por interacciones electrostáticas del tipo atractivas entre la NE 2BVO/HDL y la TC.

**Tabla 8.17.** Valores de potencial Zeta de 2BVO/HDL (*Figura 8.9*) y distribución de especies de TC (*Figura 2.2*) a los distintos valores de pH. Valor de la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL ( $q_{80}$ ) calculados a una  $C_{eq} = 80$  mg/L en pH = 4, 5 y 7,  $FI = 0.01$  N y  $T = 25$  °C.

Como ya se discutió en la *sección 8.1.6.* de potencial Zeta, la carga superficial positiva de la NE 2BVO/HDL disminuyó a medida que aumentó el pH. Por otra parte, la especie zwitterión de TC ( $TC^{\pm}$ ) predomina en el intervalo de pH 4 (85 %) a 7 (98%). Considerando lo anterior, en pH de 4 la carga superficial de 2BVO/HDL es más positiva que en pH 5 y 7, pero en este pH un 15 % de las moléculas de TC pertenecen a la especie catiónica ( $TC^+$ ). Por lo tanto, la especie  $TC^+$  es repelida de la superficie y únicamente el 85 % de las moléculas de la especie  $TC^{\pm}$  son capaces de interactuar con la superficie mediante el grupo ionizado donador (-). De manera similar, a pH de 5 las moléculas de TC se atraen a la superficie 2BVO/HDL a través de sus grupos ionizados (-). No obstante, dado que solo el 2 % de la TC se encuentra cargada positivamente, las repulsiones electrostáticas son menores, lo que favorece una mayor adsorción que a pH 4. Para el caso de pH 7, la carga superficial continúa siendo positiva (+10.5 mV) y la distribución de especies de TC es 85 %  $TC^{\pm}$  y 15 %  $TC^-$ . Así que, en este pH, los grupos ionizables donadores (-) de ambas especies pueden ser atraídos hacia la superficie del 2BVO/HDL cargada positivamente, otorgándole una mayor capacidad de adsorción en comparación a pH 4 y 5.

Para verificar las interacciones electrostáticas en pH 4 y 5, se realizaron estudios de potencial Zeta en presencia de TC. Si la adsorción se lleva a cabo predominantemente por interacciones electrostáticas, se espera que la carga superficial de 2BVO/HDL disminuya a medida que aumenta la concentración de TC en la solución. Esto se debe a que los grupos ionizables donadores (–) de las moléculas de TC<sup>±</sup> pueden adsorberse sobre los sitios de cargados positivamente de la superficie, balanceándolos parcialmente. La Figura 8.29(a) presenta la distribución de carga superficial de 2BVO/HDL en el intervalo de pH de 4 a 12, así como la carga superficial en pH 4 y 5 saturada con diferentes concentraciones iniciales (C<sub>i</sub>) de TC. Se encontró que en pH 4, la carga superficial de 2BVO/HDL no sufrió cambios significativos al aumentar la concentración de TC, oscilando el potencial Zeta entre +41.1 y +46.5 mV. En contraste, los resultados en pH 5 mostraron que la carga superficial positiva disminuyó a valores menos positivos al aumentar la concentración de TC, disminuyendo desde +38.9 mV para una C<sub>i</sub> = 20 mg/L hasta +15.3 mV para C<sub>i</sub> = 240 mg/L.

**Figura 8.29.** Distribución del potencial Zeta de la NE 2BVO/HDL saturada con diferentes C<sub>i</sub> de TC (a) y ΔPotencial Zeta de la NE en función de la masa adsorbida de TC a pH 4 y 5, T = 25 °C y FI = 0.01 N.

Para una mejor interpretación de este efecto, se graficó el gradiente de potencial Zeta ( $\Delta$ Potencial Zeta) de la Ec. 8.2 con respecto a la masa adsorbida de TC, es decir q.

$$\Delta\text{Potencial Zeta} = \text{Potencial Zeta}_{2\text{BVO}/\text{HDL}-\text{TC}} - \text{Potencia Zeta}_{2\text{BVO}/\text{HDL}} \quad (\text{Ec. 8.2})$$

donde *Potencial Zeta*<sub>2BVO/HDL-TC</sub> y *Potencia Zeta*<sub>2BVO/HDL</sub> corresponde a las cargas superficiales de 2BVO/HDL con TC adsorbida y sin TC, respectivamente. Suponiendo que la adsorción ocurre principalmente por interacciones electrostáticas, los datos experimentales de *Masa adsorbida vs ΔPotencial Zeta* deberían presentar un comportamiento lineal, ya que la disminución en la carga superficial de 2BVO/HDL por la adsorción de TC (*Potencial Zeta*<sub>2BVO/HDL-TC</sub>) incrementa el valor de  $\Delta$ Potencial Zeta de forma proporcional a la masa adsorbida de TC.

La Figura 8.29(b) muestra el  $\Delta$ Potencial Zeta vs  $q$  determinados para pH 4 y 5. Se nota que en pH 4 los datos no exhibieron un comportamiento lineal. Por lo tanto, las interacciones electrostáticas no son el mecanismo principal de adsorción de TC a este pH y pueden intervenir otros fenómenos no electrostáticos como interacciones hidrofóbicas, la formación de puentes de hidrógeno o la formación de complejos químicos. En contraste, en pH 5 el aumento en el  $\Delta$ Potencial Zeta fue proporcional a la masa adsorbida de TC, presentando una tendencia lineal. Lo anterior, confirmó que el proceso de equilibrio de adsorción de TC sobre la NE 2BVO/HDL a este pH podría deberse principalmente a las interacciones electrostáticas atractivas entre los grupos ionizables donadores ( $-$ ) de la especie  $TC^{\pm}$  y la superficie positiva de la NE.

### 8.3.3. Efecto de la fuerza iónica

Además del pH, otra característica del solvente que puede influir en la capacidad de adsorción en fase líquida es la fuerza iónica (FI). Esto se atribuye a que la presencia de iones en la solución afecta la carga de la superficie del adsorbente y, de acuerdo con la naturaleza de los iones, estos pueden tener efectos repulsivos o atractivos entre la solución y el soluto (Moreno-Piraján, 2007).

La Tabla 8.18 enlista los parámetros de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz ajustadas a los datos experimentales del efecto de FI. Esta serie de experimentos, como los anteriores, fueron interpretados por el modelo de isoterma de Langmuir con un rango de  $\bar{D}$  de 7.1 a 17.7.

**Tabla 8.18.** Parámetros de los modelos de isothermas ajustados a los experimentos de equilibrio de adsorción de TC para el efecto de FI (0.01, 0.10 y 0.50 N) sobre la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL a pH = 5 y T = 25 °C.

El efecto de la FI sobre la capacidad de adsorción de la NE 2BVO/HDL se estudió a través de las isothermas de adsorción de TC, empleando como solvente una solución de NaOH/HCl en concentraciones de 0.01, 0.10 y 0.50 N a pH 5 y T = 25 °C. Las isothermas de

TC a las tres diferentes FI se representan en la Figura 8.30, en las cuales se nota un incremento en la capacidad de adsorción de forma proporcional al aumento de la FI de la solución. Para una  $C_{eq} = 80$  mg/L, la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL fue 77.6, 110.7 y 132.4 mg/g para las FI de 0.01, 0.10 y 0.50 N en el mismo orden. Por lo tanto, en comparación a la FI de 0.01 N, la  $q$  resultó 1.7 y 1.4 veces mayor utilizando una concentración de NaOH/HCl de 0.50 N y 0.10 N, respectivamente.

**Figura 8.30.** Efecto de la fuerza iónica de la solución de TC sobre la capacidad de adsorción de 2BVO/HDL. Las líneas representan el ajuste a la isoterma de Langmuir.

Con base en estudios previos, el aumento en la adsorción de compuestos orgánicos al incrementar la FI de la solución se ha asociado a dos razones principales. En primer lugar, la mayor concentración de iones disueltos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ) promueve interacciones repulsivas hidrofóbicas entre el soluto y el solvente (Deng et al., 2022). En este caso, los iones repelen a la especie  $\text{TC}^\pm$  que predomina en solución a pH 5. Estas fuerzas hidrofóbicas favorecen la atracción de moléculas de TC entre sí, formando agregados y facilitando su adsorción sobre la superficie del adsorbente (Mercurio et al., 2023). Asimismo, la atracción entre los iones ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{OH}^-$ ) y la superficie cargada positivamente del adsorbente produce una reducción en la carga positiva por el balanceo de cargas (Jiang et al., 2017). De acuerdo con esto, en las concentraciones de 0.1 y 0.5 N, la cantidad teórica de iones ( $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$ ) es 10 y 50 veces mayor que en 0.01 N, lo que supondría una reducción en la carga superficial positiva de 2BVO/HDL, así como en la repulsión entre su superficie y los grupos ionizables aceptores (+) de la  $\text{TC}^\pm$  beneficiando la adsorción, como se observó en la Figura 8.30.

#### 8.3.4. Mecanismo de adsorción de TC sobre 2BVO/HDL

De acuerdo con los resultados de caracterización, las nanoláminas de HDL se encuentran recubriendo la mayor cantidad de la superficie de las partículas de BVO en la NE 2BVO/HDL, lo que modificó significativamente las propiedades superficiales del BVO. La incorporación del HDL en la NE incrementó el área específica y otorgó carga superficial positiva a valores bajos de pH ( $pH_{PIE} = 8.1$ ). Estas propiedades en la NE influyeron en la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie, favoreciendo la adsorción de moléculas de TC en comparación con el material prístino BVO. La Figura 8.31 muestra la representación esquemática de una partícula de BVO recubierta por aglomerados de láminas de HDL, que le proporciona carga superficial positiva a pH 5 y una estructura conformada por mesoporos y macroporos.

**Figura 8.31.** Ilustración del mecanismo de adsorción por interacciones electrostáticas atractivas de TC sobre la NE 2BVO/HDL a pH = 5.

A partir del estudio del equilibrio de adsorción de TC sobre 2BVO/HDL, se encontró que el mecanismo de adsorción de TC a pH = 5 está principalmente gobernado por interacciones electrostáticas atractivas. En pH 5, la carga superficial de la NE 2BVO/HDL es +37.25 mV, mientras que, en este pH, la distribución de especies de TC corresponde al 98 % de la especie Zwitterión ( $TC^{\pm}$ ). De este modo, la adsorción en este pH ocurre mediante interacciones electrostáticas del tipo atractivas entre el grupo ionizable donador de electrones de las moléculas de  $TC^{\pm}$  y los sitios activos de la superficie de 2BVO/HDL cargada positivamente.

## CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES

- El análisis por *DRX* confirmó la obtención de las fases cristalinas deseadas, las cuales fueron ortorrómbica para el BWO, monoclinica scheelita para el BVO e hidrotalcita para el HDL. La aparición de reflexiones pertenecientes a la fase hidrotalcita en los difractogramas de las NEs indicó la incorporación efectiva del HDL en las NEs.

- Los espectros *Raman* de las NEs de BWO/HDL mostraron predominantemente los modos vibracionales del BWO en las diferentes relaciones. Este comportamiento también se observó en el sistema BVO/HDL, pero con los modos del BVO.

- Los valores de  $BO$  y  $E_g$  de las NEs de BWO/HDL se encontraron en los rangos de 414 a 424 nm y de 2.9 a 3.0 eV, respectivamente. Las NEs de BVO/HDL presentaron valores de  $BO$  entre 522 y 528 nm, y de  $E_g$  entre 2.3 y 2.4 eV.

- Los espectros de *fotoluminiscencia* indicaron una disminución en la recombinación de los pares electrón-hueco ( $e^-h^+$ ) en las NEs BWO/HDL y BVO/HDL con respecto al HDL prístino. La NE 2BVO/HDL mostró la menor intensidad de emisión, indicando el menor grado de recombinación.

- El análisis por *fisisorción de  $N_2$*  indicó que la cantidad de HDL en las NEs mejoró las propiedades texturales. Las NEs con relación 2:1 presentaron las mayores  $S_{BET}$  entre las NEs: 24 y 23  $m^2/g$  para 2BWO/HDL y 2BVO/HDL, correspondientemente.

- La incorporación del HDL modificó el valor de la *carga superficial* en las NEs de BWO/HDL y BVO/HDL en comparación con el BWO y el BVO prístinos. Todas las NEs y el HDL puro presentaron puntos isoeléctricos en valores de pH entre 7.5 y 11.5.

- Las fotomicrografías obtenidas por *SEM* y *TEM* mostraron que la cantidad de HDL incorporado en la NE influyó notablemente en la morfología de los cristales de BVO. La NE 2BVO/HDL presentó láminas delgadas nanométricas de HDL y placas densas de bordes irregulares de BVO, mientras que BVO/2HDL exhibió micropartículas cúbicas de BVO. Además, se observó que las láminas de HDL se depositaron sobre la superficie del BVO.

- *XPS* confirmó la presencia de Bi, V, O, Mg, Al y C en 2BVO/HDL relacionados con  $BiVO_4$  y HDL de  $Mg/Al-CO_3$ . Además, los porcentajes atómicos estimados coincidieron con las relaciones molares y estequiometrías de los compuestos deseados.

- La *actividad* de las NEs para degradar TC fue mayor que la obtenida con los compuestos prístinos. En ambas combinaciones, la relación 2:1 presentó el mejor desempeño en la eliminación fotocatalítica de TC, consiguiendo porcentajes de degradación (%X<sub>TC</sub>) de 78 y 79 % en 60 min con las muestras 2BVO/HDL y 2BVO/HDL, respectivamente.

- La NE con mayor eficiencia fotocatalítica de TC fue 2BVO/HDL, con un %X<sub>TC</sub> de 80 % en 45 min de irradiación. La velocidad de la reacción (k<sub>1</sub>) fue 1.4 y 1.1 veces superior a la observada con el BVO y HDL, correspondientemente. Los estudios realizados bajo diferentes condiciones experimentales demostraron que las condiciones adecuadas de operación son: *pH = 5, dosis de 50/100 mg/mL y concentración de 15 mg/L de TC.*

- Se determinó que las principales *especies oxidativas* involucradas en el proceso de fotodegradación de TC son los radicales superóxidos (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) y h<sup>+</sup>, en concordancia con el mecanismo de transferencia de carga propuesto a partir de los potenciales de las bandas.

- Se comprobó la estabilidad estructural y reusabilidad de la NE 2BVO/HDL mediante *ciclos de reúso*, encontrando que el porcentaje de eliminación total de TC (%E<sub>TC</sub>) disminuyó únicamente 2 % después de 5 ciclos de reúso.

- El modelo de Langmuir fue el utilizado en la interpretación del *equilibrio de adsorción* de TC sobre 2BVO/HDL, ya que presentó los menores valores de % $\bar{D}$  en comparación a los de Freundlich y Radke-Prausnitz.

- Para una C<sub>eq</sub> = 100 mg/L, las *capacidades de adsorción* de los compuestos aumentaron en el orden siguiente: BVO < HDL < 2BVO/HDL. Con la incorporación del HDL en la NE 2BVO/HDL el valor de q incrementó 4.3 veces en comparación con el BVO.

- El incremento del *pH* de 4 a 7 mejoró la capacidad de 2BVO/HDL para adsorber TC, debido al aumento de las atracciones electrostáticas entre la carga positiva de la NE y los grupos ionizables donadores (-) de las especies TC<sup>±</sup> y TC<sup>-</sup>.

- La ocurrencia de interacciones electrostáticas atractivas a pH de 5 se confirmó mediante experimentos de fuerza iónica y de distribución de potencial Zeta de 2BVO/HDL con TC adsorbida.

- El aumento de la *fuerza iónica* de la solución de 0.01 a 0.5 N mejoró la capacidad de adsorción, debido a las interacciones hidrofóbicas y electrostáticas ocasionadas por los iones en solución. Además, la distribución de potencial Zeta reveló la modificación de la carga superficial por la adsorción de TC, lo que se atribuyó a las *atracciones electrostáticas*.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdullahi, S. S., Güner, S., Koseoglu, Y., Musa, I. M., Adamu, B. I., Abdulhamid, M. I. (2016). Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, 35, 241-246.
- Adhikari, R., Trital, H. M., Rajbhandari, A., Won, J., Lee, S. W. (2015). Microwave induced morphology evolution of bismuth tungstate photocatalyst: Evaluation of photocatalytic activity under visible light. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(9), 7249-7253. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10576>
- Aduru, S., Contarini, S., Rabalais, J. W. (1986). Electron-, x-ray-, and ion-stimulated decomposition of nitrate salts. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(8), 1683-1688. <https://doi.org/10.1021/j100399a045>
- Ahmad, N., Savira, D., Erviana, D., Mohadi, R., Lesbani, A. (2024). A series of MgAl layer double hydroxide-based materials intercalated with *Clitoria ternatea* flower extract as photocatalysts in the ciprofloxacin degradation. *Chemical Physics Impact*, 8, 100587. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100587>
- Ahmadi, S., Quimbayo, J. M., Yaah, V. B. K., de Oliveira, S. B., Ojala, S. (2025). A critical review on combining adsorption and photocatalysis in composite materials for pharmaceutical removal: Pros and cons, scalability, TRL, and sustainability. *Energy Nexus*, 17, 100396. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2025.100396>
- Ahmadijokani, F., Molavi, H., Tajahmadi, S., Rezakazemi, M., Amini, M., Kamkar, M., Kamkar, M., Rojas, O. J., Arjmand, M. (2022). Coordination chemistry of metal-organic frameworks: Detection, adsorption, and photodegradation of tetracycline antibiotics and beyond. *Coordination Chemistry Reviews*, 464, 214562. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214562>
- Aktar, J. (2021). Batch adsorption process in water treatment. En S. Bhattacharyya (Ed.), *Intelligent environmental data monitoring for pollution management* (pp. 1-24). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4>

- Augugliaro, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Soria, J. (2019). Heterogeneous photocatalysis and catalysis: An overview of their distinctive features. *Heterogeneous photocatalysis*, 1-24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8>
- AlAqad, K. M., Abdelnaby, M. M., Tanimu, A., Abdulazeez, I., Elsharif, A. M. (2024). Adsorbent Materials for Water Treatment: A review of Current Trends and Future Challenges, 2, 1-13. *Environmental Pollution and Management*. <https://doi.org/10.1016/j.epm.2024.12.003>
- Antos, J., Piosik, M., Ginter-Kramarczyk, D., Zembrzuska, J., Kruszelnicka, I. (2024). Tetracyclines contamination in European aquatic environments: A comprehensive review of occurrence, fate, and removal techniques. *Chemosphere*, 353, 141519. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141519>
- Asadpour, S., Sarmast, N., Aramesh-Boroujeni, Z., Sadegh, N. (2023). Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions using Mg-Al-LDH/AC nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(12), 105301. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105301>
- Beura, R., Sooraj, K. P., Singh, P., Ranjan, M., Mohapatra, S. (2024). Sunlight driven photocatalytic degradation of organic pollutants by solvothermally synthesized rGO-BiVO<sub>4</sub> nanohybrids. *Chemical Physics Impact*, 8, 100595. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100595>
- Bing, X., Li, J., Liu, J., Cui, X., Ji, F. (2018). Biomimetic synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/MgAl-CLDH hybrids from lotus pollen and their enhanced adsorption and photocatalysis performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, 449-460. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.030>
- Borges, G. A., Ferreira, G. M. D., Siqueira, K. P. F., Dias, A., Navarro, K. O. N., e Silva, S. J. B., Mageste, A. B. (2020). Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside. *Journal of Colloid and Interface Science*, 575, 194-205. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.078>
- Boumeriame, H., Da Silva, E. S., Cherevan, A. S., Chafik, T., Faria, J. L., Eder, D. (2022). Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to

- improve the performance for photocatalytic water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, 64, 406-431. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.050>
- Brabazon, D., Raffer, A. (2015). Advanced characterization techniques for nanostructures. En W. Ahmed (Ed), *Emerging nanotechnologies for manufacturing* (2 ed, pp. 53-85). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-28990-0.00003-8>
- Buema, G., Minuti, A. E., Borhan, A. I., Borca, C. N., Dirtu, D., Dirtu, A. C., Dobromi, M., Stoian, G., Ababei, G., Chiriac, H., Lupu, N., Dragos-Pinzaru, O. G., Gherca, D. (2024). Unmodified Mg/Al layered double hydroxide clay with versatile and specific adsorption capacity over high spectrum type of harmful contaminants. *Materials Chemistry and Physics*, 326, 129835. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129835>
- Camacho-Ventura, D., Jiménez-López, B. A., Ojeda-Galván, H. J., Rodríguez-Hernández, J., Balmaseda, J., Mendoza-Mendoza, E. (2024). Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Green Nanocomposites with Highly Efficient Photocatalytic Activity for Dye Degradation and Chromium (VI) Reduction Under Blue LED Irradiation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 35, 3820-3825. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03494-6>
- Campos, W. E., Lopes, A. S., Monteiro, W. R., Filho, G. N., Nobre, F. X., Luz, P. T., Zamian, J. R. (2020). Layered double hydroxides as heterostructure LDH@Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> oriented toward visible-light-driven applications: synthesis, characterization, and its photocatalytic properties. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131, 505-524. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01830-8>
- Chaillot, D., Bennici, S., Brendlé, J. (2021). Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), 24375-24405. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08498-6>
- Chastain, J. (Ed.). (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation.

- Constales, D., Yablonsky, G. S., D'hooge, D. R., Thybaut, J. W., Marin, G. B. (2017). Complex reactions: kinetics and mechanisms - Ordinary differential equations - Graph theory. En D. Constales (Ed.), *Advanced data analysis and modelling in chemical engineering* (pp. 35-82). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59485-3.00003-5>
- Crittenden, B., Thomas, W. J. (1998). *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann.
- Cui, Z., Yang, H., Wang, B., Li, R., Wang, X. (2016). Effect of experimental parameters on the hydrothermal synthesis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 11, 1-9. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1413-x>
- Dias, R., Daam, M. A., Diniz, M., Maurício, R. (2023). Drinking water treatment residuals, a low-cost and environmentally friendly adsorbent for the removal of hormones-a review. *Journal of Water Process Engineering*, 56, 104322. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104322>
- Dong, G., Chen, B., Liu, B., Hounjet, L. J., Cao, Y., Stoyanov, S. R., Yang, M., Zhang, B. (2022). Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities. *Water Research*, 211, 118047. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118047>
- Ewis, D., Ba-Abbad, M. M., Benamor, A., El-Naas, M. H. (2022). Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. *Applied Clay Science*, 229, 106686. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106686>
- Fajardo-Puerto, E., Elmouwahidi, A., Amaro-Gahete, J., Pérez-Cadenas, M., Bailón-García, E., Pérez-Cadenas, A. F., Carrasco-Marín, F. (2025). Bifunctional catalysts based on carbon-coated manganese microspheres applied in the heterogeneous electro-fenton process for tetracycline degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13 (2) 115725. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115725>
- Foteinis, S., Chatzisyneon, E. (2020). Heterogeneous photocatalysis for water purification. En R. Boukherroub (Ed.), *Nanostructured Photocatalysts* (pp. 75-97). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817836-2.00004-1>

- Gauglitz, G., Moore, D. S. (Eds.). (2014). Handbook of spectroscopy (Vol. 1). Wiley-VCH.
- Gaur, S. S., Jagadeesan, H. (2021). Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) based photocatalysis for textile wastewater treatment - its applications and biosafety - A Review. International Journal of Mechanical Engineering, 6 (3), 554-582.
- Gayosso-Morales, M. A., Gonzáles-Pérez, B. K. G. (Octubre-Diciembre 2021). Contaminantes emergentes y su relación con el ambiente. Impluvium, Publicación digital de la Red del Agua UNAM, (17), 28 - 33.
- Gomes, L. E., Nogueira, A. C., da Silva, M. F., Praça, L. F., Maia, L. J., Gonçalves, R. V., Wender, H. (2021). Enhanced photocatalytic activity of BiVO<sub>4</sub>/Pt/PtOx photocatalyst: The role of Pt oxidation state. Applied Surface Science, 567, 150773. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150773>
- González-Ríos, C. A. (Octubre-Diciembre 2021). Fotocatálisis: un tratamiento avanzado de agua para la eliminación de contaminantes emergentes. Impluvium, Publicación digital de la red del agua UNAM, (17), 62 - 69.
- Gusmano, G., Montesperelli, G., Traversa, E., Bearzotti, A., Petrocco, G., D'amico, A., Di Natale, C. (1992). Magnesium aluminium spinel thin film as a humidity sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 7(1-3), 460-463. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80344-W](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80344-W)
- Haycock, D. E., Nicholls, C. J., Urch, D. S., Webber, M. J., Wiech, G. (1978). The electronic structure of magnesium dialuminium tetraoxide (spinel) using X-ray emission and X-ray photoelectron spectroscopies. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (12), 1785-1790. <https://doi.org/10.1039/DT9780001785>
- Huang, H., Chen, H., Xia, Y., Tao, X., Gan, Y., Weng, X., Zhang, W. (2012). Controllable synthesis and visible-light-responsive photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> fluffy microsphere with hierarchical architecture. Journal of colloid and interface science, 370(1), 132-138. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.056>
- Huyen, N. T. K., Pham, T. D., Cam, N. T. D., Van Quan, P., Van Noi, N., Hanh, N. T., Tung, M. H. T., Dao, V. D. (2021). Fabrication of titanium doped BiVO<sub>4</sub> as a novel visible

- light driven photocatalyst for degradation of residual tetracycline pollutant. *Ceramics International*, 47(24), 34253-34259. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.335>
- Jacobo-Marín, D., de León, G. S. (2021). Contaminantes emergentes en el agua: Regulación en México, principio precautorio y perspectiva comparada. *Revista de Derecho Ambiental*, 1(15), 51-75. <https://doi.org/10.5354/0719-4633.2021.57414>
- Ji, H., Wu, W., Li, F., Yu, X., Fu, J., Jia, L. (2017). Enhanced adsorption of bromate from aqueous solutions on ordered mesoporous Mg-Al layered double hydroxides (LDHs). *Journal of hazardous materials*, 334, 212-222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.014>
- Jiménez-López, B. A., Leyva-Ramos, R., Salazar-Rábago, J. J., Jacobo-Azuara, A., Aragón-Piña, A. (2021). Adsorption of selenium (iv) oxoanions on calcined layered double hydroxides of Mg-Al-CO<sub>3</sub> from aqueous solution. Effect of calcination and reconstruction of lamellar structure. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100580. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100580>
- Jiménez-López, B. A., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Mendoza, E., Villela-Martínez, D. E., Carrales-Alvarado, D. H. (2023). Adsorption of diclofenac from water solution on layered double hydroxide Mg/Al/CO<sub>3</sub> synthesized from sulphate salts and calcined. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100782. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100782>
- Karádi, K., Varga, G. (2024). Acid-etched layered double hydroxides with defect sites as mesoporous acid/base bifunctional catalysts for aldol condensation reactions. *Materials Today Chemistry*, 42, 102440. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102440>
- Khan, M. M. (2025). Scanning electron microscopy. En M. M. Khan (Ed.), *Photocatalysts: Synthesis and Characterization Methods* (pp. 281-294). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-28913-2.00025-3>
- Koutavarapu, R., Syed, K., Pagidi, S., Jeon, M. Y., Rao, M. C., Lee, D. Y., Shim, J. (2022). An effective CuO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructured photocatalyst: Analyzing a charge-transfer mechanism for the enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation

- of tetracycline and organic pollutants. *Chemosphere*, 287, 132015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132015>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., Saraswat, A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>
- Letsoalo, M. R., Sithole, T., Mufamadi, S., Mazhandu, Z., Sillanpaa, M., Kaushik, A., Mashifana, T. (2023). Efficient detection and treatment of pharmaceutical contaminants to produce clean water for better health and environmental. *Journal of Cleaner Production*, 387, 135798. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135798>
- Litter, M. I., Sancha, A. M., Ingallinella, A. M. (Eds.). (2010). *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*. Editorial CYTED.
- Liu, C., Jin, J., Dong, F., Zhang, Z., Zhou, D., Jin, M., Wang, H., Shao M., Wan, Y. (2024). Synthesis of a novel NiCo-LDH/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Z-scheme heterojunction composite for photocatalytic degradation of tetracycline. *Journal of Alloys and Compounds*, 1008, 176838. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176838>
- Long, X., Wang, Y., Hu, J., Wu, L., Sun, C., Jiao, F. (2023). Controllable one-step production of 2D MgAl-LDH for photocatalytic removal of tetracycline. *Desalination and Water Treatment*, 313, 130-141. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.3006>
- López-Cano, A. A., Leyva-Ramos, R., Jiménez-López, B. A., Carrales-Alvarado, D. H., Mendoza-Mendoza, E. (2024). Highly efficient adsorption and visible-LEDs-driven photodegradation of tetracycline over novel and green-synthesized p-BiOI/n-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunctions. *Ceramics International*, 50(23), 51229-51242. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03494-6>
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M. (2012). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density* (Vol. 16). Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>

- Mahdavi, P., Siol, A., Thöming, J. (2025). Adsorption-Based Removal of Pharmaceutical from Water: A Critical Review on Adsorbent Performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(5), 117520. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117520>
- Mahi, T. A., Hossain, Q. S., Nishat, S. S., Ahmed, S., Khan, M. N. I., Bashar, M. S., Ahmed, I. (2024). Combined experimental and first principles look into (Ce, Mo) doped BiVO<sub>4</sub>. *Heliyon*, 10(8). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29408>
- Marcus, P., Hinnen, C., Olefjord, I. (1993). Determination of attenuation lengths of photoelectrons in aluminium and aluminium oxide by angle-dependent x-ray photoelectron spectroscopy. *Surface and interface analysis*, 20(11), 923-929. <https://doi.org/10.1002/sia.740201108>
- Martínez, D. R., Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 7(1), 87-99. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=93322655011>
- Meena, V., Swami, D., Chandel, A., Joshi, N., Prasher, S. O. (2024). Selected emerging contaminants in water: Global occurrence, existing treatment technologies, regulations and associated risk. *Journal of Hazardous Materials*, 483, 136541. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136541>
- Mirhosseini, H., Mostafavi, A., Shamspur, T., Sargazi, G. (2022). Fabrication of an efficient ternary TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanocomposite supported on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced visible-light-photocatalytic activity: Modeling and systematic optimization procedure. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(4), 103729. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103729>
- Moreno-Piraján, J. C. (2007). *Sólidos porosos: Preparación, caracterización y aplicaciones*. Bogotá: Ediciones Uniandes.
- Nguyen, D. N., Bui, H. M., Nguyen, H. Q. (2020). Heterogeneous photocatalysis for the removal of pharmaceutical compounds. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 161-183. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819594-9.00007-3>

- Nguyen, T. M. P., Van, H. T., Yilmaz, M., Hoang, T. K., Nguyen, Q. T., Vi, T. M. H., Nga, L. T. Q. (2022). Removal of Tetracycline from aqueous solution using composite adsorbent of ZnAl layered double hydroxide and bagasse biochar. *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102914. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102914>
- Nugraha, M. W., Kim, S., Roddick, F., Xie, Z., Fan, L. (2025). A review of the recent advancements in adsorption technology for removing antibiotics from hospital wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 70, 106960. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.106960>
- Palaniswamy, V. K., Ramasamy, B., Manoharan, K., Raman, K., Sundaram, R. (2021). Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using m-BiVO<sub>4</sub> photocatalyst under visible light irradiation. *Chemical Physics Letters*, 771, 138531. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138531>
- Pearson, J. C., Gillett, E., Gadri, N. D., Dionne, B. (2025). Tetracyclines, the Old and the New: a Narrative Review. *CMI Communications*, 2(1) 105059. <https://doi.org/10.1016/j.cmicom.2025.105059>
- Pérez-Molina, Á., Pastrana-Martínez, L. M., Galata, E., Theodorakopoulos, G. V., Romanos, G. E., Maldonado-Hódar, F. J., Morales-Torres, S. (2025). Synthesis and immobilization of BiVO<sub>4</sub>/graphene oxide composites on 3D/2D-structured supports for the solar-LED photocatalytic oxidation of cytostatic drugs in polluted water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(4), 117148. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117148>
- Purkait, M. K., Gupta, B., Das, P. P. (2025). Kinetic modeling and rate of reactions for the photocatalytic degradation of pharmaceuticals. *Advances in Chemical Engineering*, s/n. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2024.12.007>
- Qin, J., Shi, H., Lv, Q., He, M., Xu, Y., Chen, M., Zhang, J., Liu, Y., Yu, J. (2023). Enhanced adsorption effect of defect ordering Mg/Al on layered double hydroxides nanosheets with highly efficient removal of Congo red. *Materials & Design*, 232, 112084. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112084>

- Raizada, P., Soni, V., Kumar, A., Singh, P., Khan, A. A. P., Asiri, A. M., Thakur, V. K., Nguyen, V. H. (2021). Surface defect engineering of metal oxides photocatalyst for energy application and water treatment. *Journal of Materiomics*, 7(2), 388-418. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.10.009>
- Ramrakhiani, L., Ghosh, S., Majumdar, S. (2022). Emerging contaminants in water and wastewater: remediation perspectives and innovations in treatment technologies. In Kumar, M., Mohapatra, S. (Eds), *Impact of COVID-19 on Emerging Contaminants: One Health Framework for Risk Assessment and Remediation* (pp. 253-284). Springer Nature. [https://doi.org/10.1007/978-981-19-1847-6\\_11](https://doi.org/10.1007/978-981-19-1847-6_11)
- Rohilla, P., Pal, B., Das, R. K. (2023). Improved photocatalytic degradation of rhodamine B by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loaded BiVO<sub>4</sub> nanocomposites. *Heliyon*, 9(11). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21900>
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. (2<sup>a</sup> ed). Academic press.
- Saadati, F., Keramati, N., Ghazi, M. M. (2016). Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(8), 757-782. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2016.1159093>
- Safari, G. H., Hoseini, M., Seyedsalehi, M., Kamani, H., Jaafari, J., Mahvi, A. H. (2015). Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 603-616. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0706-9>
- Saghi, M., Mahanpoor, K. (2017). Photocatalytic degradation of tetracycline aqueous solutions by nanospherical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on 12-tungstosilicic acid as catalyst: Using full factorial experimental design. *International Journal of Industrial Chemistry*, 8, 297-313. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0108-6>

- Saleh, I. A., Zouari, N., Al-Ghouti, M. A. (2020). Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 101026. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>
- Sawunyama, L., Oyewo, O., Onwudiwe, D. C., Makgato, S. S. (2023). Photocatalytic degradation of tetracycline using surface defective black TiO<sub>2</sub>-ZnO heterojunction photocatalyst under visible light. *Heliyon*, 9(11). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21423>
- Schuhl, Y., Baussart, H., Delobel, R., Le Bras, M., Leroy, J. M., Gengembre, L., Grimblot, J. (1983). Study of mixed-oxide catalysts containing bismuth, vanadium and antimony. Preparation, phase composition, spectroscopic characterization and catalytic oxidation of propene. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 79(9), 2055-2069. <https://doi.org/10.1039/F19837902055>
- Senasu, T., Youngme, S., Hemavibool, K., Nanan, S. (2021). Sunlight-driven photodegradation of oxytetracycline antibiotic by BiVO<sub>4</sub> photocatalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, 297, 122088. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122088>
- Serafin, J., Dziejarski, B. (2023). Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO<sub>2</sub> sorption processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 354, 112513. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112513>
- Serrano-Lotina, A., Portela, R., Baeza, P., Alcolea-Rodríguez, V., Villarroel, M., Ávila, P. J. C. T. (2023). Zeta potential as a tool for functional materials development. *Catalysis Today*, 423, 113862. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.004>
- Sidiali, F., Souag, R., Seddiki, N. (2023). Modeling isotherm and mechanism adsorption of heavy metals from water using brut keratin powder prepared from Algerian sheep horns. *Desalination and Water Treatment*, 307, 140-152. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29900>
- Sinar Mashuri, S. I., Ibrahim, M. L., Kasim, M. F., Mastuli, M. S., Rashid, U., Abdullah, A. H., Islam, A., Mijan, N. A., Tan, Y. H., Mansir, N., Mohd Kaus, N. H., Yun Hin, T. Y.

- (2020). Photocatalysis for organic wastewater treatment: From the basis to current challenges for society. *Catalysts*, 10(11), 1260. <https://doi.org/10.3390/catal10111260>
- Soori, M. M., Ghahramani, E., Kazemian, H., Al-Musawi, T. J., Zarrabi, M. (2016). Intercalation of tetracycline in nano sheet layered double hydroxide: an insight into UV/VIS spectra analysis. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 63, 271-285. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.015>
- Song, C. (2023). Enhancing photocatalytic degradation of hydrolyzed polyacrylamide in oilfield wastewater using BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure nano-photocatalyst under visible light irradiation. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(12), 100363. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100363>
- Strohmeier, B. R. (1994). Magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) by XPS. *Surface Science Spectra*, 3(2), 121-127. <https://doi.org/10.1116/1.1247772>
- Sudrajat, H., Nobatova, M. (2025). Heterojunction photocatalysts: where are they headed? *RSC Applied Interfaces*, 2, 599–619. <https://doi.org/10.1039/d51f00037h>
- Sun, B., Sun, M., Zhang, J., Zhao, F., Shao, C., Yi, M., Wang, Y, Wang, X., Zhu, S., Cai, X. (2023a). Effective adsorption of tetracycline by Fe-Mn-Ce composite metal oxides: kinetics, isotherm and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 308, 190-199. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29819>
- Sun, C., Wang, Y., Wu, L., Hu, J., Long, X., Wu, H., Jiao, F. (2022). In situ preparation of novel p–n junction photocatalyst MgAl-LDH/(BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 150, 106939. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106939>
- Sun, H., Chu, Z., Hong, D., Zhang, G., Xie, Y., Li, L., Shi, K. (2016). Three-dimensional hierarchical flower-like Mg–Al-layered double hydroxides: Fabrication, characterization and enhanced sensing properties to NO<sub>x</sub> at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 561-568. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.237>

- Sun, L., Hu, C. (2011). Facile synthesis via a solvothermal route and characterization of Mg–Al layered double hydroxide (LDH) 3D micro–nano structures. *Materials Research Bulletin*, 46(11), 1922-1927. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.022>
- Sun, X., Hu, T., Sun, Y., Gao, X., Cao, Z., Liu, Y., Wang, L., Li, L. (2023b). Flower-like spherical ZnCdS/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnAl-LDH with dual type II heterostructure as a photocatalyst for efficient photocatalytic degradation and hydrogen production. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 183, 111650. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2023.111650>
- Suzuki, M., (1990). Adsorption engineering (Vol. 14). Kodansha.
- Tawfik, A. S. (2022). Adsorption technology and surface science. En A. S. Tawfik (Ed.), *Interface science and technology* (Vol. 34, pp. 39-64). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00006-3>
- Teng, J., Xiong, S., Li, F., Wang, S., Li, T. (2024). Sonocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoparticles for degradation of tetracycline antibiotics. *Applied Catalysis O: Open*, 191, 206957. <https://doi.org/10.1016/j.apcato.2024.206957>
- Thakur, S., Ojha, A., Kansal, S. K., Gupta, N. K., Swart, H. C., Cho, J., Kuznetso, A., Sun, S., Prakash, J. (2024). Advances in powder nano-photocatalysts as pollutant removal and as emerging contaminants in water: Analysis of pros and cons on health and environment. *Advanced Powder Materials*, 3(6), 100233. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2024.100233>
- Tien, C. (2019). Introduction to adsorption: Basics, analysis, and applications. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00297-2>
- Trivedi, M. K., Patil, S., Shettigar, H., Bairwa, K., Jana, S. (2015). Spectroscopic characterization of chloramphenicol and tetracycline: An impact of biofield treatment. *Pharmaceutica Analytica Acta*, 6(7), 395 - 400. <http://dx.doi.org/10.4172/2153-2435.1000395>
- UNESCO. (22 de marzo de 2024). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2024: Agua para la prosperidad y la paz.

- UNESCO. <https://www.unesco.org/es/articles/informe-mundial-de-las-naciones-unidas-sobre-el-desarrollo-de-los-recursos-hidricos-2024-agua-para>
- Wang, D., Li, J., Xu, Z., Zhu, Y., Chen, G. (2019). Preparation of novel flower-like BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for simultaneous removal of tetracycline and Cu<sup>2+</sup>: adsorption and photocatalytic mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 533, 344-357. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.089>
- Yan, L., Song, X., Miao, J., Ma, Y., Zhao, T., Yin, M. (2024). Removal of tetracycline from water by adsorption with biochar: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 60, 105215. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105215>
- Yang, H. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, 142, 111406. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>
- Yang, R., Liang, B., Zheng, S., Hu, C., Xu, Y., Ma, Y., Bai, Y., Dai, K., Tang, Y., Zhang, C., Chang, M. (2023). 3D hierarchical structure collaborating with 2D/2D interface interaction in BiVO<sub>4</sub>/ZnCr-LDH heterojunction with superior visible-light photocatalytic removal efficiency for tetracycline hydrochloride. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(1), 104397. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104397>
- Yeo, J. Y. J., Khaerudini, D. S., Soetaredjo, F. E., Waworuntu, G. L., Ismadji, S., Putranto, A., Sunarso, J. (2023). Experimental and modelling study of adsorption isotherms of amoxicillin, ampicillin and doripenem on bentonite-chitosan composite. *South African Journal of Chemical Engineering*, 43(1), 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.09.013>
- Zhang, P., He, M., Teng, W., Li, F., Qiu, X., Li, K., Wang, H. (2024a). Ordered mesoporous materials for water pollution treatment: Adsorption and catalysis. *Green Energy & Environment*, 9(8), 1239-1256. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2023.11.001>
- Zhang, X., Cai, T., Zhang, S., Hou, J., Cheng, L., Chen, W., Zhang, Q. (2024b). Contamination distribution and non-biological removal pathways of typical tetracycline antibiotics in the environment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 463, 132862. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132862>