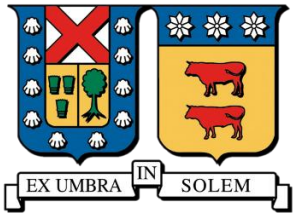
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

SANTIAGO – CHILE



OZONIZACIÓN FOTOCATALÍTICA USANDO BiOCl/CuO PARA LA REMOCIÓN DE RESIDUOS FARMACÉUTICOS PRESENTES EN AGUAS.

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

CATALINA ANDREA ABELLO MORENO

PROFESORA GUÍA: DRA. ADRIANA C. MERA B.

CO-REFERENTE: DR. YANIEL CARDERO LLOPIZ

11 de Septiembre 2026

CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía: ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: OZONIZACIÓN FOTOCATALÍTICA USANDO BiOCl/CuO PARA LA REMOCIÓN DE RESIDUOS FARMACÉUTICOS PRESENTES EN AGUAS.

Nombre del candidato(a): Catalina Andrea Abello Moreno

Carrera / Grado: Ingeniería civil química.

Campus: San Joaquín Departamento **Departamento:** Ingeniería química y ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Adriana Consuelo Mera Benavides en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL

☒El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por **(marcar una opción)**:

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 09-10-2026 **Firma:** 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 09-10-2026 **Firma:** .

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Resumen

La creciente presencia de residuos farmacéuticos en cuerpos de agua representa una problemática ambiental debido a la limitada capacidad de las plantas de tratamiento convencionales para eliminar este tipo de contaminantes. Entre ellos, el paracetamol destaca por su elevado consumo y frecuente detección en efluentes, lo que ha impulsado el desarrollo de tecnologías avanzadas para su degradación.

El objetivo de esta memoria fue evaluar la eficiencia del proceso de ozonización fotocatalítica utilizando una heteroestructura BiOCl/CuO para la degradación de paracetamol en medio acuoso. Para ello, la heteroestructura fue sintetizada mediante el método de coprecipitación y caracterizada mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, las cuales confirmaron la formación de una heterounión con propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y superficiales adecuadas para aplicaciones fotocatalíticas.

Posteriormente, las condiciones de operación ozono fotocatalítico [cantidad de catalizador, pH] se optimizaron mediante un Diseño Central Compuesto (CCD), evaluando el efecto del pH y de la concentración del catalizador sobre la degradación inicial del paracetamol. El análisis estadístico permitió establecer como condiciones optimizadas en un tiempo de 2 minutos un pH de 6 y una concentración de 1200 ppm de heteroestructura BiOCl/CuO.

La comparación entre la ozonización convencional, fotocatálisis heterogénea y la ozonización fotocatalítica evidenció que la incorporación de la heteroestructura en conjunto con el ozono incrementa la velocidad inicial de degradación del paracetamol, resultado atribuido al efecto sinérgico entre el ozono y el fotocatalizador, que favorece la generación de especies reactivas de oxígeno y reduce la recombinación de los pares electrón-hueco. Además, la evaluación de reutilización de la heteroestructura demostró que el material mantiene una elevada eficiencia fotocatalítica durante ciclos consecutivos de operación.

En conjunto, los resultados demuestran que la ozonización fotocatalítica utilizando la heteroestructura BiOCl/CuO constituye una alternativa eficiente y prometedora para potenciar la degradación de contaminantes farmacéuticos en agua, contribuyendo al desarrollo de tecnologías avanzadas para el tratamiento de contaminantes emergentes.

Abstract

The growing presence of pharmaceutical residues in water bodies is a significant environmental concern because conventional wastewater treatment plants have limited capacity to remove these contaminants. Among them, paracetamol (PCM) stands out because of its widespread consumption and frequent detection in effluents, driving the development of advanced technologies for its degradation.

This study aimed to evaluate the efficiency of photocatalytic ozonation using a BiOCl/CuO heterostructure to degrade paracetamol in aqueous media. For this purpose, the heterostructure was synthesized by the coprecipitation method and characterized using various physicochemical techniques, which confirmed the formation of a heterostructure with structural, morphological, optical, and surface properties suitable for photocatalytic applications.

Subsequently, the operating conditions of the photocatalytic ozonation process (heterostructure dosage and pH) were optimized using a Central Composite Design (CCD), evaluating the effects of pH and heterostructure concentration on PCM degradation in aqueous media. Statistical analysis established that, after 2 min of treatment, under the optimized conditions within the investigated range, the maximum degradation of the selected emerging contaminant was achieved at pH 6 and a BiOCl/CuO heterostructure concentration of 1200 ppm.

The comparison among conventional ozonation, heterogeneous photocatalysis, and photocatalytic ozonation showed that incorporating the heterostructure with ozone increased the initial degradation rate of paracetamol. This result was attributed to the synergistic effect between ozone and the photocatalyst, which promotes the generation of reactive oxygen species and reduces electron–hole recombination. Furthermore, the reusability assessment showed that the material maintained high photocatalytic efficiency over consecutive operational cycles.

Overall, the results show that photocatalytic ozonation using the BiOCl/CuO heterostructure is an efficient and promising alternative for enhancing the degradation of pharmaceutical contaminants in water, contributing to the development of advanced technologies for treating emerging contaminants in different water matrices.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que hicieron posible que hoy pueda culminar esta importante etapa de mi vida.

En primer lugar, agradezco profundamente a mis padres, quienes han sido mi apoyo incondicional durante todo este camino. Gracias por estar siempre presentes, por confiar en mí incluso cuando yo dudaba, por impulsarme a seguir adelante y por ser mi mayor fuente de motivación. Este logro también les pertenece a ustedes.

A mis abuelos, mis tíos, primos, nani y amigos, gracias por cada palabra de aliento, por el cariño que siempre me han brindado y por acompañarme y darme su apoyo incondicional a lo largo de este proceso.

Quiero agradecer de manera muy especial a Cristóbal, por estar a mi lado en cada etapa de este camino, especialmente en aquellos momentos en que las cosas no siempre fueron fáciles. Gracias por tu paciencia, comprensión, compañía y por recordarme que siempre era posible seguir adelante.

A mis amigos de la universidad, gracias por hacer de estos años una experiencia inolvidable. Me llevo los más hermosos recuerdos de mi paso por la Universidad Técnica Federico Santa María, los cuales están en cada uno de ustedes. Gracias por cada momento compartido, por las risas, las largas jornadas de estudio, el apoyo incondicional y por hacer que este camino fuera mucho más especial. Me siento muy afortunada de haberlos conocido y de llevarme amistades que, espero, perduren muchos años más.

Expreso también mi más sincero agradecimiento a mi profesora guía, Dra. Adriana C. Mera por su constante apoyo, dedicación y orientación durante el desarrollo de esta investigación. Su experiencia, disposición para resolver cada duda y exigencia académica fueron fundamentales para la realización de esta memoria. Asimismo, agradezco a mi co-referente, Dr. Yaniel Cordero Llopiz, por sus valiosos comentarios, sugerencias y conocimientos, los cuales contribuyeron significativamente al desarrollo de este trabajo.

Finalmente, agradezco a todas las personas que, de una u otra forma, fueron parte de este proceso y contribuyeron a que hoy pueda alcanzar esta meta. Cada palabra de apoyo, cada gesto de confianza y cada momento compartido hicieron posible este logro.

Índice

1. Exposición del Problema 1

2. Marco teórico 4

2.1 Contaminantes emergentes 4

2.2 Fuentes de contaminación de emergentes. 6

2.3 Residuos farmacéuticos en las aguas. 7

2.4 Paracetamol: contaminante emergente en cuerpos de agua. 9

2.5 Plantas de tratamientos de aguas residuales (PTAR) 11

2.6 Procesos de oxidación avanzada (POAs) 12

2.6.1 Ozonización. 13

2.6.2 Fotocatálisis heterogénea. 14

2.6.3 Ozonización fotocatalítica. 16

3. Estado del Arte 17

3.1 Semiconductores en fotocatálisis. 17

3.2 Tendencias de degradación de paracetamol mediante Procesos de Oxidación Avanzada (POA) 18

3.3 Aplicaciones de la heteroestructura BiOCl/CuO en degradación de compuestos orgánicos. 20

4. Hipótesis 21

5. Objetivos 21

5.1 Objetivo general 21

5.2 Objetivos específicos 21

6. Materiales y Metodología 21

6.1 Materiales 22

6.2 Metodología 22

6.2.1 Síntesis de CuO. 22

6.2.2 Síntesis de la heteroestructura BiOCl/CuO 24

6.2.3 Caracterización de la heteroestructura BiOCl/CuO. 25

6.2.4 Diseño estadístico para el ensayo de ozonización fotocatalítica con la heteroestructura BiOCl/CuO con variación de condiciones operacionales de pH y concentración de catalizador. 27

6.2.5 Ensayos de ozonización fotocatalítica con la heteroestructura BiOCl/CuO. .. 29

6.2.6 Ensayos de ozonización fotocatalítica con la heteroestructura BiOCl/CuO reutilizada. 32

7. Resultado y discusión 32

7.1 Caracterización de la heteroestructura BiOCl/CuO. 33

7.1.1 Análisis estructural (DRX). 33

7.1.2 Análisis morfológico (SEM) y elemental (EDS) 35

7.1.3 Análisis elemental por TXRF 38

7.1.4 Propiedades texturales de los materiales 39

7.1.5 Análisis de reflectancia difusa (DRS) 40

7.1.6 Análisis XPS de la heteroestructura BiOCl/CuAnálisis XPS de la heteroestructura BiOCl/CuO 43

7.1.7 Análisis FTIR y correlación estructural 47

7.2 Optimización de la ozonización fotocatalítica con BiOCl/CuO. 49

7.2.1 Ozonización convencional 50

7.2.2 Fotocatálisis con la heteroestructura BiOCl/CuO. 51

7.2.3 Optimización de la ozonización fotocatalítica 53

7.3 Reutilización de la heteroestructura BiOCl/CuO. 61

8. Conclusiones 63

9. Referencias 66

Índice Tablas

Tabla 1. Clasificación general de contaminantes emergentes [8]. 5
Tabla 2. Diseño experimental para el análisis de degradación de paracetamol con las diferentes condiciones operacionales entregadas por software MODDE PRO13. 29
Tabla 3. Composición química del BiOCl/CuO obtenida mediante TXRF. 38
Tabla 4. Propiedades texturales y ópticas de los materiales CuO, BiOCl y BiOCl/CuO. 40
Tabla 5. Valores de energía de bandas de valencia (EVB) y conducción (ECB) para BiOCl, CuO y BiOCl/CuO. 42
Tabla 6. Desconvolución de los espectros XPS O 1s para las heterouniones BiOCl/CuO-L y BiOCl/CuO-Opt. 46
Tabla 7. Porcentajes de degradación del paracetamol según la dosis de heteroestructura y el pH inicial. 53
Tabla 8. ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la ozonización fotocatalítica usando BiOCl/CuO. 54
Tabla 9. Porcentajes de degradación del paracetamol bajo condiciones optimizadas para los 2 minutos. 58

Índice de Figura

Figura 1. Niveles de estrés hídrico en el mundo. 1
Figura 2. Ubicación de los ríos estudiadas para estudio global 7
Figura 3. (A) Frecuencia de detección de diferentes CFAs en los sitios de muestra, (B) cantidad de CFAs detectados versus cantidad de sitios de muestra en el monitoreo global [10]. 8
Figura 4. Estructura molecular del paracetamol en 3D y 2D 10
Figura 5. Representación del proceso fotocatalítico 15
Figura 6. Esquema de los mecanismos de reacción en la ozonización fotocatalítica. 17
Figura 7.Representación del proceso de la síntesis de CuO. 23

Figura 8. Representación del proceso de la síntesis de la heteroestructura de BiOCl/CuO. 25
Figura 9. Representación del diseño central compuesto [19]. 28
Figura 10. Esquema representativo del sistema utilizado para realizar la degradación de paracetamol a partir de una ozonización fotocatalítica con BiOCl/CuO..... 30
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los materiales individuales CuO y BiOCl, y de la heteroestructura BiOCl/CuO (0,6% CuO y 0,1 g PVP) utilizada en los ensayos de ozonización fotocatalítica. 33
Figura 12. Imágenes SEM (a) CuO, (b) BiOCl, y (c) BiOCl/CuO-Opt. 36
Figura 13. EDS espectro de a) BiOCl y b) BiOCl/CuO Opt 37
Figura 14. Espectros de reflectancia difusa (DRS) y determinación del band gap mediante el método de Kubelka–Munk. 41
Figura 15. Espectros XPS de alta resolución de los elementos presentes en la heterounión BiOCl/CuO: **(a)** Espectro general (survey), **(b)** Bi 4f, **(c)** Cl 2p (BiOCl/CuO), **(d)** O 1s (BiOCl/CuO) y **(e)** Cu. 45
Figura 16. Espectros FTIR obtenidos para los materiales BiOCl/PVP y BiOCl/CuO. 47
Figura 17. Ajuste cinético de pseudo-primer orden para la degradación del paracetamol mediante ozonización. 51
Figura 18. Ajuste cinético de pseudo-primer orden para la degradación del paracetamol mediante fotocatálisis. 52
Figura 19. Superficie de respuesta para la optimización de la degradación de paracetamol mediante ozonización fotocatalítica. 56
Figura 20. Efectos estandarizados del modelo cuadrático para la degradación del paracetamol. 57
Figura 21. Ajuste cinético de pseudo-primer orden para la degradación del paracetamol mediante ozonización fotocatalítica. 59
Figura 22. Comparación de la concentración (C/C_0) del paracetamol durante la ozonización y la ozonización fotocatalítica bajo condiciones óptimas. 60
Figura 23. Reutilización de la heteroestructura BiOCl/CuO en tres ciclos consecutivos de ozonización fotocatalítica. 62

1. Exposición del Problema

La crisis hídrica se ha posicionado como una de las problemáticas ambientales más críticas a nivel global en las últimas décadas, afectando la seguridad y la calidad de los recursos hídricos. Este fenómeno es resultado de múltiples factores de origen antropogénico y natural, entre ellos el cambio climático, la disminución de precipitaciones y el aumento en la frecuencia e intensidad de eventos hidrometeorológico-extremos. Actualmente, la presión sobre las reservas de agua dulce ha alcanzado niveles críticos; se estima que cerca de 25 países tienen niveles altos o extremos de estrés hídrico dentro de ellos se encuentra Chile y que el 50 % de la población vive al menos una vez al año en condiciones de gran escasez de agua. A continuación, en la Figura 1, se observan los niveles de estrés hídrico a nivel mundial [1].

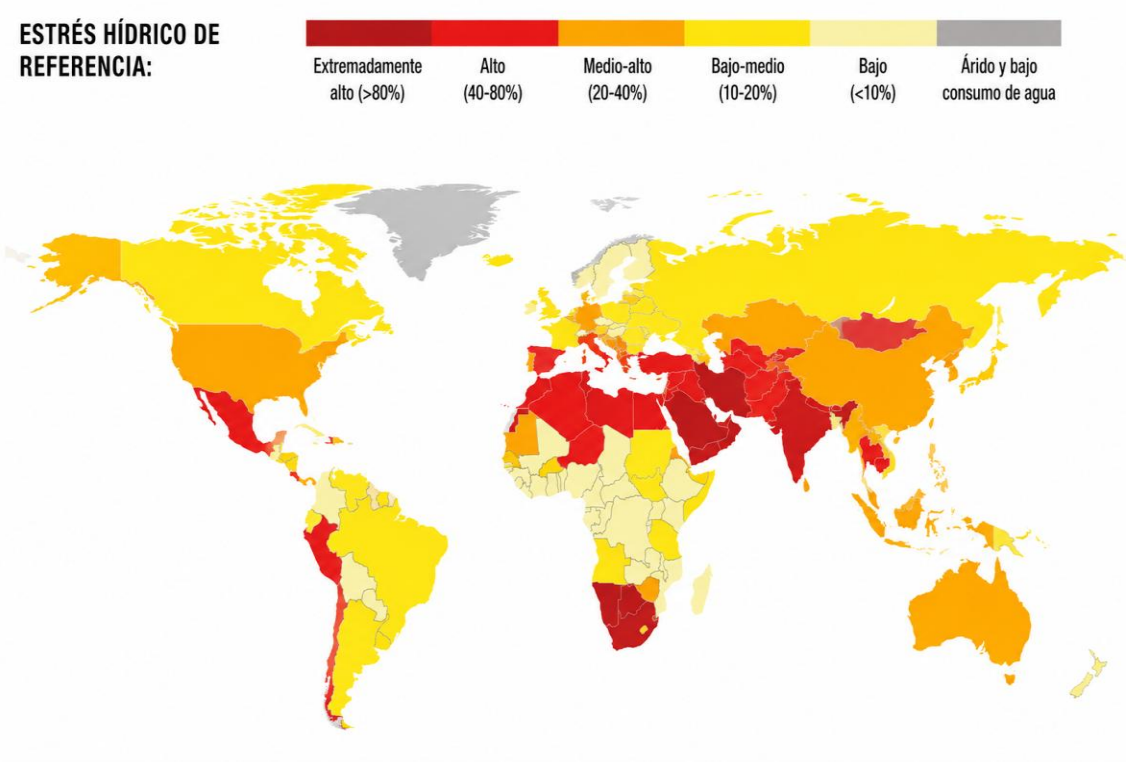


Figura 1. Niveles de estrés hídrico en el mundo [1].

El estrés hídrico es un indicador crítico de la competencia por los recursos hídricos superficiales y subterráneos a escala local. Técnicamente, este parámetro cuantifica la

relación entre la demanda y la oferta hídrica renovable disponible; a medida que la brecha entre el suministro y el consumo se estrecha, se es más vulnerable a poseer escasez hídrica en la región o país. Bajo esta métrica, se define que un país enfrenta un estrés hídrico extremo significa que está utilizando al menos el 80 % de su suministro disponible, mientras que estrés hídrico alto significa que utiliza el 40 % de su suministro [1].

En este escenario, garantizar el acceso a agua limpia y saneamiento libre de contaminantes, tanto para consumo humano como para usos industriales y domésticos, constituye uno de los desafíos prioritarios del siglo XXI. Este compromiso se refleja explícitamente en la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas, particularmente en el Objetivo de Desarrollo Sostenible (ODS) N°6 [2].

Dentro de las fuentes de contaminación de los medios acuosos destaca la presencia de contaminantes emergentes (CEs). Estos compuestos químicos, de origen natural o sintéticos con gran potencial pueden ingresar al medio ambiente y generar efectos adversos sobre los ecosistemas y potenciales riesgos para la salud humana. Estos contaminantes generalmente se encuentran en concentraciones muy bajas partes por billón μg/L o por trillón ηg/L, y en varios países estos contaminantes no están regulados, como sucede en Chile [3].

Los CEs abarcan una amplia variedad de sustancias, incluyendo, hormonas, microplásticos, nanopartículas y productos farmacéuticos (PFs) [3]. En particular, los PFs, tales como antibióticos, analgésicos y antihipertensivos, han generado gran interés debido a que su ingreso al ambiente puede generar resistencia a los fármacos en humanos y representar una amenaza a través de la cadena alimentaria [3].

En Chile, el impacto de estos compuestos es evidente; estudios realizados en las cuencas de los ríos Maipo y Biobío han detectado concentraciones de diversos fármacos [4], confirmando que las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTARs) operantes en el país no poseen el diseño técnico necesario para su completa remoción. Esta deficiencia tecnológica se suma a una profunda brecha normativa, ya que el marco regulatorio nacional, regido por los decretos D.S. 90/00 y D.S. 46/02, se limita a controlar parámetros fisicoquímicos y microbiológicos convencionales, careciendo a la fecha de normas que regulen la emisión o calidad ambiental respecto a los contaminantes emergentes [4].

Esta combinación de factores genera una acumulación persistente de compuestos químicos en el entorno, lo que compromete la biodiversidad acuática y la seguridad hídrica de las comunidades que dependen de estas fuentes superficiales. Una de las principales vías de ingreso de estos contaminantes es el efluente de las Plantas de Tratamiento de Aguas Servidas, cuyos procesos convencionales de sedimentación, filtración y tratamiento biológico están orientados primordialmente a la remoción de materia orgánica biodegradable y nutrientes. No obstante, dichos esquemas resultan ineficientes para degradar y remover las estructuras moleculares complejas de los fármacos, permitiendo que trazas de estas sustancias atraviesen las barreras de tratamiento y alcancen los cuerpos de agua, donde su permanencia genera un riesgo eco toxicológico constante [5].

Ante estas limitaciones, la incorporación de Procesos de Oxidación Avanzada surge como una alternativa tecnológica prometedora para complementar los tratamientos convencionales para asegurar la degradación efectiva de moléculas recalcitrantes. Estos procesos se basan en la generación de especies químicas altamente reactivas, principalmente radicales hidroxilos ($HO^{\cdot}$), capaces de degradar y mineralizar compuestos orgánicos complejos que los métodos convencionales no logran transformar. Dentro de los POAs. La ozonización fotocatalítica destaca por su elevada eficiencia, ya que la sinergia entre la capacidad oxidativa del ozono y la fotocatálisis heterogénea acelera la generación de radicales libres al interactuar con la superficie de un catalizador bajo radiación [3-5].

En este contexto, la presente memoria tiene como objetivo determinar la eficiencia del proceso de ozonización fotocatalítica utilizando una heteroestructura BiOCl/CuO para la degradación de paracetamol en medio acuoso. Para alcanzar este objetivo, se sintetizó y caracterizó la heteroestructura mediante diversas técnicas fisicoquímicas. Posteriormente, se optimizaron las condiciones ozono fotocatalíticas del proceso mediante la evaluación del pH inicial y de la concentración de catalizador BiOCl/CuO, con el fin de maximizar la eficiencia de degradación del paracetamol. Finalmente, se evaluó la reutilización del catalizador en ciclos sucesivos de reacción para determinar su estabilidad y desempeño fotocatalítico durante el tratamiento de aguas contaminadas con residuos farmacéuticos.

2. Marco teórico

2.1 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CEs) son compuestos de origen natural o sintético cuya presencia en el medio ambiente ha cobrado especial importancia debido a su distribución creciente, persistencia y potencial impacto sobre los ecosistemas y la salud humana. Este grupo incluye productos farmacéuticos, hormonas, productos de cuidado personal, nanomateriales y otros compuestos químicos que, pese a encontrarse presentes desde hace décadas, solo recientemente han comenzado a ser monitoreados de manera sistemática gracias al desarrollo de técnicas analíticas más sensibles [3-5-6].

Los CEs se caracterizan por estar presentes en concentraciones muy bajas, generalmente del orden de μg/L e incluso ng/L, además de poseer una elevada estabilidad química y persistencia en medios acuáticos y suelos. Estas propiedades favorecen su permanencia en el ambiente y dificultan su degradación natural, incrementando su potencial de dispersión y acumulación [3-5-6].

La creciente preocupación por estos contaminantes radica en que, incluso a bajas concentraciones, pueden producir efectos ecotoxicológicos sobre organismos acuáticos, alterar procesos biológicos, favorecer la bioacumulación a lo largo de la cadena trófica y representar un riesgo potencial para la salud humana. Su amplia diversidad estructural y sus diferentes mecanismos de acción convierten a los CEs en una de las principales problemáticas ambientales emergentes [7-8].

A pesar de su importancia, la identificación y cuantificación de estos compuestos continúa siendo un desafío técnico debido a la complejidad de las matrices ambientales y a las bajas concentraciones en las que se encuentran. Como consecuencia, muchos países, incluido Chile, aún no cuentan con una regulación específica para gran parte de estos contaminantes. Además, las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales presentan una eficiencia limitada para su remoción, favoreciendo su descarga continua al ambiente y su persistencia en los ecosistemas acuáticos [4-7-8].

A continuación, en la Tabla 1 se muestran los principales contaminantes emergentes, su clasificación y ejemplos de cada grupo.

Tabla 1. Clasificación general de contaminantes emergentes [8].

Clasificación	Tipo de producto	Ejemplo de contaminante emergente
Fármacos	Antinflamatorio	Ibuprofeno, diclofenaco, ketoprofeno y naproxeno
	Analgésicos	Ácido salicílico y paracetamol
	Antisépticos	triclosán y bifenilol.
	Antibióticos	Ciprofloxacina, trimetoprima, triclosán, eritromicina y tetraciclina
	Antiepilépticos	Carbamazepina
	Diuréticos	Furosemida e hidroclorotiazida.
Hormonas y disruptores endocrinos		Estriol, progesterona, estrona y 17a-estradiol
Productos del cuidado personal		Oxibenzona y siloxanos
Medicina veterinaria	Antibióticos	Sulfacetamida, cloranfenicol y estreptomicina
	Antiparasitarios	Deltametrina e ivermectina
Toxinas microbiológicas		Bolutina, ácido domoico, nodularinas y saxitoxinas
Endulzantes artificiales		Sucralosa, sacarina y aspartamo
Nanomateriales		Óxido de zinc y cobre, dióxido de titanio, fullerenos, carbón nanotubos y grafeno
Retardantes de fuego		Fosfato de tris, bisfenoles y fenoles bromados
Inhibidores de corrosión		Benzotiazoles y benzotriazoles.
Filtros de Uv		Benzofenona-3, octocrileno y homosalato.

2.2 Fuentes de contaminación de emergentes.

Estos contaminantes emergentes (CEs) provienen tanto de fuentes domésticas como industriales. Entre los más comunes destacan los productos farmacéuticos, artículos de cuidado personal y fármacos de uso veterinario. La presencia de estos compuestos en el ambiente se debe principalmente a una gestión inadecuada de los desechos químicos y a prácticas agropecuarias intensivas [8-9].

A nivel doméstico, se estima que hasta el 90% de los medicamentos orales ingeridos terminan en estas aguas, ya que el metabolismo humano no logra absorber completamente el principio activo, liberándose gran parte del compuesto original o sus metabolitos en las heces y la orina. A esto se suma el problema del mal manejo de fármacos, que ocurre cuando los usuarios desechan medicamentos caducados directamente en el sistema de alcantarillado sin un tratamiento previo [9-10].

Además de los productos farmacéuticos, otra fuente masiva de CEs son los compuestos que forman parte de productos comerciales de uso diario, tales como los tensioactivos, fragancias o filtros UV. Estas sustancias se liberan continuamente a través de las aguas grises resultantes de la limpieza doméstica y el enjuague tras el aseo personal [9-10].

De forma complementaria, existen fuentes de emisión críticas que aportan CEs a través de descargas puntuales y difusas. Las aguas residuales de industrias y hospitales son cruciales, ya que liberan desechos químicos que incluyen subproductos de síntesis o altas concentraciones de fármacos y agentes de contraste. Asimismo, los lixiviados generados en vertederos y rellenos sanitarios arrastran CEs provenientes de la degradación de residuos sólidos. En conjunto, esta multiplicidad de vías de ingreso garantiza la presencia constante lo que genera una descarga crónica de CEs en las matrices acuáticas [9-10].

Por otro lado, al ser liberados los contaminantes emergentes (CEs) a los cuerpos de agua, impactan de manera directa e indirecta en la flora y fauna de los ecosistemas. Estos efectos no solo alteran el equilibrio biológico inmediato, sino que pueden persistir y magnificarse a través de la cadena alimentaria [9].

Por lo tanto, la presencia de fármacos, hormonas y productos de cuidado personal se asocia con anomalías fisiológicas y toxicidad en la biota marina, llegando incluso a provocar

fenómenos de hermafroditismo en anfibios. Por otro lado, el uso de medicina veterinaria fomenta la resistencia bacteriana a antibióticos, mientras que los plaguicidas generan una caída crítica en las poblaciones de polinizadores y una degradación general de la biodiversidad. Finalmente, sustancias de origen industrial como los retardantes de fuego y nanomateriales presentan riesgos de bioacumulación y daños neurológicos, consolidando una amenaza transversal que afecta desde microorganismos hasta la salud humana [9].

2.3 Residuos farmacéuticos en las aguas.

Según la publicación *"Pharmaceutical pollution of the worlds's rivers"*, los autores realizaron un estudio donde muestrearon 1.052 sitios de agua superficial en 104 países alrededor del mundo, con el fin estudiar 61 Contaminantes farmacéuticos activos (CFAs) utilizados en medicina y que son consumidos en el día a día. Como resultado se detectó la presencia de los distintos fármacos distribuidos a lo largo del continente, la frecuencia de ellos en estos lugares y como se distribuyen en los distintos sitios. Esto se puede apreciar en la Figura 2, la cual ilustra la ubicación geográfica de los ríos y cuencas analizadas, donde los puntos representan agrupaciones de sitios de muestreo y el sombreado de los países indica el número total de localidades monitoreadas [10].

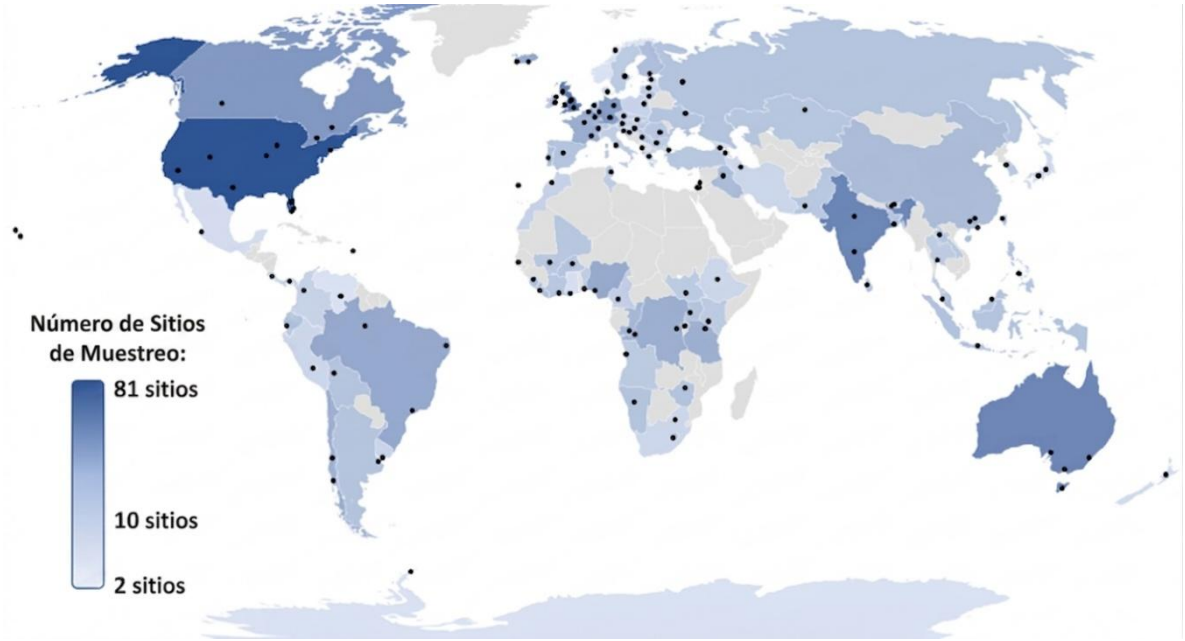


Figura 2. Ubicación de los ríos estudiadas para estudio global [10].

A partir del muestreo realizado en las ubicaciones mostradas en la Figura 2, se obtuvieron los siguientes resultados los cuales se visualizan en la Figura 3, la cual contiene dos gráficos. El gráfico (A) que representa con qué frecuencia se detectaron ciertos fármacos y el gráfico B, el cual muestra la cantidad de CFAs detectados versus cantidad de sitios de muestra en el monitoreo global.

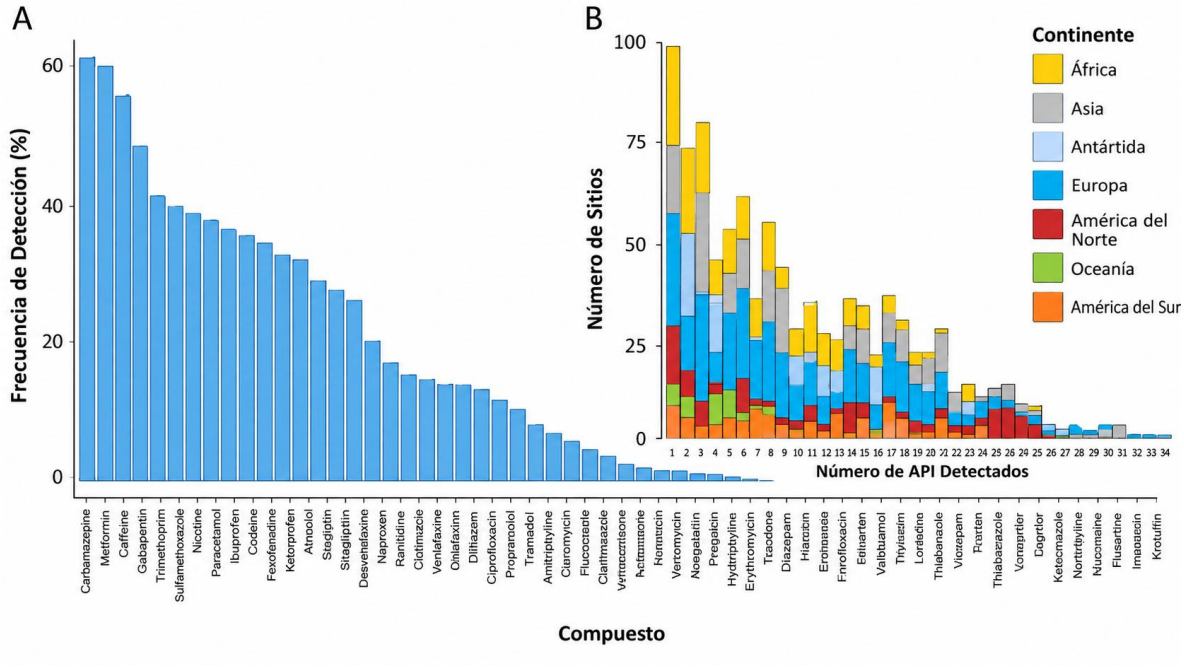


Figura 3. (A) Frecuencia de detección de diferentes CFAs en los sitios de muestra, (B) cantidad de CFAs detectados versus cantidad de sitios de muestra en el monitoreo global [10].

De los gráficos presentes en la Figura 3, se muestra que varios compuestos farmacéuticamente activos (CFAs) presentan una alta frecuencia de detección en aguas superficiales a nivel mundial, destacando la carbamazepina, la metformina y la cafeína, todas con valores superiores al 50 %. Esta alta presencia se explica por su uso masivo y su marcada resistencia a los procesos de degradación biológica y fisicoquímica en plantas de tratamiento de aguas residuales. Además, se observa que los fármacos más detectados pertenecen a grupos terapéuticos ampliamente consumidos, tales como analgésicos y antiinflamatorios (paracetamol, ibuprofeno), antidepresivos, antibióticos y antidiabéticos como la metformina. La presencia global de más de 60 compuestos distintos evidencia la diversidad química de

los CEs y pone de manifiesto las limitaciones de las tecnologías convencionales para su remoción [10].

Por otra parte, el análisis geográfico presentado en la Figura 3 revela diferencias entre continentes en cuanto al número de sitios con presencia de CFAs. África y Asia concentran la mayor cantidad de puntos donde se detectan numerosos compuestos simultáneamente, lo que puede estar asociado a infraestructuras limitadas de tratamiento de aguas, menor cobertura de saneamiento y marcos regulatorios menos estrictos para el manejo de residuos farmacológicos. En contraste, Europa y América del Norte presentan detecciones de CFAs distribuidas en un mayor número de sitios, lo que sugiere una mayor capacidad de monitoreo analítico y vigilancia ambiental, aunque esto no implica necesariamente menores niveles de contaminación, sino mayor reporte y control sobre la presencia de estos compuestos [10]. En Chile, el monitoreo ambiental ha revelado una presencia crítica de contaminantes emergentes en diversas latitudes. Muestreos realizados en las cuencas de los ríos Maipo y Mapocho, así como en los alrededores de la Base Profesor Julio Escudero en la Antártica, confirmaron la contaminación de estos ecosistemas por residuos de productos farmacéuticos. Particularmente, el río Mapocho registró una de las cargas más altas a nivel regional, alcanzando concentraciones de hasta 4 ηg/L de fármacos disueltos [3-10].

Finalmente, el gráfico evidencia que en muchos sitios se detectan simultáneamente más de diez CFAs, lo cual indica la presencia de mezclas complejas en el ambiente acuático. Este fenómeno tiene implicancias relevantes para la ecotoxicología, ya que los compuestos pueden interactuar generando efectos aditivos o sinérgicos que aún no se comprenden completamente [10].

2.4 Paracetamol: contaminante emergente en cuerpos de agua.

A partir de los datos proporcionados por el Departamento Agencia Nacional de Medicamentos (ANAMED) y del Instituto de Salud Pública de Chile (ISP), los cuales, a partir de la plataforma IQVIA, identificaron al paracetamol de 500 mg como el medicamento más vendido en Chile, alcanzando 6.359.427 unidades comercializadas. Esta cifra evidencia su amplio uso en la población chilena y permite inferir una carga significativa de este

compuesto en las aguas residuales domésticas, producto de su excreción parcial y su frecuente disposición inadecuada [11].

El paracetamol, también conocido como acetaminofén o N-acetil-para-aminofenol (APAP), es un analgésico y antipirético de venta libre cuya estructura química consiste en un anillo bencénico sustituido por un grupo hidroxilo y un grupo amida en posición *para*. En la Figura 4 se puede visualizar su configuración molecular, la cual le otorga propiedades fisicoquímicas críticas para su comportamiento ambiental [12].

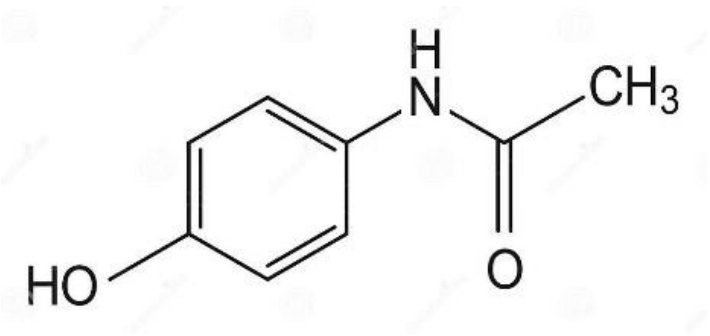


Figura 4. Estructura molecular del paracetamol en 3D y 2D [12]

Una característica de este fármaco es que posee una alta solubilidad en agua (14,000 mg/L) y un bajo coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow} 0.46). Esto implica que el fármaco tiene una baja afinidad por las grasas y sólidos orgánicos, manteniéndose preferentemente en la fase acuosa, lo que dificulta su remoción en las etapas primarias de las PTAR. Además de que la mayoría de los metabolitos del paracetamol se excretan en la orina, y menos del 5 % aparece como paracetamol libre o no conjugado. Más del 90 % de la dosis administrada se elimina en 24 horas [12-13]. Sin embargo, aunque el paracetamol es intrínsecamente biodegradable, su liberación constante y masiva al entorno supera con frecuencia la velocidad de su degradación natural en los cuerpos de agua dulce. Esta acumulación persistente promueve fenómenos de fotodegradación mediante la acción directa de la luz solar, un proceso que, lejos de inactivar el fármaco, cataliza su transformación en subproductos secundarios de alta peligrosidad. El más crítico de ellos es la N-acetil-p-benzoquinoneimina (NAPQI), metabolito ampliamente reconocido por su toxicidad en sistemas biológico cuya presencia en el medio ambiente altera el equilibrio celular de los organismos expuestos

mediante estrés oxidativo severo, facilitando la bioincorporación de esta toxicidad a lo largo de las cadenas tróficas [14].

En consecuencia, la elevada solubilidad del paracetamol, su liberación continua al ambiente y la formación de subproductos potencialmente más tóxicos durante su transformación favorecen su persistencia en los cuerpos de agua. Estas características dificultan su remoción mediante los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales, convirtiéndolo en uno de los contaminantes farmacéuticos de mayor interés para el desarrollo de tecnologías más eficientes para este tipo de compuestos.

2.5 Plantas de tratamientos de aguas residuales (PTAR)

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) constituyen la principal infraestructura destinada a remover contaminantes presentes en las aguas de origen doméstico, industrial y agrícola antes de su descarga al medio ambiente. Sin embargo, aunque representan la primera barrera para la protección de los ecosistemas acuáticos, su diseño convencional fue desarrollado para eliminar materia orgánica, sólidos suspendidos y nutrientes, por lo que presenta limitaciones importantes frente a los CEs, como los residuos farmacéuticos [15].

Generalmente las PTAR cuentan con los siguientes tratamientos descritos a continuación:

La etapa primaria, se enfoca en procesos físicos (cribado, desarenado y sedimentación) para remover sólidos voluminosos, grasas y partículas densas. Si bien reduce significativamente los sólidos suspendidos, su impacto sobre compuestos orgánicos disueltos como el paracetamol es prácticamente nulo [15].

El tratamiento secundario tiene como objetivo remover la materia orgánica biodegradable presente en el agua residual. En las PTAR convencionales este proceso se realiza principalmente mediante tratamientos biológicos, como los sistemas de lodos activados o los filtros percoladores, donde los microorganismos metabolizan la carga orgánica. No obstante, dependiendo de las características del efluente y del diseño de la planta, pueden incorporarse procesos fisicoquímicos complementarios, como coagulación y floculación, para mejorar la remoción de sólidos y otros contaminantes específicos. A pesar de ello, muchos residuos

farmacéuticos poseen estructuras químicas complejas o presentan baja biodegradabilidad, por lo que no son eliminados eficientemente y pueden permanecer en el efluente tratado [15].

Y por último esta la etapa terciaria está diseñada para perfeccionar la calidad del efluente mediante filtración fina, remoción de nutrientes y desinfección. No obstante, los procesos convencionales de esta etapa no están dimensionados para tratar concentraciones de micro contaminantes persistentes como lo son los residuos farmacéuticos [15].

Las limitaciones de las PTAR convencionales frente a los CEs han impulsado el desarrollo de tecnologías de tratamiento complementarias capaces de degradar este tipo de compuestos de manera más eficiente. Entre ellas, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) han surgido como una de las alternativas más prometedoras debido a su elevada capacidad para generar especies altamente reactivas capaces de mineralizar y degradar contaminantes orgánicos persistentes.

2.6 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) constituyen un conjunto de tecnologías de tratamiento basadas en la generación in situ de especies reactivas de oxígeno (ROS), principalmente radicales hidroxilos (HO·), caracterizados por su elevado potencial oxidante. Estas especies reaccionan de forma no selectiva con una amplia variedad de contaminantes orgánicos, promoviendo su degradación progresiva hasta su completa mineralización.

Estos procesos incluyen técnicas como la fotocatálisis heterogénea, la ozonización catalítica, el proceso Fenton, foto-Fenton, la radiación UV/H_2O_2, la ozonización fotocatalítica, entre otros. Su principio fundamental consiste en la generación de especies altamente reactivas, principalmente radicales hidroxilos (HO·), el cual es capaz de atacar y degradar las estructuras químicas de los fármacos. El objetivo final de estos tratamientos es promover la degradación progresiva de los contaminantes hasta lograr su completa mineralización, transformándolos en productos inocuos como CO_2, H_2O y sales minerales. Gracias a su alta eficiencia y capacidad para tratar compuestos resistentes a los métodos convencionales, los POAs se consideran actualmente una de las alternativas más prometedoras para enfrentar la creciente presencia de CEs en ambientes acuáticos [16].

2.6.1 Ozonización.

La ozonización es un Proceso de Oxidación Avanzada (POAs) basado en la utilización de ozono (O_3) como oxidante para la degradación de contaminantes emergentes presentes en agua. El ozono es una forma alotrópica triatómica del oxígeno que se caracteriza por ser termodinámicamente inestable, descomponiéndose de manera espontánea en oxígeno diatómico lo que impide su almacenamiento y transporte. En consecuencia, su aplicación requiere la generación *in situ* mediante el campo eléctrico de alta tensión, proceso en el cual un flujo de gas (aire u oxígeno seco) se somete a un campo eléctrico de alta intensidad para disociar las moléculas de oxígeno y permitir la formación de la molécula de ozono [3-16].

Esta molécula es un oxidante químico extremadamente fuerte, superado únicamente por el radical hidroxilo (HO·) en términos de potencial de oxidación. Gracias a esta propiedad, es capaz de reaccionar con una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, favoreciendo la reducción del carbono orgánico total (TOC), la eliminación de color y olor, así como la degradación de contaminantes recalcitrantes, entre ellos diversos residuos farmacéuticos y otros CEs [16-17].

La oxidación mediante ozono ocurre principalmente a través de dos mecanismos de reacción que pueden desarrollarse simultáneamente. El primero es la vía directa, donde el ozono molecular reacciona de forma selectiva atacando principalmente dobles enlaces y grupos funcionales específicos de las moléculas contaminantes. El segundo corresponde a la vía indirecta, en la cual el ozono se descompone en el medio acuoso generando especies reactivas de oxígeno, principalmente radicales hidroxilos (HO·), cuya elevada reactividad permite oxidar de forma rápida y poco selectiva una amplia variedad de compuestos orgánicos. La generación de estos radicales puede verse favorecida por condiciones alcalinas o mediante la incorporación de materiales catalíticos que aceleran la descomposición del ozono [16-17].

Para mejorar la eficiencia de este sistema, la ozonización puede realizarse de forma catalítica. En este caso, la actividad del proceso está directamente relacionada con la capacidad de un material sólido para favorecer la descomposición del ozono disuelto y aumentar la transferencia de carga. Los catalizadores basados en óxidos de metales de transición, como el cobre o el titanio, han demostrado ser fundamentales para acelerar la formación de especies

reactivas de oxígeno. En este sentido, la utilización de la ozonización catalítica presenta ventajas competitivas frente a otros desinfectantes, ya que requiere tiempos de contacto menores y es significativamente más efectiva para la inactivación de microorganismos resistentes y la remoción de contaminantes de preocupación emergente. No obstante, el diseño de estos sistemas debe considerar que el ozono es una sustancia altamente corrosiva y tóxica que exige el uso de materiales compatibles en la instalación [16-17].

A pesar de su elevada capacidad oxidante, la ozonización convencional presenta algunas limitaciones, entre ellas el elevado consumo de ozono, la transferencia limitada de masa entre la fase gaseosa y líquida, y la posible formación de subproductos de oxidación que pueden conservar cierta toxicidad. Además, la eficiencia del proceso depende significativamente de las características del contaminante y de las condiciones operacionales, como el pH, la temperatura y la presencia de especies inorgánicas que actúan como captadores de radicales.

2.6.2 Fotocatálisis heterogénea.

Este PAOs está definido como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador, generalmente un sólido semiconductor en suspensión gaseosa o acuosa [17].

El mecanismo fundamental se inicia cuando el catalizador absorbe energía radiante en forma de fotones; si esta energía (hv) es igual o superior al salto energético o *band gap* (EG) del material, se produce la promoción de un electrón (e^-) desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generando simultáneamente un hueco positivo (h^+) en la banda de valencia. Estas especies cargadas migran hacia la superficie del semiconductor para participar en reacciones de óxido-reducción con las moléculas adsorbidas en la interfase. Los huecos remanentes en la BV facilitan la formación de radicales hidroxilos HO· a partir de la oxidación de grupos hidroxilo o moléculas de agua, mientras que los electrones en la BC son transferidos hacia especies reducibles, como el oxígeno molecular, lo que permite la degradación y la mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes en productos inocuos [17]. En la Figura 5 se visualiza el mecanismo del proceso de fotocatálisis heterogénea.

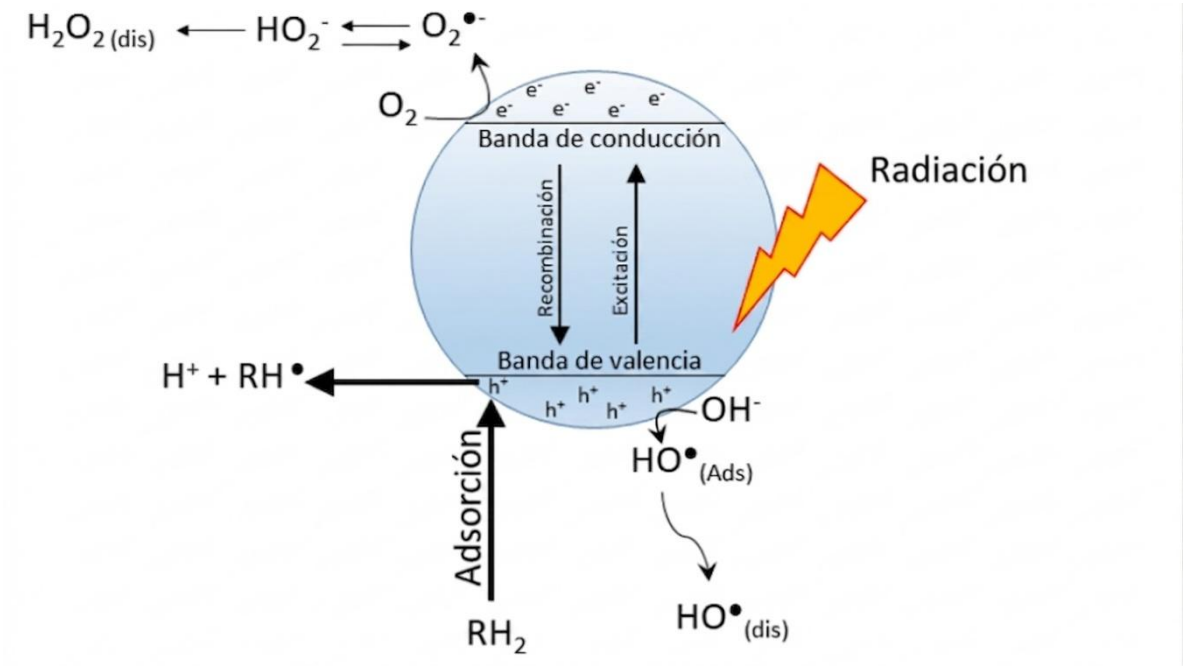


Figura 5. Representación del proceso fotocatálisis heterogénea [17].

No obstante, la eficiencia del proceso fotocatalítico está condicionado por distintos factores tanto intrínsecos como operacionales del sistema. Entre los factores más relevantes se encuentran las propiedades fisicoquímicas del semiconductor, tales como su estructura cristalina, energía de band gap, morfología, tamaño de partícula y área superficial específica, así como las condiciones del medio reactivo, incluyendo el pH, la concentración del contaminante y la intensidad de radiación incidente. En particular, una de las principales limitaciones del proceso corresponde a la recombinación de los pares electrón–hueco (e^-/h^+), fenómeno que disminuye significativamente la disponibilidad de cargas para participar en reacciones redox, reduciendo con ello la generación efectiva de especies reactivas de oxígeno (ROS) [17].

En este contexto, el desarrollo de materiales fotocatalíticos modificados ha sido ampliamente estudiado con el objetivo de superar dichas limitaciones. Dentro de estas estrategias destaca la formación de heteroestructuras semiconductor–semiconductor, las cuales permiten mejorar la separación y migración de cargas fotoinducidas, prolongar su tiempo de vida y aumentar la eficiencia en la generación de especies altamente oxidantes. De esta manera, se incrementa el rendimiento global del proceso fotocatalítico, favoreciendo la degradación de

contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en matrices acuosas y ampliando su aplicabilidad en procesos de tratamiento de aguas.

2.6.3 Ozonización fotocatalítica.

La ozonización fotocatalítica es una tecnología híbrida, la cual se basa en el trabajo simultáneo de ozono, radiación y fotocatalizadores. Este sistema es la contribución directa del ozono molecular y la fotólisis, además se suma la generación de radicales hidroxilos a través de distintas vías. La combinación de estos agentes tiene un efecto sinérgico, resultando un rendimiento mayor en el proceso combinado, en comparación con los rendimientos individuales de cada proceso [16-17].

La principal ventaja de este acoplamiento radica en el efecto sinérgico que se genera al utilizar al ozono como un aceptor de electrones altamente eficiente en la superficie del catalizador. Durante la fotocatálisis convencional, una de las mayores limitantes es la recombinación del par electrón-hueco; sin embargo, en el sistema híbrido, el ozono captura los electrones excitados de la banda de conducción, reduciendo drásticamente dicha recombinación y permitiendo que los huecos de la banda de valencia permanezcan disponibles para la generación continua de radicales hidroxilos [16-17].

La sinergia entre estos sistemas se relaciona con el papel del ozono como aceptor de e^- (reduciendo a su vez la recombinación (e^- /h^+), dando lugar al radical ozónido ($O_3^{\bullet-}$) que de acuerdo con el mecanismo participaría en las reacciones de propagación de descomposición del ozono en radicales HO·, La generación de ($O_2^{\bullet-}$) por reacción entre e^- y O_2 también contribuiría a dicha descomposición, siendo posiblemente la reacción prioritaria de consumo de electrones dada la mayor concentración de oxígeno en la fase gas en contacto con el fotocatalizador. El aumento en la producción de HO· a través de estas interacciones conduce, por tanto, a una mayor eficacia en la degradación de los compuestos recalcitrantes al ozono y en su completa mineralización [16-17]. El mecanismo mencionado anteriormente se puede visualizar en la Figura 6.

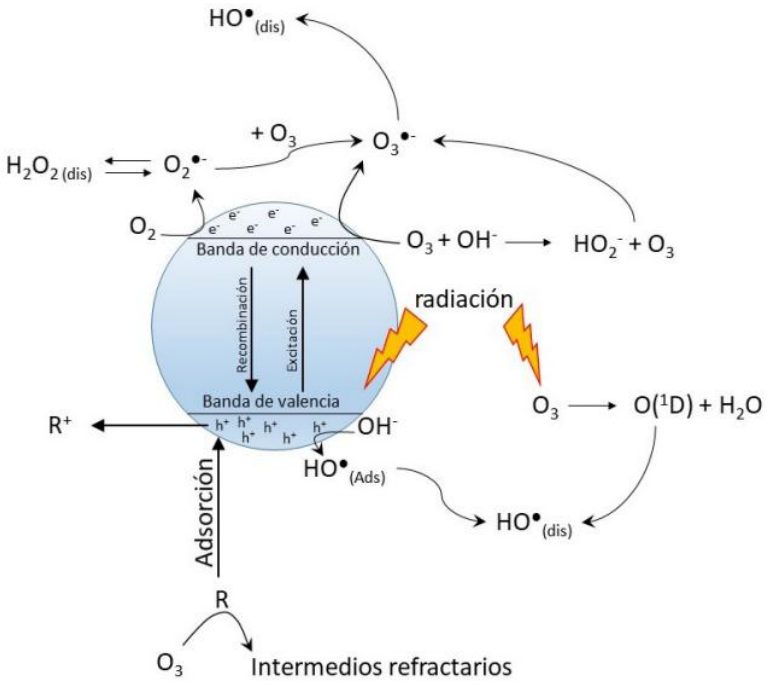


Figura 6. Esquema de los mecanismos de reacción en la ozonización fotocatalítica [17].

3. Estado del Arte

3.1 Semiconductores en fotocatálisis.

La eficiencia de la fotocatálisis heterogénea está intrínsecamente ligada a las propiedades fisicoquímicas del semiconductor utilizado. Históricamente, el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO) han sido los materiales más estudiados debido a su alta fotoactividad y estabilidad [19-20]. Sin embargo, su amplia energía de banda prohibida (≅3,2 eV) limita su activación casi exclusivamente al espectro ultravioleta, el cual representa solo una pequeña fracción de la radiación solar aproximadamente el 5%. Ante esta limitación, la investigación actual se ha centrado en el desarrollo de semiconductores de banda estrecha que permitan aprovechar la luz visible [18-20]**.**

Es por esto que los compuestos basados en bismuto han surgido como una alternativa superior debido a sus estructuras electrónicas únicas y bajas energías de banda prohibida, algunos ejemplos de estos son el óxido de bismuto (Bi_2O_3), este material destaca por poseer una banda prohibida de aproximadamente 2,97 eV, lo que facilita su excitación bajo luz solar [20] o el vanadato de bismuto ($BiVO_4$), este es uno de los fotocatalizadores más prometedores

para la degradación de contaminantes orgánicos bajo luz visible (2,4-2,5 eV), sin embargo se ha demostrado que su rendimiento está estrictamente condicionado por su morfología [18].

Dentro de este grupo también se encuentra el oxicloruro de bismuto (BiOCl), un semiconductor de estructura tipo laminar perteneciente a la familia de los oxihaluros de bismuto. Este material presenta una estructura cristalina altamente anisotrópica que favorece la separación espacial de cargas fotoinducidas, lo que contribuye a una disminución parcial de la recombinación electrón–hueco. No obstante, BiOCl presenta una limitación relevante asociada a su amplia energía de banda prohibida (≈3,2–3,5 eV), lo que restringe su actividad principalmente a la región ultravioleta del espectro solar, reduciendo su eficiencia bajo radiación visible.

En este contexto, el desarrollo de heteroestructuras semiconductor–semiconductor ha surgido como una estrategia eficiente para superar las limitaciones de los materiales individuales. Particularmente, la heteroestructura BiOCl/CuO ha mostrado un desempeño mejorado debido a la combinación entre BiOCl y el óxido de cobre (CuO), un semiconductor de banda estrecha con fuerte absorción en la región visible. Esta unión permite una mejor alineación de bandas energéticas, promoviendo la transferencia y separación eficiente de los pares electrón–hueco (e^-/h^+), lo que reduce significativamente la recombinación de cargas. Como resultado, se incrementa la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), mejorando la eficiencia global del proceso fotocatalítico en la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa [19].

3.2 Tendencias de degradación de paracetamol mediante Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

La comunidad científica ha identificado al paracetamol (acetaminofén) como uno de los contaminantes emergentes de mayor prioridad debido a su producción masiva y su alta tasa de detección en efluentes hospitalarios y urbanos. Investigaciones recientes han evaluado diversas tecnologías para su eliminación, estableciendo que los procesos biológicos convencionales y los sistemas de alcantarillado actuales resultan ineficaces para su remoción completa, permitiendo que el fármaco alcance concentraciones de microgramos por litro en aguas superficiales. En este contexto, los POAs han emergido como la solución más viable,

con tendencias que muestran una transición desde métodos convencionales hacia sistemas fotocatalíticos heterogéneos de alta eficiencia [18].

Estudios comparativos indican que, mientras la ozonización simple y otros métodos fisicoquímicos son técnicas frecuentemente utilizadas, suelen presentar desventajas como tiempos de reacción prolongados o una baja eficiencia de mineralización. Por ejemplo, el uso de fotocatálisis con óxidos semiconductores tradicionales como el ZnO o el Bi_2O_3 ha reportado una degradación total de paracetamol en un tiempo de 90 minutos bajo radiación [20]. No obstante, la eficiencia de estos sistemas depende críticamente de la morfología del catalizador; materiales como el $BiVO_4$ con forma de cubo han demostrado alcanzar una degradación del 99% en periodos de 300 minutos bajo luz visible, mientras que otras formas como placas son significativamente menos eficientes [18].

La tendencia más prometedora en la literatura actual es el acoplamiento de métodos y la ingeniería de materiales para reducir drásticamente los tiempos de reacción. Investigaciones recientes han logrado optimizar el uso de Bi_2O_3 mediante síntesis por sol-gel, obteniendo morfologías de agujas y flores que permiten la degradación completa del paracetamol en tan solo 15 minutos bajo luz solar directa [21]. Asimismo, el acoplamiento de fotocatalizadores con la activación de agentes oxidantes externos, como el peroxidisulfato (PDS) mediante BiOBr dopado con hierro, ha demostrado ser capaz de eliminar el contaminante en 30 minutos, potenciando la generación de especies reactivas como el oxígeno singlete y huecos fotogenerados [22].

Estos avances no solo garantizan la remoción total del fármaco, sino que buscan una completa mineralización. En la literatura se han reportado tasas de eliminación de carbono orgánico total (TOC) de hasta el 99,19% para este fármaco en 60 minutos [21]. Este enfoque de sistemas combinados, que integra semiconductores avanzados con la activación de oxidantes, sienta las bases para tecnologías como la ozonización fotocatalítica, buscando maximizar la formación de radicales y asegurar la eliminación de la toxicidad residual en el recurso hídrico debido a la presencia de este tipo de compuesto farmacéutico.

3.3 Aplicaciones de la heteroestructura BiOCl/CuO en degradación de compuestos orgánicos.

La utilización de heteroestructuras basadas en oxicloruro de bismuto (BiOCl) acopladas con óxido de cobre (CuO) representa una estrategia avanzada para la degradación de contaminantes orgánicos como son los fármacos los cuales persisten en medios acuosos. Esta combinación busca superar las limitaciones individuales de cada material, aprovechando la estructura laminar del BiOCl y la capacidad de absorción de luz visible del CuO [19].

El BiOCl es un semiconductor de tipo n con una estructura jerárquica y gran área superficial, pero posee un amplio salto energético (Eg ≈ 3,22 – 3,6 eV), lo que limita su activación principalmente al espectro ultravioleta. Por su parte, el CuO es un semiconductor de tipo p con una banda prohibida estrecha (Eg ≈ 1,2 – 1,7 eV), capaz de responder a la luz visible e incluso infrarroja [22]. Además, la heteroestructura BiOCl/CuO destaca por su estabilidad estructural y química, manteniendo sus propiedades tras ciclos de uso sin cambios apreciables en su fase cristalina [23].

La integración de ambos materiales da lugar a una heterounión tipo p-n, la cual establece un campo eléctrico interno en la interfaz de los semiconductores. Esta arquitectura electrónica es fundamental ya que permite que los electrones excitados en la banda de conducción del BiOCl migren hacia el CuO, mientras que los huecos se desplazan en sentido opuesto. Este mecanismo reduce drásticamente la recombinación del par electrón-hueco, prolongando la vida media de los portadores de carga para participar en reacciones redox [22-23].

Para ello, en esta memoria se propone evaluar la eficiencia de la ozonización fotocatalítica mediante el uso de la heteroestructura BiOCl/CuO para la degradación de paracetamol en medio acuoso, considerando tanto las condiciones operacionales del proceso como las propiedades fisicoquímicas del material sintetizado. De esta manera, se busca determinar el potencial de esta tecnología como una alternativa para mejorar la remoción de contaminantes farmacéuticos presentes en matrices acuosas y contribuir al desarrollo de estrategias más eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas. A partir de lo anterior, se plantea la siguiente hipótesis.

Si bien existen numerosos estudios asociados a heteroestructuras basadas en BiOCl y CuO, la aplicación específica de BiOCl/CuO en sistemas de ozonización fotocatalítica para la

degradación de paracetamol ha sido escasamente explorada, constituyendo la principal motivación científica de este estudio.

4. Hipótesis

La aplicación de la ozonización fotocatalítica empleando la heteroestructura BiOCl/CuO incrementa la velocidad inicial de degradación del paracetamol en medio acuoso en comparación con la ozonización convencional, debido a la mayor generación de especies reactivas de oxidación favorecida por la sinergia entre el ozono y el fotocatalizador.

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

- Evaluar la eficiencia del proceso de ozonización fotocatalítica usando BiOCl/CuO en la degradación de residuos farmacéuticos (Paracetamol) presente en aguas.

5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar la heteroestructura BiOCl/CuO, utilizando diferentes técnicas: DRX, SEM, BET, BJH, FTIR y DRS.
- Optimizar las condiciones operacionales del proceso de ozonización fotocatalítica, incluyendo pH y cantidad de heteroestructura BiOCl/CuO para la degradación de residuos farmacéuticos (paracetamol) en aguas.
- Determinar la reutilización de la heteroestructura BiOCl/CuO en ciclos sucesivos en el proceso de ozonización fotocatalítica.

6. Materiales y Metodología

La metodología experimental se desarrolló de manera secuencial, comenzando con la síntesis de los materiales semiconductores y la posterior obtención de la heteroestructura BiOCl/CuO. Una vez sintetizado el material, este fue caracterizado mediante diversas técnicas fisicoquímicas con el propósito de determinar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, superficiales y texturales, verificando así la formación de la heteroestructura. Posteriormente, se evaluó su desempeño en el proceso de ozonización fotocatalítica para la degradación de paracetamol, mediante un diseño experimental orientado a optimizar las condiciones operacionales del sistema. En las siguientes secciones se

describen en detalle los procedimientos de síntesis, las técnicas de caracterización empleadas y la metodología utilizada para evaluar la eficiencia fotocatalítica del material, cuya degradación fue analizada y seguida mediante cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC.

6.1 Materiales

Los reactivos utilizados durante la fase experimental fueron de grado analítico. Los reactivos fueron nitrato de cobre trihidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Merck), nitrato de bismuto pentahidratado ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, Sigma-Aldrich), cloruro de potasio (KCl, Merck), hidróxido de sodio (NaOH, Merck) polivinilpirrolidona (PVP, MW=40, Sigma-Aldirch), etanol (≥95%, Merck) y agua desionizada (DI), además de acetaminofén (Sigma-Aldrich).

6.2 Metodología

6.2.1 Síntesis de CuO.

El proceso de síntesis de las nanopartículas de CuO fue mediante el método de coprecipitación alcalina bajo condiciones de temperatura controlada, siguiendo el procedimiento descrito por Song [24].

Este comenzó con la preparación de una disolución de 2,5 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ en 1 L de agua desionizada (DIW) dentro de un matraz de fondo plano de 1 litro. Esta solución se mantuvo bajo agitación magnética constante para asegurar la disolución completa del $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, la solución se calentó gradualmente hasta alcanzar 55 °C. Una vez estabilizada esta temperatura, se adicionaron lentamente y de forma continua 1,0 g de NaOH sólido. Esta adición provocó un incremento progresivo de la temperatura hasta 70°C, condición bajo la cual se observó la formación de un precipitado de color negro parduzco, correspondiente al óxido de cobre (CuO). El sistema se mantuvo bajo agitación constante a 70 °C durante 15 minutos, con el objetivo de favorecer los procesos de nucleación controlada y maduración del precipitado.

Finalizada esta etapa, la suspensión se dejó sedimentar a temperatura ambiente bajo condiciones de reposo, para posteriormente retirar el sobrenadante y transferir el sólido a tubos Falcon de 50 ml, iniciando la etapa de lavado. Este proceso se realizó mediante centrifugación (Boeco germany, modelo U-320R) a 4000 rpm durante 5 minutos. Se efectuaron cuatro ciclos de lavado, utilizando de manera intercalada agua desionizada (DIW)

y etanol, siguiendo la secuencia DIW–etanol–DIW–etanol. Tras cada ciclo, el sobrenadante fue cuidadosamente decantado con el fin de eliminar impurezas residuales antes de re-suspender el sólido en el solvente correspondiente.

Finalmente, el sólido obtenido se transfirió desde los tubos a una placa Petri y se secó en el horno de secado (FAITHFUL) a 60 °C durante 1 hora, para la eliminación completa del solvente. Una vez seco, el producto fue pesado y almacenado en un tubo Eppendorf el cual debe ir forrado con papel aluminio y sellado con papel film para su posterior uso. A continuación, en la Figura 6 se presenta un esquema del procedimiento con el fin de facilitar su comprensión.

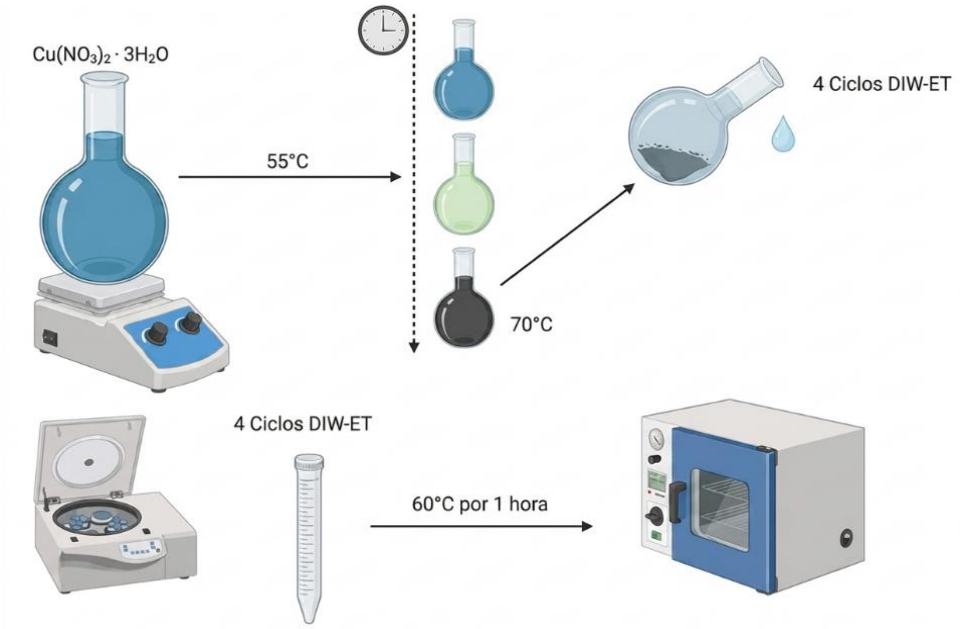


Figura 7.Representación del proceso de la síntesis de CuO.

El CuO obtenido en esta etapa fue posteriormente empleado como precursor para la síntesis de la heteroestructura BiOCl/CuO, descrita en la siguiente sección. La formación de esta heteroestructura busca superar las limitaciones asociadas al uso de semiconductores individuales, favoreciendo una separación más eficiente de los pares electrón–hueco (e^-/h^+) y reduciendo su recombinación. Asimismo, la combinación de BiOCl y CuO permite ampliar el rango de absorción hacia la región visible del espectro electromagnético, incrementando la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y, en consecuencia, mejorando la eficiencia ozono fotocatalítica del material en la degradación de contaminantes orgánicos.

6.2.2 Síntesis de la heteroestructura BiOCl/CuO

La síntesis de BiOCl/CuO se llevó a cabo mediante el método de coprecipitación. En primer lugar, se disolvieron 2,6088 g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en 160 mL de etanol en un vaso de precipitado de 300 ml con agitación constante asegurando la homogeneidad del sistema. Tras la disolución completa, se adicionaron 0,4 g de PVP, el cual actúa como agente estructurante y modificador morfológico, esto se mantuvo en agitación por 20 minutos; posteriormente, la mezcla se sometió a agitación ultrasónica durante 10 minutos para favorecer la homogeneización molecular. Paralelamente, en otro vaso precipitado de 300 ml se prepara una segunda solución disolviendo 0,4 g de KCl sólido en 160 ml de agua desionizada (DIW) bajo agitación magnética por 60 min.

Posteriormente, se pesaron 0,048 g de CuO en un tercer vaso de precipitado de 500 ml, sobre el cual se adicionó con ayuda de un gotero, 20 ml de la solución de $Bi(NO_3)_3$ y PVP previamente tratada con ultrasonido, para luego continuar con la adición restante de la solución a través de goteo constante y controlado. Una vez completada la adición, la mezcla se mantuvo bajo agitación magnética durante una hora. Tras este período, se incorporó la solución de KCl empleando la misma técnica de goteo y asegurando una agitación constante en todo momento. Finalmente, el sistema se dejó en reacción bajo agitación por un lapso adicional de tres horas.

Posterior a la etapa de mezcla, la solución resultante se transfirió a tubos Falcon de 50 ml y se sometió a centrifugación (Boeco germany, modelo U-320R) a 4500 rpm, realizando tres ciclos de lavado de 10 minutos cada uno. Los lavados se efectuaron de manera secuencial utilizando etanol–DIW–etanol, con el objetivo de remover impurezas residuales.

Una vez finalizada la etapa de lavado, el sólido obtenido se transfirió desde los tubos falcón de 50 ml a una placa Petri y se secó en un horno de secado (FAITHFUL) a 60 °C durante 1 hora, con el fin de eliminar completamente el solvente residual. Posteriormente, el material seco fue almacenado en un tubo Eppendorf forrado con papel aluminio y sellado con papel film para su posterior caracterización. En la Figura 8 se presenta un esquema del procedimiento de síntesis de la heteroestructura BiOCl/CuO, con el propósito de facilitar la comprensión de las etapas descritas anteriormente.

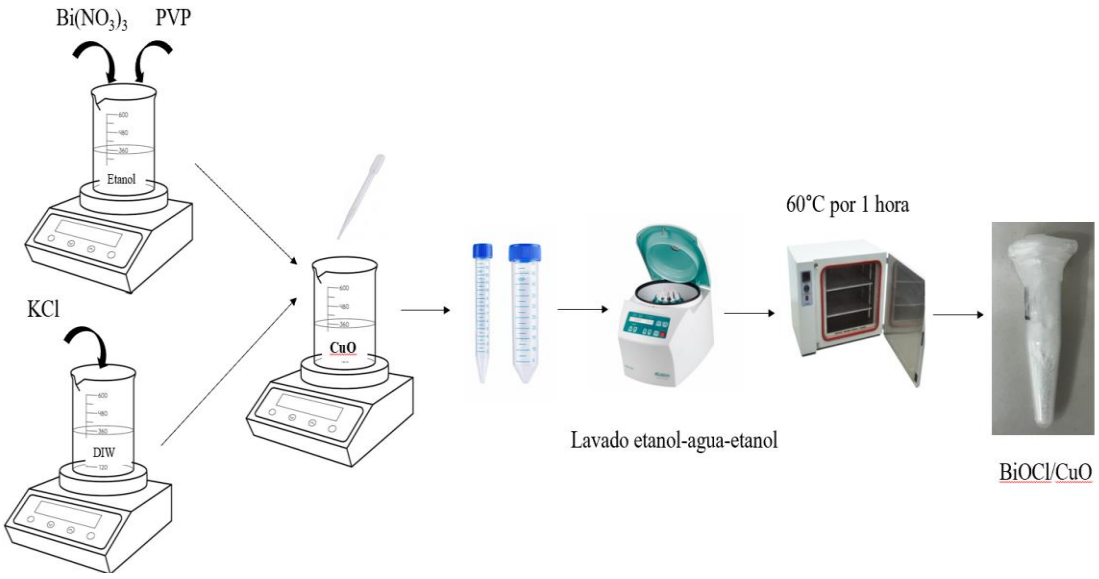


Figura 8. Representación del proceso de la síntesis de la heteroestructura de BiOCl/CuO.

A partir de las cantidades de precursores empleadas en la síntesis, se estimó el rendimiento teórico de obtención de la heteroestructura BiOCl/CuO. Para ello, se consideró al KCl como reactivo limitante, debido a que la cantidad utilizada (0,400 g; 0,00537 mol) fue ligeramente inferior a la cantidad molar de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ empleada (2,6088 g; 0,00538 mol). Considerando una relación estequiométrica 1:1 para la formación de BiOCl, se obtuvo una masa teórica de aproximadamente 1,397 g de BiOCl. A esta cantidad se adicionaron los 0,048 g de CuO empleados durante la síntesis, obteniéndose una masa teórica total de 1,445 g para la heteroestructura BiOCl/CuO.

Experimentalmente, se obtuvo una masa final de 1,40 g de heteroestructura, por lo que el rendimiento de síntesis es de aproximadamente de 96%.

6.2.3 Caracterización de la heteroestructura BiOCl/CuO.

La estructura cristalina de los materiales se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un di-difractómetro de polvos Bruker D4 Endeavor (Bruker AXS GmbH, Ettlingen, Alemania), equipado con detector LynxEye y radiación Cu Kα (λ = 1,5406 Å) filtrada con Ni. Los difractogramas se registraron en un intervalo de 3–70° (2θ), con un paso angular de 0,020° y velocidad de barrido de 0,5° min^{-1}.

La morfología superficial y la composición elemental se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (SEM–EDS) empleando un microscopio Hitachi SU3500 (Hitachi High-Technologies, Japón), operado a un voltaje de aceleración de 15 kV, presión de trabajo aproximada de 60 Pa y detector EDS de silicio para el análisis elemental puntual y por áreas.

Las propiedades texturales se determinaron mediante isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K utilizando un analizador de área superficial Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA). Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas al vacío a 120 °C durante 12 h. El área superficial específica se calculó mediante el método Brunauer–Emmett–Teller (BET), mientras que el diámetro y el volumen de poro se obtuvieron mediante el método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) a partir de la rama de desorción de la isoterma.

La composición elemental global se evaluó mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) utilizando un espectrómetro Bruker S4 T-STAR (Bruker AXS, Alemania), equipado con tubo de rayos X de molibdeno y detector de deriva de silicio (SDD), permitiendo la cuantificación de elementos mayoritarios y minoritarios presentes en la heterounión.

Los estados químicos superficiales se analizaron mediante espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) utilizando un espectrómetro Physical Electronics VersaProbe II (PHI, Chanhassen, MN, USA), equipado con fuente monocromática de Al Kα (1486,6 eV). La energía de enlace se calibró utilizando la señal del carbono adventicio C 1s a 284,8 eV como referencia.

Los grupos funcionales presentes en los materiales se identificaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro Bruker Tensor 27 (Bruker Optics, Alemania), registrando los espectros entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} y 32 barridos por muestra.

Las propiedades ópticas se estudiaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV–Visible (UV–Vis DRS) empleando un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 220

(Thermo Fisher Scientific, USA) equipado con esfera integradora, registrando los espectros entre 200 y 800 nm. La energía de banda prohibida (Eg) se estimó mediante la transformación de Kubelka–Munk y el método de Tauc.

Finalmente, el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno residual asociado al uso de polivinilpirrolidona (PVP) se determinó mediante un analizador elemental CHNS/O PerkinElmer 2400 Series II (PerkinElmer Inc., USA), siguiendo las condiciones operativas recomendadas por el fabricante.

6.2.4 Diseño estadístico para el ensayo de ozonización fotocatalítica con la heteroestructura BiOCl/CuO con variación de condiciones operacionales de pH y concentración de catalizador.

Una vez confirmadas las propiedades fisicoquímicas de la heteroestructura BiOCl/CuO, se procedió a evaluar su desempeño en la degradación de paracetamol mediante un sistema de ozonización fotocatalítica. Con el propósito de optimizar las condiciones de operación y analizar la influencia de las variables del proceso, se implementó un Diseño Central Compuesto (CCD) basado en la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM). En este estudio se evaluó el efecto de dos variables independientes: el pH inicial del medio y la concentración de la heteroestructura, así como la interacción entre ambas sobre la eficiencia de degradación del contaminante usado (paracetamol).

El diseño experimental comprendió un total de 11 ensayos, integrando puntos factoriales codificados como -1 y +1 (niveles bajos y altos respectivamente), cuatro puntos axiales (valores extremos fuera del rango central) y tres repeticiones del punto central para estimar la varianza y asegurar robustes estadística del modelo. En la Figura 8 se puede visualizar como es el diseño central compuesto.

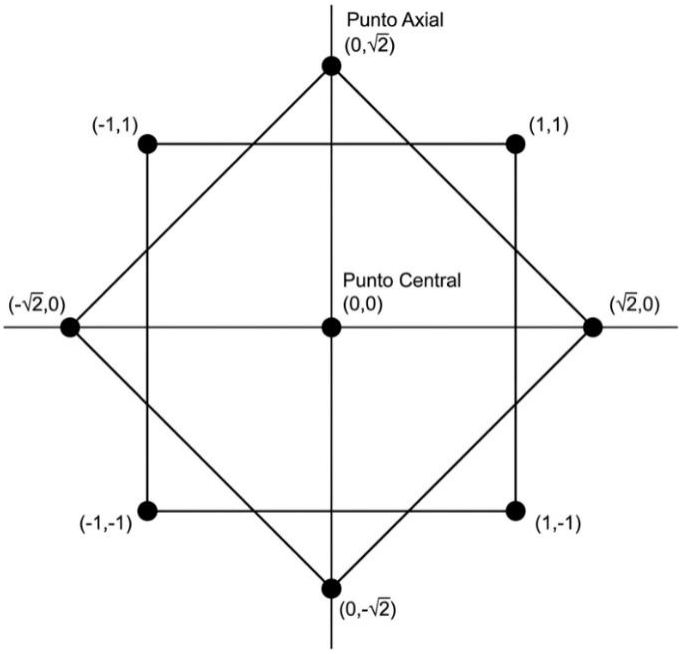


Figura 9. Representación del diseño central compuesto [19].

El análisis estadístico del diseño experimental se realizó mediante el software comercial MODDE 13 Pro, especializado en diseño de experimentos y optimización de procesos. El software generó una matriz de 11 corridas experimentales, incluyendo 3 réplicas, ejecutadas en orden aleatorio para minimizar errores sistemáticos y facilitar la identificación de las variables óptimas.

Para la configuración del modelo se definieron como variables de entrada el pH (4–8) y la concentración de catalizador (600–1800 ppm). El intervalo de pH permitió evaluar el proceso bajo condiciones ácidas, neutras y ligeramente básicas, mientras que el rango de concentración se estableció con base en la literatura [18–20] para analizar la influencia de la cantidad de catalizador sobre la degradación del paracetamol y posibles efectos de apantallamiento a concentraciones elevadas. El detalle de las combinaciones experimentales se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Diseño experimental para el análisis de degradación de paracetamol con las diferentes condiciones operacionales entregadas por software MODDE PRO13.

N° Experimento	N° Orden	pH	Cantidad BiOCl /CuO ppm
1	4	4	600
2	7	8	600
3	8	4	1800
4	3	8	1800
5	9	3	1200
6	10	9	1200
7	2	6	360
8	1	6	2000
9	11	6	1200
10	6	6	1200
11	5	6	1200

6.2.5 Ensayos de ozonización fotocatalítica con la heteroestructura BiOCl/CuO.

Para los ensayos de ozonización fotocatalítica usando la heteroestructura BiOCl/CuO para la degradación de fármacos en medios acuoso se utilizó como contaminante modelo el paracetamol (PCM). Para esto se preparó una solución con una concentración de 100 ppm de paracetamol, la cual consistió en pesar 0,05 g de PCM en una pesa analítica y disolverlos en un vaso precipitado con 200 ml de agua desionizada (DIW) bajo agitación magnética por 10 minutos. Después del periodo de agitación, la solución se somete a agitación ultrasónica por 10 minutos para asegurar una completa disolución del fármaco. Una vez obtenida la solución madre, esta se transfiere a un matraz aforado de 500 ml y se completa el volumen con agua desionizada hasta alcanzar la concentración final de 100 ppm.

A continuación, se realiza el montaje del sistema experimental, el cual estuvo constituido por un reactor batch de 250 ml con un agitador de paleta (KROWNUS) y equipado con un sistema

de enfriamiento por circulación externa de agua para mantener constante la temperatura de operación (25 ±2°C). La radiación se proporcionó mediante una lámpara de xenón (H3, 6000K), utilizada como simulador de radiación solar, mientras que el ozono fue suministrado de forma continua a través de un generador de ozono (OZONIZER, ATWFS), operando a un flujo de ozono de 6,67 mg min^{-1} y una concentración de 3,7 (± 0,01) mg L^{-1}. Para comprender mejor el sistema a utilizado se puede observar la Figura 9.

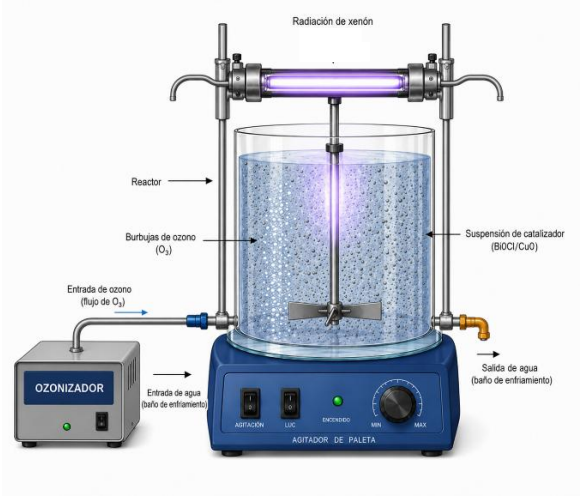


Figura 10. Esquema representativo del sistema utilizado para realizar la degradación de paracetamol a partir de una ozonización fotocatalítica con BiOCl/CuO.

Cada ensayo de ozonización fotocatalítica tuvo un tiempo de oscuridad de 5 min y 90 min de reacción ozonización fotocatalítica en los cuales se mantuvieron constantes las condiciones de operación mencionadas anteriormente, variando únicamente la cantidad de catalizador a utilizar y el pH inicial de la solución de 250 ml , la cual fue de 225 ml de agua desionizada y 25 ml de solución de paracetamol, el ajuste de pH se realizó con la ayuda de ácido clorhídrico (HCl) 0,1M de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M, según corresponda.

Posterior al montaje del sistema y al ajuste del pH, se inició la reacción de ozonización fotocatalítica. En primer lugar, se tomó una muestra de la solución inicial de paracetamol (250 ml), la cual fue depositada en un vial de 1,5 ml para su posterior análisis. El volumen restante de la solución fue transferido al reactor, donde se activó la agitación a 400 rpm y se adicionó la cantidad correspondiente de la heteroestructura.

A continuación, el sistema se mantuvo durante 5 minutos en oscuridad con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción y estabilizar la suspensión. Finalizado este período, se inició la radiación mediante una lámpara de xenón y el suministro continuo de ozono, manteniendo agitación constante con un agitador de paleta durante todo el tiempo de reacción para asegurar la homogeneidad del sistema. En este punto se comenzó la toma de muestras a distintos intervalos de tiempo (2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 y 90 minutos).

Durante el muestreo, se utilizó una jeringa de 5 ml equipada con un filtro de nylon de 0,45 µm, con el objetivo de retener el fotocatalizador y evitar interferencias en el análisis analítico de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) equipado con una columna ZORBAX Eclipse XDB-C18 (150 mm × 4,6 mm, 5 µm) y una precolumna de protección. Las muestras filtradas fueron recolectadas en viales de 1,5 ml para su posterior cuantificación.

La cuantificación del paracetamol durante los ensayos de ozonización fotocatalítica se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). Las muestras fueron recolectadas y filtradas a través de membranas de 0,22 µm y analizadas utilizando posteriormente el equipo HPLC.

La separación cromatográfica se llevó a cabo en condiciones isocráticas, utilizando una fase móvil compuesta por acetonitrilo y buffer de ácido fórmico (pH 3) en una proporción 65:35 (v/v), a un flujo constante de 0,7 $mL \cdot min^{-1}$. La temperatura de trabajo de la columna se mantuvo a 30 °C. La detección del paracetamol se realizó mediante un detector de diodos UV a una longitud de onda de 243 nm, con un volumen de inyección de 10 µl y un tiempo total de corrida de 5 minutos.

El tiempo de retención del paracetamol fue de aproximadamente 2,42 minutos, lo que permitió su identificación y cuantificación en las distintas muestras. El rango de linealidad del método se estableció entre 0,1 y 10 ppm, permitiendo la determinación de la concentración residual del contaminante durante el proceso de degradación usando la ozonización fotocatalítica.

6.2.6 Ensayos de ozonización fotocatalítica con la heteroestructura BiOCl/CuO reutilizada.

Con el objetivo de evaluar la estabilidad y capacidad de reutilización de la heteroestructura BiOCl/CuO, se realizaron ensayos consecutivos de ozonización fotocatalítica utilizando el mismo material en dos y tres ciclos de reacción. Los ensayos se llevaron a cabo manteniendo las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente para el proceso de ozonización fotocatalítica, correspondientes a las condiciones optimizadas de operación.

Para evaluar la reutilización de la heteroestructura en los ensayos de ozonización fotocatalítica, al finalizar cada ciclo de reacción, la solución contenida en el reactor fue recuperada y transferida a una botella de 1 L, protegida de la luz mediante papel aluminio, donde se dejó reposar hasta lograr la decantación del sólido. Posteriormente, se retiró cuidadosamente el líquido sobrenadante y el sólido recuperado fue transferido a una placa Petri, la cual se sometió a un proceso de secado en horno a 60 °C durante 1 h.

Una vez seco, el material fue utilizado nuevamente como catalizador en un segundo ciclo de ozonización fotocatalítica, manteniendo las mismas condiciones de operación empleadas en el ciclo inicial. El procedimiento de recuperación y secado se repitió al finalizar el segundo ciclo, permitiendo realizar un tercer ciclo consecutivo.

Finalmente, la eficiencia de degradación del paracetamol obtenida en cada ciclo fue comparada con la del primer uso del catalizador, con el objetivo de evaluar la estabilidad y conservación de su actividad fotocatalítica durante su reutilización.

7. Resultado y discusión

Con el fin de evaluar las propiedades fisicoquímicas de la heteroestructura BiOCl/CuO, obtenido por el método de co-precipitación, se presentan a continuación los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas, los cuales permiten confirmar la formación efectiva del material y analizar en profundidad sus características estructurales, morfológicas, ópticas y superficiales. Estas propiedades son fundamentales para comprender el comportamiento del material en procesos de oxidación avanzada,

particularmente en su desempeño fotocatalítico. Asimismo, se discuten los resultados asociados a la optimización del proceso de ozonización fotocatalítica, evaluando la influencia de variables operacionales clave [cantidad de catalizador y pH] sobre la eficiencia de degradación del contaminante modelo (paracetamol), lo que permite establecer las condiciones más favorables de reacción y correlacionarlas con las propiedades del catalizador sintetizado. En conjunto, estos resultados entregan una visión integral entre estructura, propiedad y eficiencia del sistema BiOCl/CuO en la degradación de CEs en fase acuosa.

7.1 Caracterización de la heteroestructura BiOCl/CuO.

7.1.1 Análisis estructural (DRX).

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) correspondientes a los materiales semiconductores individuales BiOCl y CuO, además de la heteroestructura realizada con 0,6% de CuO y 0,1 g de PVP se muestran en la Figura 11.

El análisis de estos perfiles cristalográficos es fundamental para corroborar la pureza de las fases sintetizadas y la efectiva interacción interfacial en el material compuesto catalítico empleado en los ensayos posteriores de ozonización fotocatalítica.

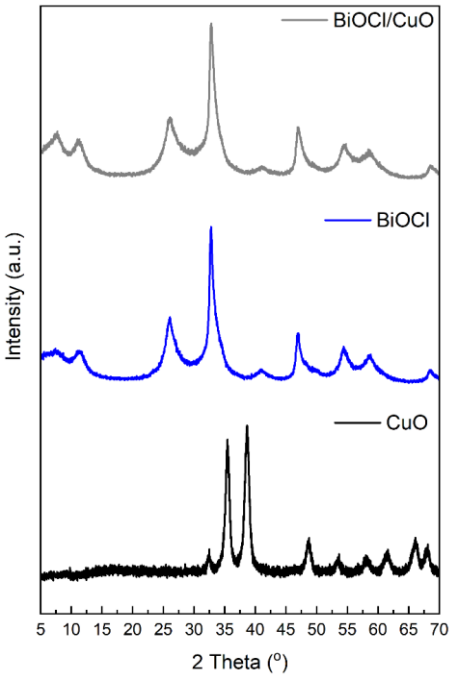


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los materiales individuales CuO y BiOCl, y de la heteroestructura BiOCl/CuO (0,6% CuO y 0,1 g PVP) utilizada en los ensayos de ozonización fotocatalítica.

El patrón de difracción del CuO muestra reflexiones características localizadas en 2θ = 32,5°, 35,5°, 38,7°, 48,7°, 53,5°, 58,3°, 61,5° y 66,2°, las cuales se asignan a los planos cristalográficos (110), (−111), (111), (−202), (020), (202), (−113) y (−311), respectivamente. Estos picos son coherentes con la fase monoclínica del CuO, correspondiente a la tarjeta JCPDS N° 80-1916, confirmando la alta pureza estructural del óxido de cobre sintetizado [25].

El difractograma de rayos X del BiOCl obtenido en presencia de PVP exhibe picos en 2θ de: 11,9°, 25,9°, 32,5°, 33,5°, 36,5°, 41,0°, 46,7°, 49,8°, 54,2° y 58,7°, correspondientes a los planos (001), (101), (110), (102), (111), (112), (200), (113), (211) y (114) de la fase tetragonal tipo matlockita del BiOCl que corresponde a la tarjeta JCPDS N° 06-0249. La ausencia de señales adicionales confirma la alta pureza cristalina del material [26].

En la heteroestructura BiOCl/CuO obtenida se observan las reflexiones combinadas de ambas fases, confirmando la formación exitosa de la heterounión BiOCl/CuO sin la aparición de fases secundarias detectables, lo que evidencia la alta pureza y estabilidad estructural del material obtenido bajo condiciones optimizadas de 0,6% de CuO y 1,0 g de PVP [27].

En la muestra BiOCl/CuO, las reflexiones de BiOCl y CuO se mantienen bien definidas, lo que sugiere una dispersión homogénea de las nanopartículas de CuO sobre el BiOCl. Esta distribución favorece la formación de una interfase p–n efectiva entre ambos semiconductores, promoviendo la separación de cargas fotoinducidas y mejorando la generación de especies reactivas durante el proceso de ozonización fotocatalítica [27].

En resumen, los resultados presentados en la Figura 10 confirman que la incorporación controlada de CuO en la matriz de BiOCl, asistida con PVP como agente estructurante, conduce a la formación de una heteroestructura estable (BiOCl/CuO) con fuerte acoplamiento interfacial y alta cristalinidad. Estas características no solo favorecen la separación eficiente de las cargas fotoinducidas, sino que además optimizan la transferencia electrónica hacia las especies oxidantes presentes en el sistema de ozonización fotocatalítica. En consecuencia, el BiOCl/CuO obtenido bajo condiciones optimizadas (0,6% de CuO y 1.0 g de PVP) exhibe un desempeño superior durante la ozonización fotocatalítica, promoviendo una activación sinérgica del ozono y una generación más eficiente de radicales reactivos

responsables de la degradación de los contaminantes orgánicos, como en este caso del paracetamol.

7.1.2 Análisis morfológico (SEM) y elemental (EDS)

La Figura 12 muestra las micrografías SEM correspondientes a los materiales individuales CuO y BiOCl, así como de la heteroestructura BiOCl/CuO sintetizada bajo condiciones optimizadas (0,6% de CuO y 0,1 g de PVP), utilizada posteriormente en los ensayos de ozonización fotocatalítica. Las imágenes evidencian diferencias significativas en la morfología superficial, grado de agregación y organización estructural de los materiales, las cuales están directamente relacionadas con la naturaleza de cada fase y con el efecto del PVP durante el proceso de coprecipitación.

Las micrografías SEM del CuO (Figura 12a) muestran una morfología granular relativamente homogénea, constituida por agregados irregulares y compactos de partículas micrométricas, característica típica de óxidos de cobre obtenidos mediante síntesis por coprecipitación alcalina [28]. Esta morfología sugiere un crecimiento cristalino controlado y una adecuada estabilidad estructural de las nanopartículas de CuO formadas. Además, la superficie rugosa observada favorece el incremento de sitios activos superficiales y la interacción con especies oxidantes durante los procesos fotocatalíticos y de activación de ozono.

Por su parte, el BiOCl (Figura 12b) exhibe una morfología irregular y porosa formada por agregados laminares parcialmente ensamblados, característica asociada a su estructura tetragonal tipo matlockita. La presencia de PVP durante la síntesis favorece una arquitectura más abierta y jerárquica, incrementando la accesibilidad a los sitios activos y facilitando la posterior dispersión de CuO en la formación de la heterounión [29].

En la heteroestructura BiOCl/CuO (Figura 11C), las micrografías SEM evidencian una integración homogénea entre ambas fases, con una superficie rugosa e irregular formada por agregados jerárquicos. La dispersión uniforme del CuO sobre la matriz de BiOCl, sin evidencias de segregación, sugiere un adecuado control interfacial durante la síntesis asistida por PVP. Esta morfología favorece la formación de una heterounión p–n efectiva, promoviendo la separación de cargas fotoinducidas y disminuyendo la recombinación electrón-hueco [30].

Adicionalmente, la arquitectura jerárquica de la heteroestructura BiOCl/CuO incrementa la exposición superficial y favorece la difusión de ozono y contaminantes hacia los sitios activos del material. Esta característica potencia la interacción sinérgica entre radiación UV-visible, ozono y heterounión semiconductor, promoviendo la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), principalmente radicales HO· y $O_2^{\bullet -}$, responsables de la degradación oxidativa del paracetamol.

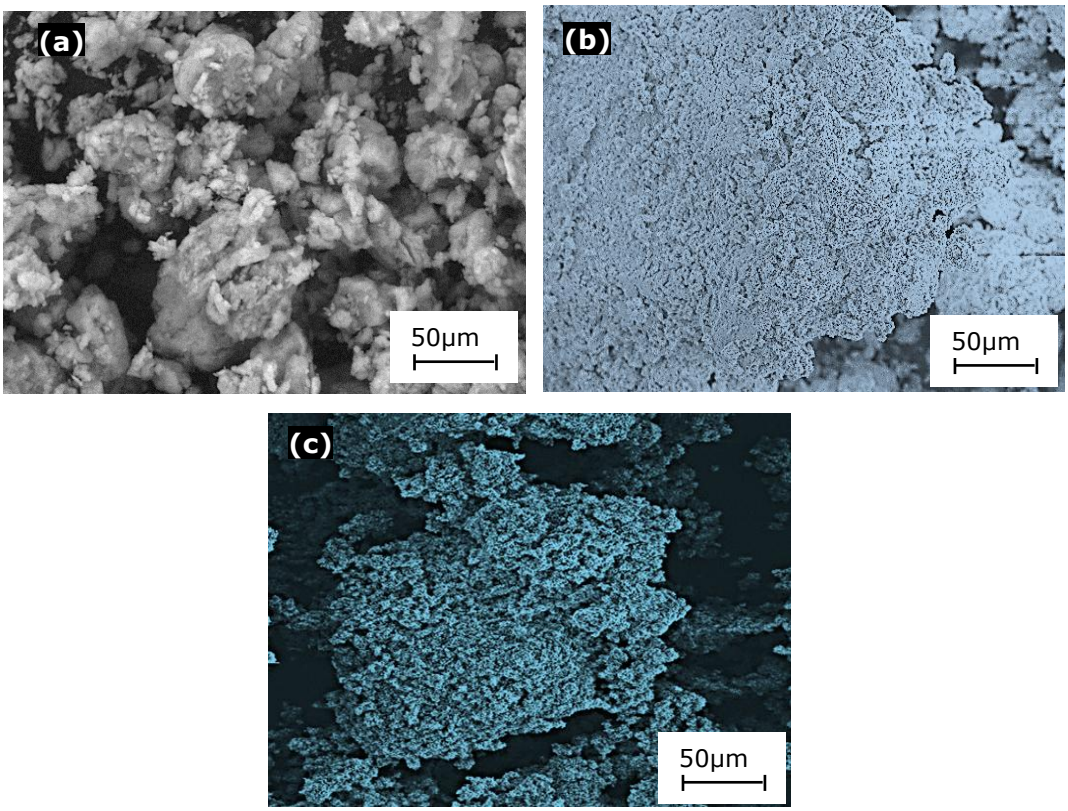


Figura 12. Imágenes SEM (a) CuO, (b) BiOCl, y (c) BiOCl/CuO-Opt.

A continuación, la Figura 13 muestra además los espectros EDS correspondientes al BiOCl y a la heteroestructura BiOCl/CuO. En el caso del BiOCl (Figura 13a), el análisis elemental confirma la presencia homogénea de Bi, O y Cl, elementos característicos de la red cristalina tetragonal del oxicloruro de bismuto. La distribución uniforme de estos elementos sugiere una adecuada estabilidad composicional y coincide con lo observado en los análisis DRX, donde no se detectaron fases secundarias ni impurezas cristalinas.

En la heteroestructura BiOCl/CuO (Figura 13b), el análisis EDS confirma la presencia de Cu junto con Bi, O y Cl, evidenciando la incorporación exitosa del CuO en la matriz de BiOCl.

La distribución homogénea del cobre sugiere una adecuada dispersión sobre la superficie del semiconductor, favoreciendo la formación de una interfaz interfacial estable entre ambas fases. Este comportamiento concuerda con las observaciones SEM y confirma la proporción de 0,6% de CuO y 0,1 g de PVP evita procesos de segregación del óxido metálico.

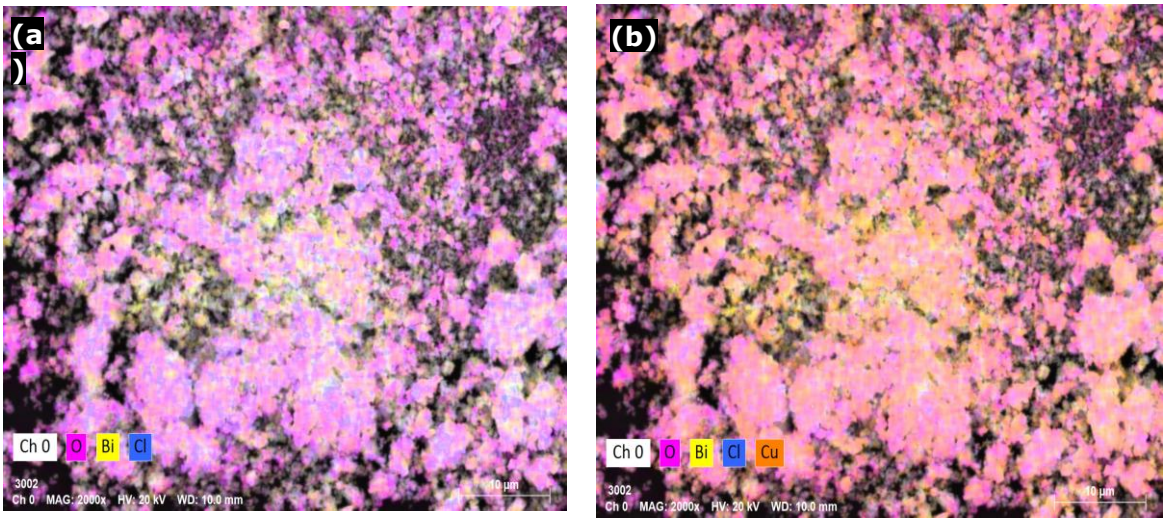


Figura 13. EDS espectro de a) BiOCl y b) BiOCl/CuO Opt

La integración homogénea entre BiOCl y CuO observada mediante SEM–EDS favorece la formación de una heterounión p–n efectiva, promoviendo la separación de cargas fotoinducidas y disminuyendo la recombinación electrónica [30]. Esta interacción interfacial mejora la activación del ozono y del oxígeno superficial adsorbido, incrementando la generación de especies reactivas durante el proceso de ozonización fotocatalítica.

En conjunto, los análisis SEM–EDS evidencian que la incorporación controlada de CuO en la matriz de BiOCl, asistida por PVP como agente estructurante, favorece la formación de una heteroestructura homogénea con morfología jerárquica rugosa y adecuada dispersión elemental de Bi, O, Cl y Cu, sin evidencias de segregación significativa. La acción estabilizante del PVP promovió un fuerte acoplamiento interfacial y una mayor conectividad electrónica entre ambas fases semiconductoras, facilitando la transferencia electrónica y la separación de cargas fotoinducidas. Estas características incrementan la disponibilidad de sitios activos y optimizan la generación de especies oxidantes reactivas, explicando el

desempeño superior observado para la heteroestructura BiOCl/CuO durante los procesos de degradación y ozonización fotocatalíticas de paracetamol.

7.1.3 Análisis elemental por TXRF

La Tabla 3 presenta los resultados de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) obtenidos para la heteroestructura BiOCl/CuO sintetizada usando (0,6% de CuO y 0,1 g de PVP). La composición elemental evidenciada por la presencia de Bi, Cl y Cu confirma la incorporación exitosa del CuO dentro de la matriz de BiOCl, en concordancia con los resultados obtenidos mediante DRX y SEM–EDS, donde se verificó la coexistencia homogénea de ambas fases sin formación de impurezas cristalinas detectables [27-30].

Tabla 3. Composición química del BiOCl/CuO obtenida mediante TXRF.

Muestra	Cl (g/kg)	Cu (g/kg)	Bi (g/kg)	PVP (g)	CuO (%)
BiOCl/CuO	4,37	1,18	290,77	0,03	0,60

El análisis TXRF muestra una composición química estable y consistente con la formación de la heteroestructura BiOCl/CuO, donde la señal de cobre confirma la adecuada incorporación del CuO en el sistema semiconductor. La proporción elemental observada sugiere una dispersión homogénea del cobre sobre la matriz de BiOCl, favorecida por el efecto estructurante del PVP durante la síntesis. Este comportamiento coincide con las observaciones SEM–EDS, en las cuales se evidenció una distribución uniforme de las fases y una morfología jerárquica con adecuada conectividad interfacial.

La integración composicional entre BiOCl y CuO tiene implicaciones directas sobre las propiedades fotocatalíticas del material, ya que la presencia controlada de Cu favorece la formación de heterouniones p–n estables y promueve una transferencia eficiente de cargas fotoinducidas. Adicionalmente, la ausencia de señales asociadas a impurezas metálicas evidencia una elevada pureza química del sistema, condición importante para minimizar centros de recombinación y mejorar la activación de especies oxidantes durante la ozonización fotocatalítica [30,31].

La concordancia entre los resultados de TXRF, DRX y SEM–EDS confirma que la síntesis asistida por PVP permite obtener una heteroestructura BiOCl/CuO químicamente homogénea

y estructuralmente estable. Esta adecuada integración interfacial favorece la separación de portadores de carga y contribuye al incremento en la generación de especies reactivas de oxígeno, responsables del mejor desempeño observado durante la degradación y ozonización fotocatalíticas del paracetamol.

7.1.4 Propiedades texturales de los materiales

La Tabla 4 presenta las propiedades texturales de los materiales CuO, BiOCl y la heteroestructura BiOCl/CuO. Los resultados evidencian cambios significativos en el área superficial, diámetro promedio de poro y volumen total de poro después de la incorporación del CuO en la matriz de BiOCl, indicando una modificación estructural asociada a la formación de la heterounión.

El BiOCl presenta características típicas de un material mesoporoso, con un área superficial de 16 m^2/g, diámetro de poro de 4,3 nm y volumen de poro de 0,81 cm^3/g. Esta textura se relaciona con los agregados irregulares y porosos observados mediante SEM, donde el PVP favorece una arquitectura más abierta y accesible. La distribución mesoporosa facilita la difusión de contaminantes y especies oxidantes hacia los sitios activos del semiconductor [32,33].

Por su parte, el CuO exhibe una superficie específica considerablemente mayor (56 m^2/g) y un diámetro promedio de poro de 3,3 nm, asociado a un menor tamaño de partícula y a una textura más compacta. Sin embargo, su bajo volumen de poro (0,061 cm^3/g) sugiere una limitada capacidad de transporte de masa, lo que podría restringir la difusión de reactivos durante procesos fotocatalíticos heterogéneos.

La heteroestructura presenta un incremento del área superficial hasta 31 m^2/g, equivalente a un aumento cercano al 94% respecto al BiOCl puro, evidenciando una reorganización textural asociada a la incorporación del CuO en la matriz de BiOCl. Esta modificación favorece la formación de interfaces interparticulares y una mayor exposición superficial, en concordancia con los resultados SEM–EDS y TXRF. Adicionalmente, sus características mesoporosas facilitan la adsorción de contaminantes y el transporte de especies reactivas durante la ozonización fotocatalítica, mejorando la transferencia de carga y disminuyendo la recombinación electrónica.

Tabla 4. Propiedades texturales y ópticas de los materiales CuO, BiOCl y BiOCl/CuO.

Material	Área superficial BET (m^2/g)	Diámetro promedio de poro BJH (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)*	Eg (eV) **
BiOCl	16	4,30	0,81	3,16 ± 0,02
CuO	56	3,30	0,06	2,01 ± 0,03
BiOCl/CuO	31	3,25	0,06	3,12 ± 0,03

* Obtenido por adsorción–desorción de N_2 a 77 K (BET–BJH); ** obtenido por UV–Vis DRS.

En conjunto, los resultados texturales confirman que la incorporación de CuO modifica significativamente la estructura superficial del BiOCl, promoviendo una arquitectura más accesible y con mayor conectividad interfacial. Esta reorganización favorece la adsorción y difusión de especies reactivas, mejora el transporte de carga y contribuye al desempeño superior de la heteroestructura BiOCl/CuO durante el proceso de ozonización fotocatalítica del paracetamol.

7.1.5 Análisis de reflectancia difusa (DRS)

La Figura 14 muestra las curvas de Tauc obtenidas a partir de los espectros de reflectancia difusa transformados mediante la función de Kubelka–Munk para los materiales BiOCl/PVP y la heteroestructura BiOCl/CuO. La energía de banda prohibida (Eg) se estimó mediante la extrapolación lineal de la región de absorción, obteniéndose valores de 3,16 eV para el BiOCl/PVP y 3,12 eV para la heteroestructura BiOCl/CuO.

La disminución observada del band gap es moderada y probablemente no constituye por sí sola la principal causa de la mejora fotocatalítica observada.

La energía de banda prohibida se determinó mediante el método de Tauc empleando la función de Kubelka–Munk para una transición indirecta permitida, de acuerdo con la ecuación (1):

$$(F(R)h\nu)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - Eg) \qquad (1)$$

Donde F(R) representa la función de Kubelka–Munk, h es la constante de Planck, ν la frecuencia de la radiación incidente, A una constante relacionada con la probabilidad de transición electrónica y Eg la energía de banda prohibida del semiconductor.

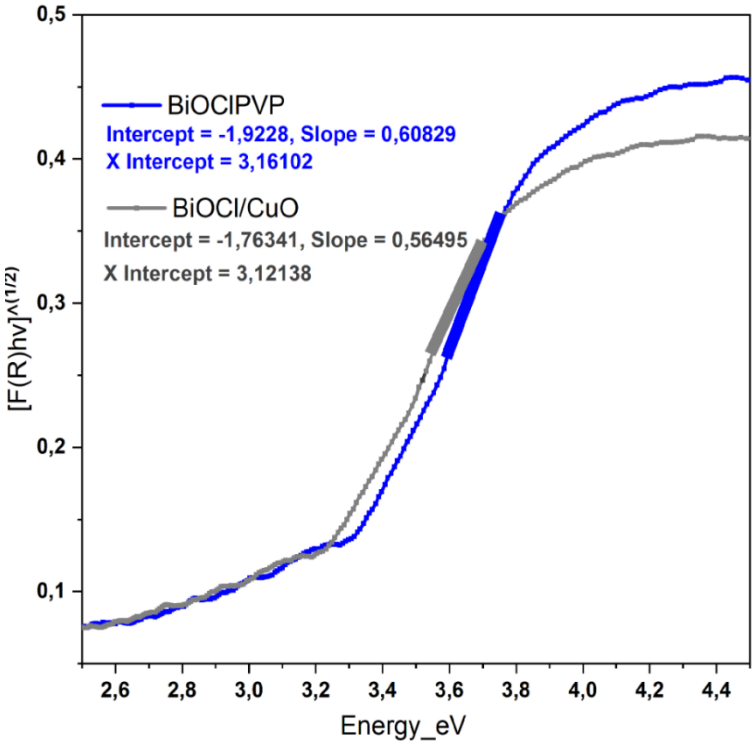


Figura 14. Espectros de reflectancia difusa (DRS) y determinación del band gap mediante el método de Kubelka–Munk.

Con el fin de analizar el comportamiento electrónico de los materiales y proponer el mecanismo de transferencia de carga en la heteroestructura BiOCl/CuO, se calcularon las posiciones de las bandas de valencia (E_{VB}) y conducción (E_{CB}) utilizando las ecuaciones empíricas (2) y (3):

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

Donde X representa la electronegatividad absoluta del semiconductor y E^e corresponde a la energía del electrón libre respecto al electrodo normal de hidrógeno (~4,5 eV). Los valores calculados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de energía de bandas de valencia (EVB) y conducción (ECB) para BiOCl, CuO y BiOCl/CuO.

Semiconductor	**Eg (eV)**	**EVB (eV)**	**ECB (eV)**
BiOCl/PVP	3,16	3,44	0,28
CuO	2,01	2,33	0,32
BiOCl/CuO	3,12	3,42	0,30

Los resultados obtenidos mediante DRS muestran que la incorporación del CuO produce una ligera disminución de la energía de banda prohibida del BiOCl, pasando de 3,16 a 3,12 eV, lo que evidencia una modificación de la estructura electrónica asociada a la interacción entre ambas fases semiconductoras [36-37-38]. Aunque la variación del band gap es moderada, confirma que la formación de la heteroestructura genera un acoplamiento electrónico interfacial capaz de alterar las propiedades ópticas del material. Las posiciones de las bandas de valencia y conducción estimadas mediante el método de electronegatividad constituyen una aproximación teórica al comportamiento electrónico y deben interpretarse considerando que fenómenos como la igualación de los niveles de Fermi y la curvatura de bandas en la interfaz pueden modificar la distribución real de los portadores de carga [30-35].

La ligera variación del Eg en la heteroestructura BiOCl/CuO respecto al BiOCl/PVP evidencia una modificación de la estructura electrónica asociada a la interacción interfacial entre ambas fases semiconductoras. La incorporación homogénea del CuO, previamente confirmada mediante SEM–EDS y TXRF, favorece una redistribución electrónica y un acoplamiento interfacial más eficiente, contribuyendo a una mejor separación de portadores foto inducido [30-35]. En conjunto, estos resultados indican que la incorporación del CuO favorece la separación y migración de los portadores foto inducidos, disminuyendo la recombinación electrón–hueco y promoviendo una transferencia de carga más eficiente [30-35].

La mejora observada en la actividad fotocatalítica no puede atribuirse únicamente a la ligera reducción del band gap, sino principalmente al efecto sinérgico generado por la interfaz

semiconductor–semiconductor y la activación simultánea del ozono. La separación más eficiente de los portadores de carga incrementa la disponibilidad de electrones y huecos para participar en la formación de especies reactivas de oxígeno, especialmente radicales hidroxilos (•HO) y superóxido ($O_2•^-$), responsables de la rápida degradación del paracetamol. Este comportamiento concuerda con los resultados cinéticos, que evidenciaron la mayor constante de velocidad para la heteroestructura BiOCl/CuO, confirmando que la adecuada ingeniería de la interfaz constituye el principal factor responsable del desempeño superior del material durante la ozonización fotocatalítica [30-31].

7.1.6 Análisis XPS de la heteroestructura BiOCl/CuAnálisis XPS de la heteroestructura BiOCl/CuO

La Figura 15 presenta los espectros de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) correspondientes a las muestras BiOCl/CuO-L y BiOCl/CuO-Opt. Los espectros generales (survey, Figura 8a) muestran las señales características de Bi, Cl, Cu y O, confirmando la presencia simultánea de los componentes de BiOCl y CuO en ambas muestras. No se identifican señales asociadas a elementos extraños a la composición esperada, lo que indica una superficie químicamente consistente con las fases determinadas previamente mediante DRX. En conjunto, estos resultados respaldan la incorporación del CuO en la matriz de BiOCl y la formación de una interfaz semiconductor–semiconductor entre ambas fases [31].

El espectro de alta resolución Bi 4f (Figura 14b) muestran el doblete característico de Bi^{3+} en la heteroestructura BiOCl/CuO-Opt, con señales correspondientes a Bi $4f_{7/2}$ y Bi $4f_{5/2}$ localizadas aproximadamente en 159,1 y 164,6 eV, respectivamente. La separación energética entre ambas contribuciones es consistente con el estado de oxidación Bi^{3+} característico de la estructura de BiOCl. La presencia de estas señales, sin componentes adicionales atribuibles a otros estados de oxidación, indica que la incorporación de CuO no modifica sustancialmente el estado químico del bismuto. Estos resultados confirman la preservación de la estructura química del BiOCl después de la formación de la heteroestructura BiOCl/CuO-Opt [24-39].

El espectro de alta resolución de Cl 2p de la heteroestructura BiOCl/CuO (Figura 14c) presenta el doblete característico del Cl^- estructural presente en la red cristalina de BiOCl. Las señales correspondientes a Cl $2p_{3/2}$ y Cl $2p_{1/2}$ se localizan aproximadamente en 198,0 y

199,9 eV, respectivamente, valores consistentes con el estado químico del cloro en la estructura de BiOCl [40-41]. La presencia del doblete sin componentes adicionales atribuibles a otras especies de cloro indica que el cloro permanece principalmente como Cl^- estructural después de la incorporación de CuO. Estos resultados evidencian la conservación del entorno químico del cloro y, en consecuencia, de la estructura química del BiOCl durante la formación de la heteroestructura [42-43].

El espectro de alta resolución de O 1s de la heteroestructura BiOCl/CuO (Figura 14d) fue deconvolucionado en dos contribuciones principales, asociadas a diferentes estados químicos del oxígeno presentes en la superficie del material. La primera, localizada aproximadamente entre 529–530 eV, se atribuye al oxígeno de red asociado con los enlaces Bi–O y Cu–O, mientras que la segunda, situada entre 531–532 eV, corresponde a especies de oxígeno superficial adsorbido y grupos hidroxilo (–OH/H_2O) asociados con sitios superficiales y defectos estructurales [24-32]. La presencia de ambas contribuciones evidencia la coexistencia de oxígeno estructural y especies superficiales en la heteroestructura BiOCl/CuO. La contribución de las especies superficiales sugiere la existencia de sitios activos en la superficie del material, los cuales pueden participar en los procesos de adsorción y transferencia de carga durante la reacción fotocatalítica [33-44].

Por su parte, el espectro de alta resolución de Cu 2p de la heteroestructura BiOCl/CuO (Figura 15e) muestra las señales características de Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$, localizadas aproximadamente en 933,5 y 953,2 eV, respectivamente, acompañadas de señales satélite características de Cu^{2+} [45-46]. La presencia de estas señales confirma la incorporación de Cu en la estructura superficial en forma de Cu^{2+}, consistente con la presencia de la fase CuO. Las posiciones de las señales y la presencia de los satélites son características del entorno químico de Cu^{2+} en CuO. En conjunto con las señales observadas para Bi 4f, Cl 2p y O 1s, estos resultados respaldan la coexistencia de las fases BiOCl y CuO y son consistentes con la interacción interfacial entre ambos semiconductores [45-46-47].

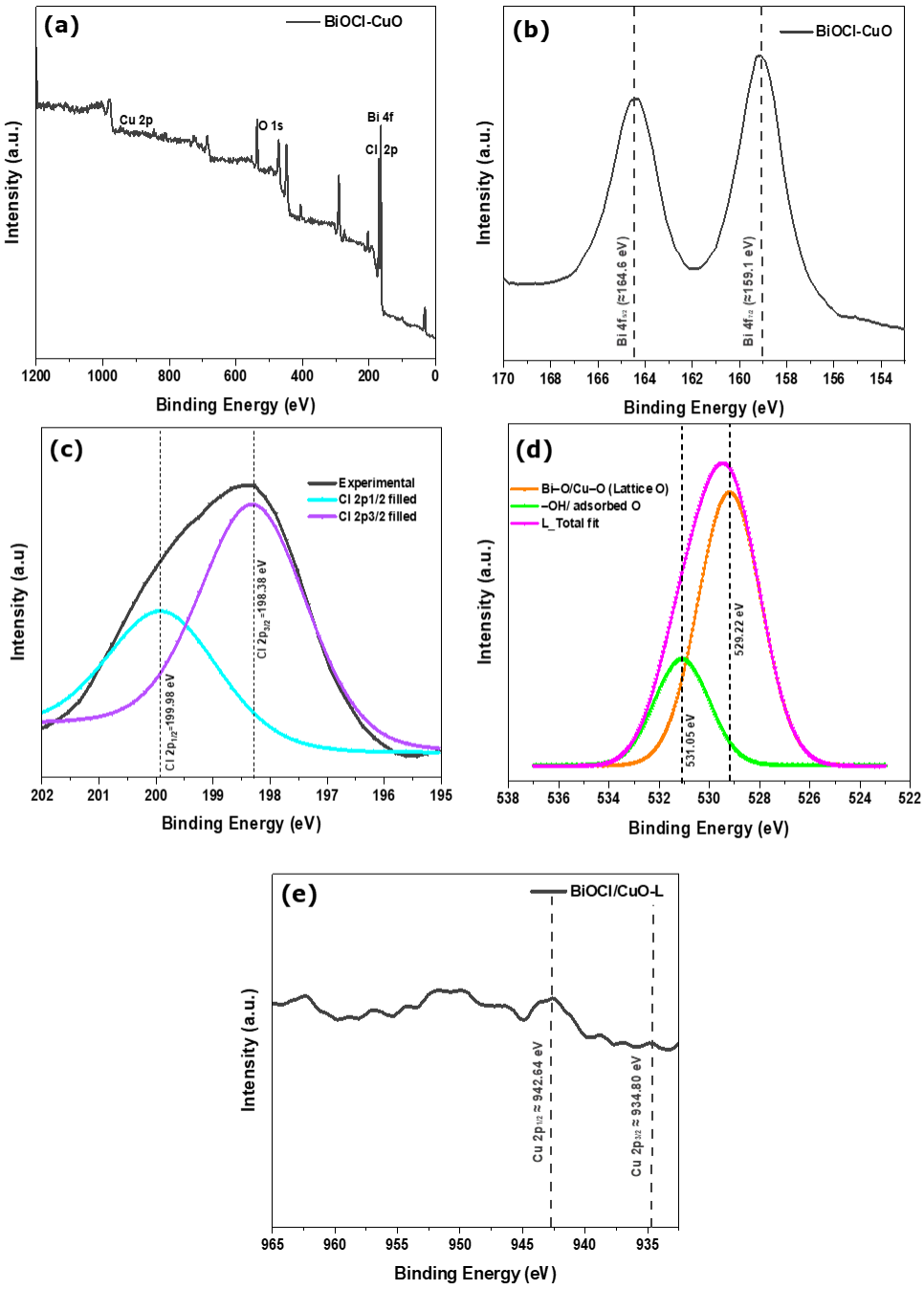


Figura 15. Espectros XPS de alta resolución de los elementos presentes en la heterounión BiOCl/CuO: **(a)** Espectro general (survey), **(b)** Bi 4f, **(c)** Cl 2p (BiOCl/CuO), **(d)** O 1s (BiOCl/CuO) y **(e)** Cu.

En conjunto, los resultados XPS evidencian la coexistencia estable de Bi^{3+}, Cu^{2+} y Cl^{-}, junto con una redistribución controlada de especies de oxígeno en la heterounión optimizada. Este

acoplamiento electrónico entre BiOCl y CuO facilita la separación de portadores fotoinducidos y la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), lo que explica la mayor eficiencia fotocatalítica del material BiOCl/CuO-Opt frente a las demás formulaciones [24-45-46-47].

El análisis de los espectros XPS O 1s (Tabla 6) evidencia variaciones significativas en la química superficial del oxígeno de la muestra BiOCl/CuO-Opt. Presentando dos contribuciones principales: una a 529–530 eV, atribuida al oxígeno de red (O^{2-}) de los enlaces Bi–O y Cu–O, y otra a 531–532 eV, correspondiente al oxígeno superficial y grupos hidroxilo (–OH) adsorbidos en vacancias o defectos estructurales. En BiOCl/CuO-Opt se observa un leve desplazamiento hacia mayores energías y una proporción más alta de especies superficiales, indicativa de una mayor densidad de oxígeno reactivo y defectos activos. Esta redistribución facilita la adsorción y activación de moléculas, promoviendo la generación de especies reactivas (•HO, $O_2^{\bullet-}$) y una transferencia de carga más eficiente en la interfaz BiOCl/CuO, lo que explica el superior desempeño fotocatalítico del material optimizado.

Tabla 6. Desconvolución de los espectros XPS O 1s para las heterouniones BiOCl/CuO-L y BiOCl/CuO-Opt.

Muestra	**Pico (eV)**	**Asignación**	**Pico (eV)**	**Asignación**
BiOCl/CuO	529–530	Oxígeno de red asociado a Bi–O/Cu–O	531–532	Especies de oxígeno adsorbido y grupos –OH/H_2O asociados con sitios superficiales/interfaciales.

Finalmente, en cuanto a la estabilidad del sistema fotocatalítico, este estudio se centró en el diseño y síntesis optimizada de la heterounión BiOCl/CuO, priorizando la correlación entre la carga de CuO, las propiedades interfaciales y la eficiencia fotocatalítica. El propósito principal fue establecer las condiciones experimentales que maximizan la formación de heterouniones p–n eficientes y la separación de portadores de carga. No obstante, se reconoce que la estabilidad a largo plazo constituye un parámetro crítico para la aplicación práctica del material. En este sentido, estudios futuros incorporarán pruebas de reutilización y envejecimiento acelerado para evaluar posibles procesos de lixiviación del CuO, desactivación superficial o variaciones estructurales inducidas por la operación prolongada.

Tales análisis requerirán la determinación previa de las condiciones óptimas de pH y carga catalítica, factores decisivos para garantizar la robustez interfacial y la estabilidad estructural de la heteroestructura.

7.1.7 Análisis FTIR y correlación estructural

La Figura 16 muestra los espectros FTIR de los materiales CuO, BiOCl y BiOCl/CuO registrados en el intervalo de 4000–400 cm^{-1}. Los espectros permiten identificar las principales vibraciones asociadas a cada fase semiconductor y evaluar la interacción estructural generada tras la formación de la heteroestructura. En todos los materiales se observan bandas amplias alrededor de 3400 cm^{-1} y señales cercanas a 1630 cm^{-1}, atribuidas al estiramiento y flexión de grupos O–H provenientes de agua adsorbida y grupos hidroxilo superficiales [88-49]. Estas especies superficiales desempeñan un papel importante durante la ozonización fotocatalítica, debido a que participan en la activación del ozono y en la generación de radicales hidroxilos (HO·), responsables de los procesos de oxidación avanzada.

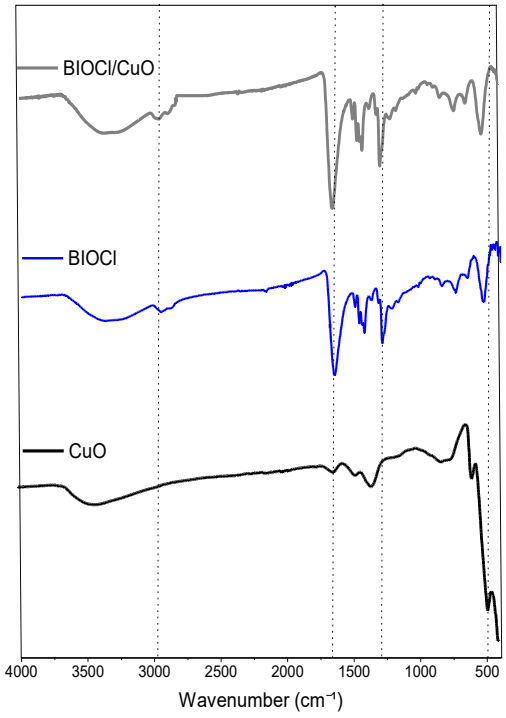


Figura 16. Espectros FTIR obtenidos para los materiales BiOCl/PVP y BiOCl/CuO.

En el espectro del BiOCl se identifican señales características en la región de 1000–1400 cm^{-1}, asociadas a las vibraciones del enlace Bi–Cl propios de la estructura tetragonal tipo

matlockita [48-49]. Asimismo, se observan bandas débiles cercanas a 2920 cm^{-1} y 1280 cm^{-1} correspondientes a vibraciones C–H y C–N/C–O provenientes de residuos superficiales del PVP empleado durante la síntesis [50- 51]. La presencia moderada de estas señales confirma que el PVP actuó como agente estructurante y estabilizante durante la nucleación y crecimiento del BiOCl, favoreciendo la formación de agregados homogéneos y una textura superficial más abierta, en concordancia con los resultados SEM–EDS.

El espectro FTIR del CuO presenta bandas intensas en la región de baja frecuencia, principalmente entre 520–630 cm^{-1}, atribuidas a las vibraciones Cu–O características del CuO monoclínico [39-52-53]. Estas señales confirman la formación adecuada de la fase óxido de cobre y son coherentes con los resultados estructurales obtenidos mediante DRX y XPS. En comparación con el BiOCl, el CuO exhibe una menor contribución de bandas asociadas a especies superficiales u orgánicas, indicando una composición predominantemente inorgánica.

Tras la incorporación del CuO, el espectro de la heteroestructura BiOCl/CuO presenta simultáneamente las bandas características Bi–Cl y Cu–O, confirmando la coexistencia estructural de ambas fases semiconductoras sin evidencias de fases secundarias detectables. Además, se observa una intensificación de las señales entre 520–630 cm^{-1} y una disminución relativa de las bandas asociadas al PVP, indicando una integración más eficiente del CuO sobre la matriz de BiOCl y una consolidación estructural de la heterounión. Simultáneamente, se evidencian ligeros desplazamientos en algunas bandas superficiales, sugiriendo una interacción química entre el CuO y la matriz de BiOCl, favorecida por la acción dispersante del PVP.

La coexistencia de las vibraciones Bi–Cl y Cu–O evidencia que la incorporación del CuO no altera significativamente la estructura cristalina del BiOCl, sino que promueve la formación de un interfaz semiconductor–semiconductor estable. Estos resultados son consistentes con los análisis DRX y XPS, donde se confirmó la coexistencia de Bi^{3+} y Cu^{2+} y una adecuada interacción electrónica entre ambas fases [24 -30-54]. Asimismo, la disminución de las señales asociadas al PVP en la heteroestructura indica una reorganización superficial más compacta y homogénea, coherente con la morfología irregular y rugosa observada mediante SEM y con la mejora en la transferencia de carga interfacial evidenciada por DRS.

En conjunto, los resultados FTIR confirman que el PVP desempeña un papel fundamental en la integración estructural del CuO sobre la matriz de BiOCl, promoviendo una dispersión homogénea y una adecuada conectividad interfacial. Esta sinergia entre composición química, estructura superficial y acoplamiento electrónico favorece la separación de portadores de carga, disminuye la recombinación electrón–hueco y contribuye a incrementar la generación de especies reactivas de oxígeno durante la ozonización fotocatalítica del paracetamol [50].

Finalmente, los resultados de la caracterización obtenidos mediante DRX, SEM–EDS, TXRF, BET–BJH, DRS, XPS y FTIR confirman la formación exitosa de la heteroestructura BiOCl/CuO, evidenciando una adecuada integración entre ambas fases semiconductoras, alta pureza cristalina, una distribución homogénea del CuO sobre la matriz de BiOCl y propiedades texturales, ópticas y químicas favorables para su aplicación fotocatalítica.

La formación de una heterounión estable, junto con la modificación de la estructura electrónica y el incremento en la accesibilidad a los sitios activos, favorece la separación de los pares electrón-hueco y la generación de especies reactivas de oxígeno. Estas características sustentan el potencial de la heteroestructura BiOCl/CuO para su aplicación en procesos de ozonización fotocatalítica y constituyen la base para evaluar su desempeño en la degradación de paracetamol, cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

7.2 Optimización de la ozonización fotocatalítica con BiOCl/CuO.

Una vez completada la caracterización fisicoquímica de la heteroestructura BiOCl/CuO, se procedió a evaluar su desempeño catalítico en la degradación de paracetamol mediante la aplicación y comparación de tres Procesos de Oxidación Avanzada (POA): ozonización convencional, fotocatálisis heterogénea y el sistema acoplado de ozonización fotocatalítica.

Con el propósito de establecer una línea base de comparación, en primera instancia se analizó la cinética de degradación mediante ozonización convencional en ausencia de material fotocatalítico, evaluando la capacidad de oxidación del ozono disuelto. A continuación, se examinó el proceso de fotocatálisis heterogénea asistida por la heteroestructura BiOCl/CuO y radiación, prescindiendo del flujo de ozono para determinar la actividad fotocatalítica propia del semiconductor.

Posteriormente, se investigó el efecto sinérgico del sistema acoplado de ozonización fotocatalítica. Para maximizar la eficiencia del proceso, las condiciones operativas se optimizaron mediante la metodología de superficie de respuesta utilizando un Diseño Central Compuesto (CCD). En esta etapa se evaluó la influencia del pH de la solución y la dosis del fotocatalizador BiOCl/CuO sobre el porcentaje de remoción del contaminante a diferentes tiempos de reacción. Finalmente, se presenta el análisis de varianza (ANOVA) para la validación estadística del modelo cuadrático obtenido, junto con las superficies de respuesta tridimensionales que permiten identificar las condiciones operativas óptimas dentro del dominio experimental investigado.

7.2.1 Análisis cinético.

Con el fin de describir cuantitativamente la velocidad de degradación del paracetamol durante los procesos, se realizó un análisis cinético considerando un modelo de pseudo-primer orden, ampliamente utilizado para describir procesos de oxidación avanzada cuando la concentración del agente oxidante permanece aproximadamente constante durante la reacción. Bajo estas condiciones, la velocidad de degradación puede expresarse mediante la ecuación N° 3.

$$\ln\left(\frac{C_{ao}}{C_A}\right) = k_1 t \tag{3}$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de Pseudo-primer orden en min^{-1}, C_{AO} es la concentración de paracetamol inicial. C_A es la concentración de paracetamol en un tiempo determinado y t es el tiempo en minutos.

A partir de la ecuación N°3 se reordena obteniendo la ecuación N° 4.

$$C_A = C_{AO} \cdot e^{-k_1 t} \tag{4}$$

7.2.1 Ozonización convencional

Con el objetivo de establecer una línea base para evaluar el efecto de la heteroestructura BiOCl/CuO, se estudió inicialmente la degradación de paracetamol mediante ozonización convencional, manteniendo constantes las condiciones experimentales de operación (flujo de ozono de 6,67 mg min^{-1} y solución de 10 ppm de paracetamol. La Figura 17 presenta la

degradación del paracetamol durante la ozonización convencional en función del tiempo de reacción.

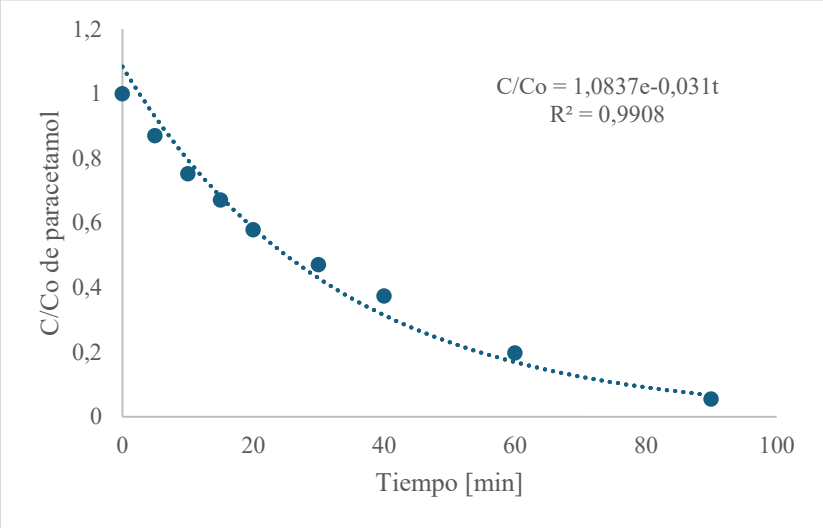


Figura 17. Ajuste cinético de pseudo-primer orden para la degradación del paracetamol mediante ozonización.

El ajuste exponencial de los datos experimentales permitió describir la degradación del paracetamol mediante un modelo de pseudo-primer orden, obteniéndose una constante cinética de k = 0,031 min^{-1} y un coeficiente de determinación de (R^2 = 0,9908). El cercano valor de R a 1, evidencia un excelente ajuste del modelo a los datos experimentales, indicando que la degradación del paracetamol durante la ozonización convencional puede describirse adecuadamente mediante un comportamiento cinético de pseudo-primer orden.

Estos resultados confirman la capacidad oxidante del ozono y establecen una referencia cinética para comparar posteriormente el efecto de la heteroestructura BiOCl/CuO sobre la velocidad de degradación en el proceso de ozonización fotocatalítica. Se puede evidenciar que la concentración del paracetamol a los 40 min es de $C/C_0 \approx 0,4$, es decir se ha degradado aproximadamente el 60% del paracetamol inicial y que en el tiempo 90 minutos se tiene una degradación cercana 100%.

7.2.2 Fotocatálisis con la heteroestructura BiOCl/CuO.

Para continuar con los diferentes métodos de degradación, se realizaron ensayos de degradación de paracetamol utilizando únicamente el fotocatalizador bajo radiación, sin la

incorporación de ozono. La concentración de paracetamol fue monitoreada a lo largo del tiempo mediante HPLC, permitiendo determinar la evolución de la degradación durante el experimento. La Figura 18 presenta el perfil de degradación obtenido, expresado como concentración relativa (C/C_0) en función del tiempo. Estos resultados permiten evaluar el desempeño del BiOCl/CuO y establecer una línea base para posteriormente comparar su comportamiento con el proceso de ozonización fotocatalítica.

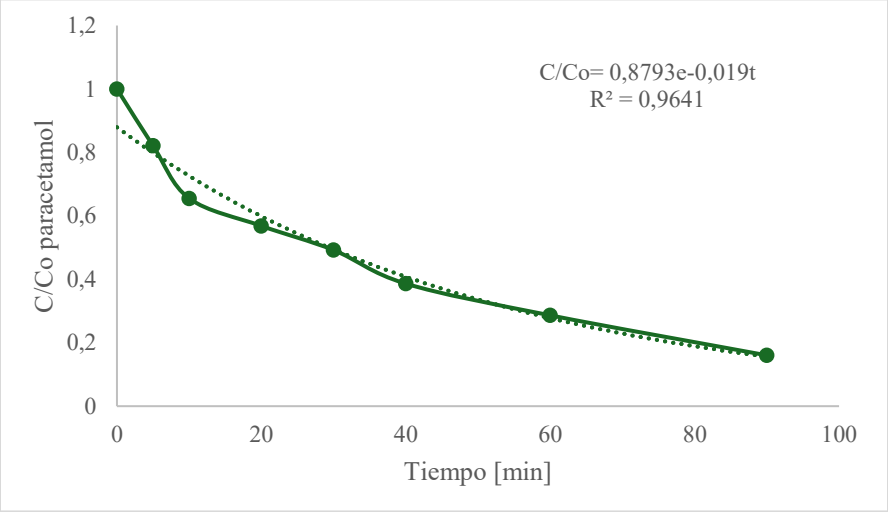


Figura 18. Ajuste cinético de pseudo-primer orden para la degradación del paracetamol mediante fotocatálisis.

El ajuste exponencial de los datos experimentales permitió describir la degradación del paracetamol mediante un modelo de pseudo-primer orden, obteniéndose una constante cinética de k = 0,019 min^{-1} y un coeficiente de determinación de (R^2 = 0,9641). El cercano valor de R a 1, evidencia un ajuste del modelo a los datos experimentales, indicando que la degradación del paracetamol durante la fotocatálisis con la heteroestructura BiOCl/CuO puede describirse adecuadamente mediante un comportamiento cinético de pseudo-primer orden.

Se puede evidenciar que la concentración del paracetamol a los 40 min es de $C/C_0 \approx 0{,}35$, es decir se ha degradado aproximadamente el 60% del paracetamol inicial y que en el tiempo 90 minutos se tiene una degradación cercana 80%.

Estos resultados confirman la capacidad degradativa de la fotocatálisis de la heteroestructura y establecen una referencia cinética para comparar posteriormente el efecto de la

heteroestructura BiOCl/CuO sobre la velocidad de degradación en el proceso de ozonización fotocatalítica.

7.2.3 Optimización de la ozonización fotocatalítica

Con el fin de evaluar la influencia del pH y de la concentración de la heteroestructura BiOCl/CuO sobre la eficiencia del proceso de ozonización fotocatalítica, se implementó un Diseño Central Compuesto (CCD) mediante la metodología de superficie de respuesta. La Tabla 7 presenta la matriz experimental del diseño, junto con los porcentajes de degradación del paracetamol obtenidos para cada una de las condiciones evaluadas a los 2 y 60 minutos de reacción. Si bien se realizó el seguimiento de la degradación durante todo el ensayo. La respuesta a los 2 minutos fue seleccionada debido a que representa la etapa de máxima sensibilidad frente a cambios en las variables operacionales, permitiendo detectar diferencias cinéticas que no son evidentes a tiempos superiores. Esto permitió evaluar con mayor sensibilidad el efecto del pH y de la concentración del catalizador sobre la velocidad inicial de degradación del paracetamol y determinar las condiciones optimizadas de operación del proceso en los rangos de estudio.

Tabla 7. Porcentajes de degradación del paracetamol según la dosis de heteroestructura y el pH inicial.

N° exp.	pH	ppm BiOCl/CuO	% 2min	% 60 min
1	4	600	7,3	92,4
2	8	600	9,5	96,3
3	4	1800	10,3	92,7
4	8	1800	10,6	95,3
5	3	1200	9,5	94,1
6	9	1200	10,6	94,3
7	6	350	8,2	96,4
8	6	2000	12,1	90,8
9	6	1200	11,6	90,7
10	6	1200	12,6	87,3
11	6	1200	13,8	90,8

Se observa en la Tabla 7 que el porcentaje de degradación a los 2 minutos varió entre 7,3 % y 13,8 %, evidenciando que las condiciones de operación ejercen una influencia significativa sobre la respuesta del sistema. En general, las mayores eficiencias de degradación a los 2 minutos se obtuvieron en condiciones cercanas a pH 6 y con una concentración de 1200 ppm de BiOCl/CuO, mientras que valores de pH más ácidos o alcalinos y concentraciones alejadas del valor optimizado produjeron menores porcentajes de degradación. Esta variabilidad experimental justifica la aplicación de la metodología de superficie de respuesta para identificar la combinación de variables que maximiza el desempeño del proceso.

Con el fin de evaluar la significancia estadística del modelo ajustado y verificar su capacidad para describir la respuesta experimental, se realizó un análisis de varianza (ANOVA), con un 95% de confianza. En estos análisis se presentan los valores de las pruebas de significancia, según la distribución de Fisher (F) y el contraste de probabilidad (P), cuyos resultados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la ozonización fotocatalítica usando BiOCl/CuO.

K min^{-1}	Grados de Libertad	Estadístico-P	Estadístico-F
Total corregido	10		
Regresión	5	0,015	9,037
Residuales	5		
Falta de ajuste	3	0,798	0,350
Error puro	2		

La Tabla 8 muestra que el modelo de regresión presentó un valor de p = 0,015, inferior al nivel de significancia establecido (α = 0,05), indicando que el modelo es estadísticamente significativo. Asimismo, el valor del estadístico F = 9,037 evidencia que la variabilidad explicada por el modelo es considerablemente mayor que la asociada al error experimental,

confirmando que las variables evaluadas ejercen una influencia significativa sobre la degradación del paracetamol.

En cuanto a la prueba de falta de ajuste, se obtuvo un valor de $p = 0,798$, superior a 0,05, junto con un estadístico $F = 0,350$, lo que indica que la falta de ajuste no es significativa. Esto demuestra que las diferencias entre los valores experimentales y los predichos pueden atribuirse al error experimental y no a una deficiencia del modelo matemático.

Adicionalmente, la calidad del modelo fue evaluada mediante los parámetros estadísticos proporcionados por el software MODDE 13 Pro. El modelo presentó un coeficiente de determinación R^2 de 0,90, indicando que aproximadamente el 90 % de la variabilidad observada en la degradación del paracetamol es explicada por el modelo ajustado, lo que evidencia un adecuado ajuste a los datos experimentales. Asimismo, se obtuvo un valor de Q^2 de 0,60, indicando una buena capacidad predictiva del modelo para estimar la respuesta dentro del dominio experimental estudiado.

En conjunto, estos resultados confirman que el modelo cuadrático describe adecuadamente el comportamiento del sistema dentro del dominio experimental estudiado, permitiendo analizar la influencia de las variables de operación y predecir las condiciones optimizadas de la ozonización fotocatalítica en los rangos de estudio.

Una vez comprobada la significancia estadística y la capacidad predictiva del modelo, se empleó la metodología de superficie de respuesta para evaluar el efecto simultáneo del pH y de la concentración de la heteroestructura BiOCl/CuO sobre la degradación del paracetamol. La Figura 18 muestra la superficie de respuesta obtenida a partir del modelo cuadrático ajustado, permitiendo visualizar la interacción entre ambas variables e identificar la región experimental donde se maximiza la degradación del contaminante paracetamol.

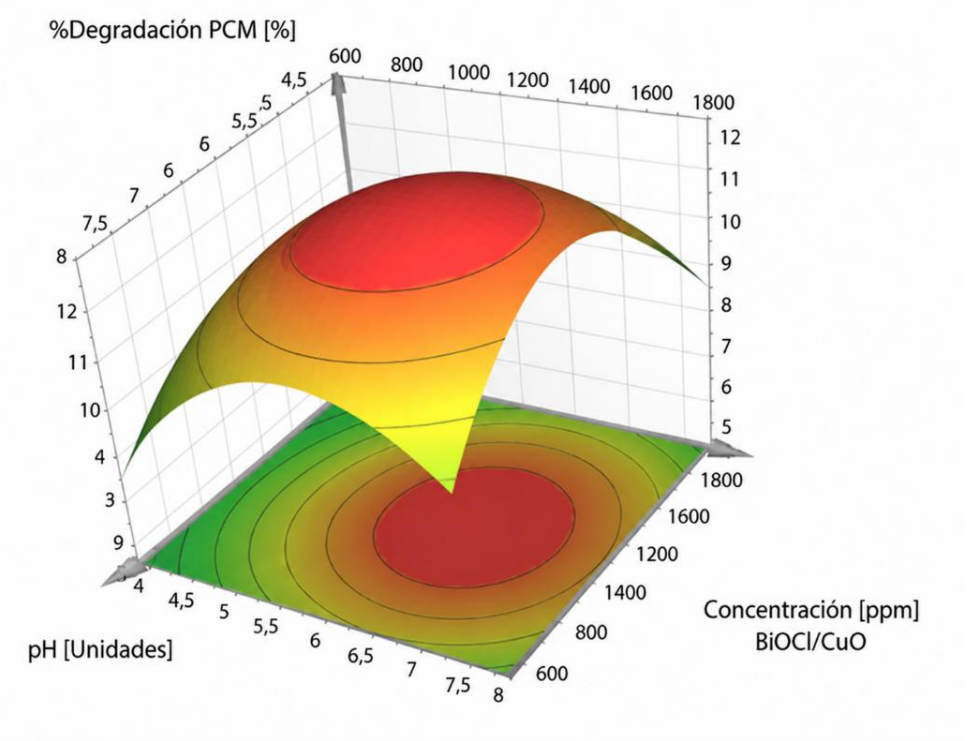


Figura 19. Superficie de respuesta para la optimización de la degradación de paracetamol mediante ozonización fotocatalítica.

La Figura 19 presenta la superficie de respuesta obtenida a partir del modelo cuadrático ajustado, la cual describe el efecto simultáneo del pH y de la concentración de la heteroestructura BiOCl/CuO sobre la degradación del paracetamol a los 2 minutos de reacción. El pH óptimo cercano a la neutralidad podría favorecer simultáneamente la estabilidad del ozono y la generación de especies oxidantes reactiva y una concentración aproximada de 1200 ppm, condiciones bajo las cuales se alcanzó la mayor eficiencia de degradación dentro del dominio experimental evaluado.

La superficie evidencia que la respuesta del sistema depende de la combinación de ambas variables. A valores de pH alejados de la neutralidad, la degradación disminuye progresivamente, comportamiento que puede atribuirse a cambios en la estabilidad del ozono y en la generación de especies reactivas de oxígeno responsables del proceso oxidativo. Asimismo, el incremento de la concentración de BiOCl/CuO favorece inicialmente la degradación; sin embargo, concentraciones superiores al valor optimizado no genera mejoras adicionales e incluso pueden disminuir la eficiencia del proceso debido al aumento del efecto

de apantallamiento de la radiación incidente, reduciendo la eficiencia de la ozonización fotocatalítica del material.

Con el propósito de complementar la interpretación de la superficie de respuesta, se analizaron los efectos lineales, cuadráticos y de interacción de las variables estimadas por el modelo cuadrático, los cuales se presentan en la Figura 20.

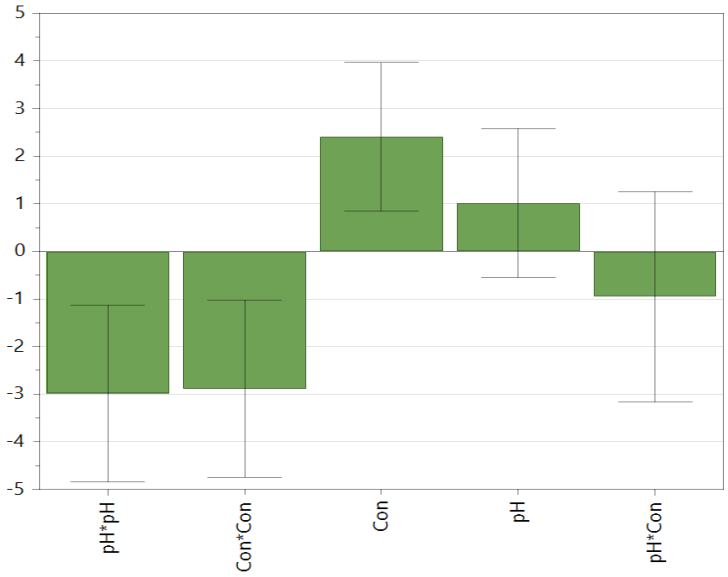


Figura 20. Efectos estandarizados del modelo cuadrático para la degradación del paracetamol.

Como se observa en la Figura 20, los efectos lineales del pH y de la concentración de BiOCl/CuO presentan una contribución positiva sobre la degradación del paracetamol, indicando que el incremento inicial de ambas variables favorece la respuesta del sistema. En contraste, los términos cuadráticos asociados al pH y a la concentración muestran efectos negativos de mayor magnitud, evidenciando la presencia de un máximo dentro del dominio experimental. Este comportamiento confirma que incrementos excesivos de cualquiera de las variables no conducen a un aumento continuo de la degradación, sino que existe una combinación optimizada de operación (1200 ppm y pH 6) para obtener la máxima eficiencia fotocatalítica.

Además, el efecto de interacción entre el pH y la concentración de la heteroestructura presenta una influencia considerablemente menor que los efectos principales, indicando que el comportamiento del sistema está dominado principalmente por los efectos individuales y

cuadráticos de ambas variables. Estos resultados son consistentes con el análisis de varianza y sustentan la selección de las condiciones optimizadas determinadas mediante la metodología de superficie de respuesta.

Por otro lado, con el propósito de verificar la confiabilidad de las condiciones optimizadas en el rango de estudio determinadas mediante la metodología de superficie de respuesta, se realizó una validación experimental utilizando las condiciones predichas por el modelo (pH 6 y 1200 ppm de BiOCl/CuO). Para ello, se efectuaron tres ensayos independientes bajo las mismas condiciones experimentales, cuyos resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Porcentajes de degradación del paracetamol bajo condiciones optimizadas para los 2 minutos.

N° exp.	pH	Ppm BiOCl/ CuO	% degradación 2 min	% degradación 60 min	% degradación 90 min
1	6	1200	13,8	85,5	95,0
2	6	1200	15,8	85,1	96,1
3	6	1200	11,5	89,3	95,9

Los ensayos experimentales arrojaron un porcentaje de degradación promedio de 13,7 ± 2,1 % a los 2 minutos de reacción. De acuerdo con la predicción obtenida mediante el software MODDE 13 Pro, el intervalo esperado para la respuesta se encontraba entre 11,4 % y 14,0 %. Como se observa, el valor promedio obtenido experimentalmente se encuentra dentro del intervalo predicho por el modelo, lo que confirma la adecuada capacidad predictiva del modelo estadístico y valida las condiciones óptimas determinadas para el proceso de ozonización fotocatalítica.

Asimismo, la baja dispersión observada entre las réplicas experimentales evidencia una adecuada reproducibilidad del procedimiento, otorgando mayor confiabilidad a los resultados obtenidos y respaldando la aplicación del modelo para la optimización del proceso.

A continuación, la Figura 21, con el fin de describir cuantitativamente la cinética del proceso, los datos experimentales fueron expresados en términos de concentración relativa (C/C_0) y ajustados mediante un modelo cinético de pseudo-primer orden, utilizando la ecuación 4.

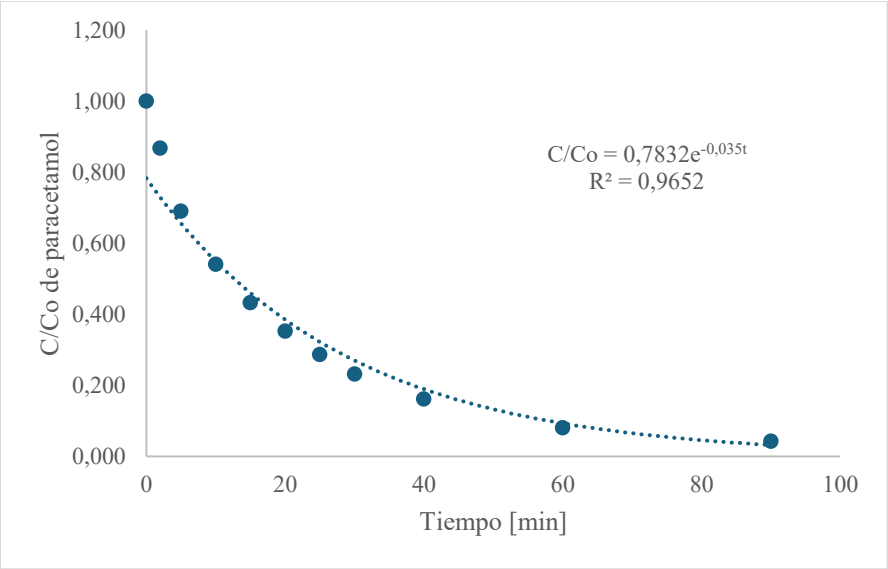


Figura 21. Ajuste cinético de pseudo-primer orden para la degradación del paracetamol mediante ozonización fotocatalítica.

La Figura 21 muestra el ajuste cinético de pseudo-primer orden para la degradación de paracetamol mediante ozonización fotocatalítica ($k = 0{,}035\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0{,}9652$). El elevado coeficiente de determinación confirma que los datos experimentales se adaptan adecuadamente al modelo exponencial. En cuanto a la eficiencia del proceso, a los 40 min de tratamiento se alcanza un 80% de degradación ($C/C_0 = 0{,}2$), logrando una eliminación casi total (~100%) a los 90 min. La constante cinética obtenida evidencia la alta velocidad de reacción del sistema

A continuación, en la Figura 22 se presenta la evolución de la concentración relativa del paracetamol (C/C_0) durante la ozonización convencional, la fotocatálisis heterogénea y la ozonización fotocatalítica bajo las condiciones optimizadas de operación (pH 6 y 1200 ppm de BiOCl/CuO). En los tres casos se observa una disminución progresiva de la concentración del contaminante con el tiempo de reacción; sin embargo, la incorporación de la heteroestructura BiOCl/CuO acelera la degradación principalmente durante la etapa inicial del proceso.

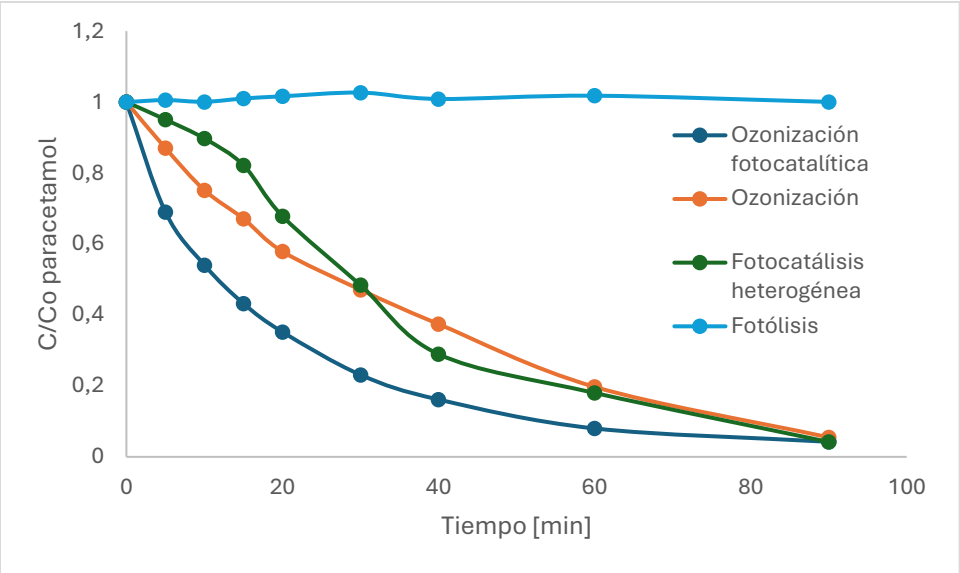


Figura 22. Comparación de la concentración (C/C_0) del paracetamol durante la ozonización y la ozonización fotocatalítica bajo condiciones óptimas.

Durante los primeros 40 min, la curva del proceso acoplado muestra una caída notablemente más pronunciada. A los 40 min de reacción, la ozonización fotocatalítica alcanza un $C/C_0 \approx 0{,}2$ (80% de degradación), superando a la fotocatálisis heterogénea ($C/C_0 \approx 0{,}35$) y a la ozonización convencional ($C/C_0 \approx 0{,}4$). Este comportamiento concuerda con las constantes cinéticas de pseudo-primer orden obtenidas: $0{,}035\ \text{min}^{-1}$ para el sistema acoplado, $0{,}019\ \text{min}^{-1}$ para la fotocatálisis heterogénea y $0{,}031\ \text{min}^{-1}$ para la ozonización convencional. La combinación de ozono y el fotocatalizador representa un incremento de aproximadamente el 13% en la velocidad de reacción respecto al proceso de ozonización solo. Se visualiza que el procesos de fotólisis no genera una degradación del compuesto en interés.

Este comportamiento es consistente con las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente. La ozonización fotocatalítica presentó una constante de pseudo-primer orden de 0,035 min^{-1}, superior a la obtenida para la ozonización convencional (0,031 min^{-1}), lo que representa un incremento del 13% en la velocidad de degradación y la fotocatálisis heterogénea una cinética de 0,019 min^{-1} lo que representa un incremento del 84% aproximadamente en la velocidad de degradación, confirmando que la incorporación de la

heteroestructura BiOCl/CuO favorece la oxidación del paracetamol principalmente al inicio del tratamiento.

La mayor velocidad inicial puede atribuirse a la acción sinérgica entre el ozono y la heteroestructura BiOCl/CuO. Bajo radiación el fotocatalizador favorece la separación de los pares electrón-hueco, promoviendo la formación de especies reactivas de oxígeno, como radicales hidroxilos (•HO) y radicales superóxidos ($O_2^{\bullet -}$), las cuales complementan la oxidación directa ejercida por el ozono e incrementan la velocidad de degradación del contaminante paracetamol.

Posteriormente, ambas curvas continúan disminuyendo de manera gradual y tienden a converger a medida que aumenta el tiempo de reacción. A partir de los 60 minutos, las diferencias entre ambos tratamientos se reducen considerablemente y, hacia los 90 minutos, ambos alcanzan valores bajos de concentración relativa del paracetamol, indicando elevados porcentajes de degradación. Este comportamiento sugiere que el principal efecto de la heteroestructura BiOCl/CuO se manifiesta durante las etapas iniciales del proceso, donde incrementa la velocidad de degradación del contaminante. A medida que avanza la reacción, la concentración de paracetamol disminuye y, en consecuencia, también lo hace la probabilidad de interacción con las especies oxidantes. Paralelamente, los productos intermedios generados durante la oxidación compiten por el ozono y los radicales reactivos presentes en el medio, reduciendo progresivamente la velocidad de reacción en ambos sistemas. Como resultado, las diferencias entre la ozonización convencional y la ozonización fotocatalítica se atenúan con el tiempo, alcanzándose conversiones finales similares. En este contexto, los resultados demuestran que la principal contribución de la heteroestructura BiOCl/CuO no radica en aumentar la degradación final del paracetamol, sino en acelerar significativamente la velocidad de degradación durante los primeros minutos de reacción, aspecto que resulta especialmente relevante para la reducción de los tiempos de tratamiento y la mejora de la eficiencia del proceso de tratamientos de aguas.

7.3 Reutilización de la heteroestructura BiOCl/CuO.

Con el propósito de evaluar la estabilidad de la heteroestructura BiOCl/CuO, se estudió su reutilización en tres ciclos consecutivos de ozonización fotocatalítica bajo las condiciones optimizadas previamente determinadas. Después de cada ciclo de reacción, el catalizador fue

recuperado y reutilizado en un nuevo ensayo manteniendo las mismas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 23.

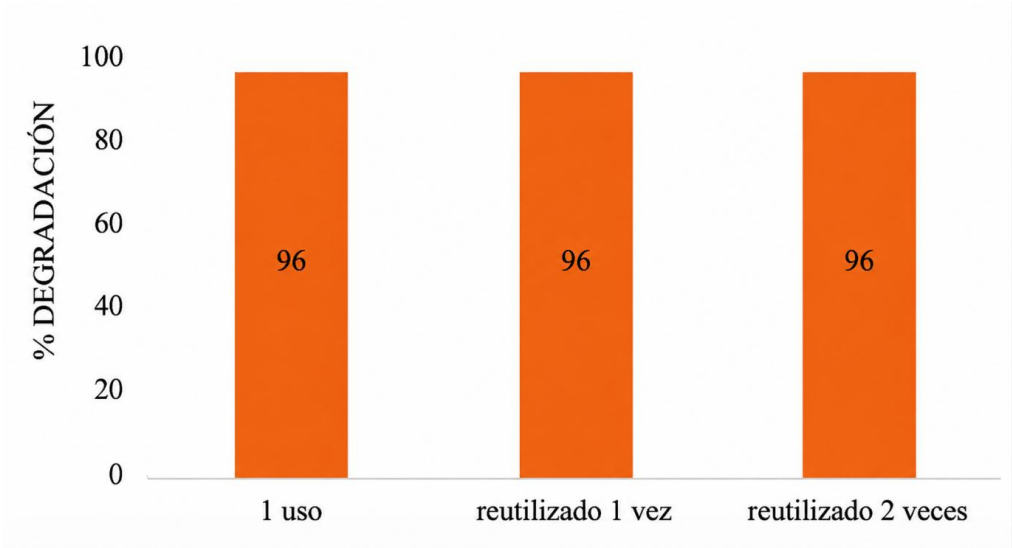


Figura 23. Reutilización de la heteroestructura BiOCl/CuO en tres ciclos consecutivos de ozonización fotocatalítica.

Como se observa en la Figura 23, la heteroestructura BiOCl/CuO mantuvo una eficiencia de degradación cercana al 96 % durante los tres ciclos de reutilización, sin evidenciar pérdidas significativas en su actividad fotocatalítica. La ausencia de una disminución apreciable en el porcentaje de degradación indica que el material conserva sus propiedades catalíticas después de sucesivos usos, evidenciando una elevada estabilidad química y estructural bajo las condiciones de reacción evaluadas.

Este comportamiento sugiere que la heterounión BiOCl/CuO presenta una adecuada resistencia frente a fenómenos de desactivación, tales como la lixiviación de especies activas, la modificación de la estructura cristalina o el bloqueo de sitios activos por adsorción de productos intermedios de reacción. En consecuencia, el material conserva su capacidad para generar especies reactivas de oxígeno durante ciclos sucesivos de operación.

En conjunto, estos resultados demuestran que la heteroestructura BiOCl/CuO posee una alta estabilidad y reutilizabilidad, características fundamentales para su aplicación en procesos de tratamiento de aguas, ya que permiten disminuir el consumo de catalizador y mejorar la viabilidad técnica y económica del proceso de ozonización fotocatalítica.

Sin embargo, no se realizaron análisis posteriores de DRX, XPS o determinaciones de lixiviación, por lo que no fue posible evaluar eventuales cambios estructurales del material tras los ciclos de reutilización.

8. Conclusiones

El presente trabajo permitió evaluar la eficiencia del proceso de ozonización fotocatalítica utilizando la heteroestructura BiOCl/CuO para la degradación de paracetamol en solución acuosa. Los resultados obtenidos permitieron cumplir el objetivo general y los objetivos específicos planteados, demostrando el potencial del material como fotocatalizador para aplicaciones en el tratamiento de aguas contaminadas con residuos farmacéuticos.

Se sintetizó exitosamente la heteroestructura BiOCl/CuO mediante el método de coprecipitación. La caracterización por DRX, SEM, BET, FTIR, DRS y XPS confirmó la formación de la heteroestructura entre BiOCl y CuO, la ausencia de impurezas cristalinas significativas y las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y superficiales esperadas para un material fotocatalítico. Asimismo, el análisis DRS evidenció una disminución de la energía de banda respecto al BiOCl individual, favoreciendo el aprovechamiento de la radiación visible, mientras que el análisis XPS confirmó la presencia de los estados de oxidación característicos de Bi^{3+}, Cu^{2+} y oxígeno superficial, los cuales pueden contribuir al desempeño fotocatalítico del material.

La optimización del proceso mediante un Diseño Central Compuesto (CCD) permitió establecer como condiciones optimizadas un tiempo de 2 minutos, un valor de pH de 6 y una concentración de 1200 ppm de BiOCl/CuO para la degradación de paracetamol en medio acuoso. El modelo estadístico presentó una adecuada calidad de ajuste ($R^2 = 0,90$) y una buena capacidad predictiva ($Q^2 = 0,60$), además de un análisis de varianza significativo y ausencia de falta de ajuste. La validación experimental confirmó la confiabilidad del modelo, obteniéndose resultados dentro del intervalo predicho por el software comercial MODDE 13 Pro.

La incorporación de la heteroestructura BiOCl/CuO en el proceso de ozonización fotocatalítica incrementó la velocidad de degradación del paracetamol en comparación con

la ozonización convencional y la fotocatálisis heterogénea. La constante cinética de pseudo-primer orden aumentó desde 0,031 min^{-1} para la ozonización convencional y 0,019 min^{-1} para la fotocatálisis hasta 0,035 min^{-1} para la ozonización fotocatalítica, lo que representa un incremento aproximado del 13 % en la velocidad de reacción respecto a la ozonización convencional y un 84% con respecto a la fotocatálisis heterogénea. Aunque los tres tratamientos alcanzaron porcentajes finales de degradación elevados, la ozonización fotocatalítica aceleró la degradación durante los primeros minutos de reacción, reduciendo el tiempo requerido para alcanzar altas eficiencias de remoción del paracetamol en medio acuoso. Por lo tanto, el principal aporte de la heteroestructura BiOCl/CuO se relaciona principalmente con la aceleración de la degradación inicial del contaminante, más que con un aumento significativo de la conversión final alcanzada.

La heteroestructura BiOCl/CuO mantuvo una eficiencia de degradación cercana al 96 % durante tres ciclos consecutivos de reutilización, evidenciando una adecuada estabilidad operacional del material bajo las condiciones experimentales evaluadas. Sin embargo, no se realizaron análisis posteriores de DRX, XPS ni determinaciones de lixiviación de cobre, por lo que no fue posible confirmar la conservación de las características estructurales y superficiales del material ni descartar posibles fenómenos de lixiviación durante los ciclos de reutilización.

En términos generales, los resultados obtenidos permiten aceptar la hipótesis planteada, demostrando que la incorporación de la heteroestructura BiOCl/CuO mejora el desempeño del proceso de ozonización fotocatalítica al incrementar la velocidad de degradación del paracetamol, especialmente durante los primeros minutos del proceso, en comparación con la ozonización convencional y la fotocatálisis heterogénea. El comportamiento observado es consistente con un posible efecto sinérgico entre el ozono y la heteroestructura BiOCl/CuO, donde la heterounión p–n puede favorecer la separación de los portadores de carga y, consecuentemente, la generación de especies reactivas de oxígeno responsables de la oxidación del contaminante.

Finalmente, entre las principales limitaciones del estudio se encuentra la ausencia de análisis de carbono orgánico total (TOC), la identificación de productos intermedios de degradación

y la evaluación de la posible lixiviación de cobre. Por lo tanto, aunque los resultados demuestran una elevada remoción de paracetamol, no es posible establecer completamente el grado de mineralización alcanzado ni determinar la formación y evolución de intermediarios durante el proceso. Estos aspectos representan oportunidades para futuros estudios orientados a profundizar en el mecanismo de degradación, evaluar la estabilidad fisicoquímica del material después de su reutilización y determinar la aplicabilidad del proceso a sistemas de tratamiento de aguas más complejos.

9. Referencias

[1] S. Kuzma, L. Saccoccia, y M. Chertock, "25 Countries, Housing One-Quarter of the Population, Face Extremely High-Water Stress," *World Resources Institute*, 16 de agosto de 2023. Disponible en: https://www.wri.org/insights/highest-water-stressed-countries.

[2] Pacto Mundial de la ONU España, "ODS 6: Agua limpia y saneamiento," 2023. Disponible en: https://www.pactomundial.org/ods/6-agua-limpia-y-saneamiento/.

[3] M. C. Diez, M. Reyes, y M. Levío-Raimán, "¿Qué son los contaminantes emergentes? Un desafío para la calidad del agua en Chile," *Centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y la Minería (CRHIAM)*, Policy Brief no. 26, Jun. 2024. Disponible en: https://www.crhiam.cl/wp-content/uploads/2024/06/Policy-BRIEF-26-CRHIAM_Que-son-los-contaminantes-emergentes.pdf.

[4] F. Delgado, "Revelan que el río Mapocho es uno de los ríos más contaminados con fármacos en el mundo," BioBioChile, 15 de febrero de 2022. Disponible en: https://www.biobiochile.cl/especial/aqui-tierra/noticias/2022/02/15/revelan-que-el-rio-mapocho-es-uno-de-los-rios-mas-contaminados-con-farmacos-en-el-mundo.shtml.

[5] J. A. Jaimes-Urbina y J. A. Vera-Solano, "Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización," *Informador Técnico*, vol. 84, no. 2, pp. 249-263, jul. 2020. doi: 10.23850/22565035.2305.

[6] EcoArmonía, "Contaminantes emergentes: efectos, ejemplos y definiciones clave," 5 de febrero de 2025.

[7] J. Wang y S. Wang, "Degradation of acetaminophen by ozonation: Kinetics, mechanism and toxicity evaluation," *Sci. Total Environ.*, vol. 753, p. 142034, ene. 2021. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142034.

[8] M. Levío-Raimán, P. Fincheira, M. Reyes, y M. C. Diez, "Contaminantes emergentes: conceptos básicos, impacto en los recursos hídricos y alternativas de tratamiento," *Serie Comunicacional CRHIAM*, no. 63, Dic. 2023. Disponible en: https://www.crhiam.cl/wp-content/uploads/2024/01/No63_Serie-Comunicacional-CRHIAM-Contaminantes-Emergentes.pdf.

[9] AyT BUAP, "Contaminantes emergentes en aguas y remediación de suelos con nanopartículas," *Análisis y Tecnología (AyT BUAP)*, vol. 6, no. 24, 2021.Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/355944385_Contaminantes_emergentes_en_aguas_y_remediacion_de_suelos_con_nanoparticulas

[10] J. L. Wilkinson et al., "Pharmaceutical pollution of the world's rivers," Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), vol. 119, no. 8, e2113947119, feb. 2022. Disponible en: https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119

[11] "ISP reveló la lista de los 10 medicamentos más vendidos del año en Chile: Lideran analgésicos y antiinflamatorios," EMOL, 28 Dic. 2021. Disponible: https://www.emol.com/noticias/Nacional/2021/12/28/1042331/medicamentos-mas-vendidos-chile-2021.html

[12] National Center for Biotechnology Information, "PubChem Compound Summary for CID 1983, Acetaminophen," *PubChem*, 2024.-Disponible en: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetaminophen.

[13] V. Gerriets, J. Anderson, y N. K. Nappe, "Acetaminophen," *StatPearls [Internet]*, Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, ene. 2024. Disponible en: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK482369/.

[14] [J. E. Pérez, "Paracetamol: Su impacto en la salud y la huella ambiental de su producción masiva," Milenio Diario, 16 de mayo de 2021. Disponible en: https://www.milenio.com/ciencia-y-salud/parecetamol-impacto-salud-y-huella-ambiental.

[15] D. Toledo, "Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR): tecnologías, procesos y aplicaciones," *Denis Toledo - Consultoría Ambiental*, 14 de julio de 2025. Disponible en: https://denistoledo.com/2025/07/14/plantas-de-tratamiento-de-aguas-residuales-ptar-tecnologias-procesos-y-aplicaciones/.

[16] Absolute Ozone, "Introducción a la ozonización,". Disponible en: https://es.absoluteozone.com/introduccion-a-la-ozonizacion/.

[17] Figueredo Fernández, " La ozonización fotocatalítica como tratamiento para la eliminación de contaminantes emergentes. Estudio de distintas fuentes de radiación y

fotocatalizadores basados en TiO2 , WO3 y óxido de grafeno" Tesis de grado, Escuela de Ingenierías Industriales, Univ. de Extremadura, Badajoz, España, 2021.Disponible en: https://dehesa.unex.es/handle/10662/12345

[18] C. Hu, J. Xu, Y. Zhu, A. Chen, Z. Bian, y H. Wang, "Morphological effect of $BiVO_4$ catalysts on degradation of aqueous paracetamol under visible light irradiation," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, pp. 18421–18428, 2016.

[19] M. F. M. Guíñez Vera, "Estudio de la degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo catalizada por estructuras jerárquicas de oxicloruro de bismuto dopadas con óxido de cobre," Memoria de título, Dept. Ing. Quím., Univ. de La Frontera, Temuco, Chile, 2023.

[20] D. Akşit y G. S. Pozan Soylu, "Photocatalytic degradation of paracetamol by semiconductor oxides under UV and sunlight illumination," *Turk. J. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 1866–1874, 2022

[21] D. Akşit, C. Sayil, y G. S. Pozan Soylu, "Synthesize and characterization of a novel sol-gel-driven Bi_2O_3 semiconductor: complete degradation and fast photocatalytic activity for paracetamol," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 113, pp. 868–884, 2025

[22] Z. Wang, M. Cheng, Q. Liu, y R. Chen, "Enhanced Peroxydisulfate Activation via Fe-Doped BiOBr for Visible-Light Photocatalytic Degradation of Paracetamol," *Catalysts*, vol. 15, no. 6, p. 594, 2025.

[23] A. Alsulmi *et al.*, "Sonochemical synthesis of S-scheme CuO/CeO2 heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B dye under solar radiations," *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 19, pp. 36349–36362, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.018.

[24] Y. Song, C. Ye, X. Yu, J. Tang, Y. Zhao, and W. Cai, "Electron-induced enhanced interfacial interaction of the CuO/BiOCl heterostructure for boosted CO2 photoreduction performance under simulated sunlight," *Applied Surface Science*, vol. 583, p. 152463, May 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.152463.

[25] A. Alsulmi *et al.*, "Sonochemical synthesis of S-scheme CuO/CeO2 heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B dye under solar radiations," *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 19, pp. 36349–36362, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.018.

[26] Synthesis and Characterization of Modified BiOCl and Their Application in Adsorption of Low-Concentration Dyes from Aqueous Solution Qihang Zhao1, Yongxing Xing1, Zhiliang Liu1, Jing Ouyang2 and Chunfang Du. https://link.springer.com/article/10.1186/s11671-018-2480-y

[27] W. Li, S. ao He, Z. ying Su, W. Xu, and X. chuan Wang, "A BiOCl-CuO photocatalyst based on p-n heterojunction and its photocatalytic performance under visible-light," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 470, pp. 707–715, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2018.11.174.

[28] S. Wang, D. Song, L. Liao, M. Li, Z. Li, and W. Zhou, "Surface and interface engineering of BiOCl nanomaterials and their photocatalytic applications," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 324, p. 103088, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.CIS.2024.103088.

[29] R. Chauhan *et al.*, "Recent updates on controlled vacancies formation in defect-engineered in BiOCl: strategies, characterization techniques and enhanced photocatalytic activity," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 182, p. 115403, Dec. 2025, doi: 10.1016/J.INOCHE.2025.115403.

[30] A. Ahmed Al-Adhreai *et al.*, "Synthesis, characterization, and photocatalytic study of Bi-doped CuS nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 15, no. 30, pp. 24483–24496, Jul. 2025, doi: 10.1039/D5RA03870G.

[31] T. Pandiyarajan *et al.*, "Sonochemical synthesis of CuO nanostructures and their morphology dependent optical and visible light driven photocatalytic properties," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 3, pp. 2448–2457, Feb. 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5817-2.

[32]J. Morales, J. P. Espinos, A. Caballero, A. R. Gonzalez-Elipe, and J. A. Mejias, "XPS study of interface and ligand effects in supported Cu2O and CuO nanometric particles," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 16, pp. 7758–7765, Apr. 2005, doi: 10.1021/jp0453055.

[33] R. Chilivery *et al.*, "Facile in situ construction of novel hybrid 3D-BiOCl@PDA heterostructures with vacancy induced charge transfer for efficient visible light driven photocatalysis and

[34] S. Fodor, L. Baia, M. Focșan, K. Hernádi, and Z. Pap, “Designed and controlled synthesis of visible light active copper(I)oxide photocatalyst: From cubes towards the polyhedrons - with Cu nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 484, pp. 175–183, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.03.288.

[35] M. Sayed, K. Qi, X. Wu, L. Zhang, H. García, and J. Yu, “Cu-based S-scheme photocatalysts,” Apr. 02, 2025, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d4cs01091d.

[36] S. Fodor, L. Baia, M. Focșan, K. Hernádi, and Z. Pap, “Designed and controlled synthesis of visible light active copper(I)oxide photocatalyst: From cubes towards the polyhedrons - with Cu nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 484, pp. 175–183, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.03.288.

[37] Y. Zhang *et al.*, “In situ self-growing CuO nanoclusters on titanium dioxide for high-efficient photocatalytic degradation of norfloxacin under visible light,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 178, p. 114524, Aug. 2025, doi: 10.1016/J.INOCHE.2025.114524.

[38] D. M. Llancaqueo Cayuleo, “Desarrollo de materiales hetero-estructurados como fotocatalizadores activos bajo radiación visible,” Universidad de La Frontera, Temuco, Chile, 2023.

[39] A. Phuruangrat, S. Thongtem, and T. Thongtem, “Characterization of BiOCl nanoplates synthesized by PVP-assisted hydrothermal method and their photocatalytic activities,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 126, no. 3, Mar. 2020, doi: 10.1007/s00339-020-3422-y.

[40] A. Rodríguez-Álvarez, C. Frausto-Reyes, A. Sandoval-Gonzalez, G. A. Pérez-Herrera, S. Silva-Martinez, and C. A. Pineda-Arellano, “Enhancement of titanium dioxide microspheres doped with transition metals: Characterization and photocatalytic evaluation,” *MRS Adv.*, vol. 7, pp. 1155–1160, Dec. 2022, doi: https://doi.org/10.1557/s43580-022-00354-8.

[41] L. A. Schaider, K. M. Rodgers, and R. A. Rudel, “Review of Organic Wastewater Compound Concentrations and Removal in Onsite Wastewater Treatment Systems,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 13, pp. 7304–7317, Jul. 2017, doi: 10.1021/ACS.EST.6B04778

[42] A. C. D *et al.*, “BiOCl–CuO nanocomposite as a bifunctional material for glucose detection and energy storage,” *Results Chem.*, vol. 17, p. 102646, Sep. 2025, doi: 10.1016/J.RECHEM.2025.102646.

[43] L. Kang *et al.*, “Strategy to enhance photocatalytic performance of heterojunctional composite by dimensionality modulating: Insights into the scheme in interfacial charge migration and mass transfer,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, p. 132355, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.132355.

[44] A. Hussain *et al.*, “Recent advances in BiOX-based photocatalysts to enhanced efficiency for energy and environment applications,” *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 66, no. 1, pp. 119–173, 2024, doi: 10.1080/01614940.2022.2041836.

[45] J. Liu *et al.*, “Oxygen vacancy-modified fast charge transport channels at the interface of bismuth S-scheme heterojunctions promoting photocatalytic performance,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 506, p. 159887, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.CEJ.2025.159887.

[46] H. Li, J. Shang, H. Zhu, Z. Yang, Z. Ai, and L. Zhang, “Oxygen Vacancy Structure Associated Photocatalytic Water Oxidation of BiOCl,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 12, pp. 8276–8285, Dec. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b02613.

[47] Q. Feng *et al.*, “Synergistic charge separation and reactive oxygen species generation in Bi3.64Mo0.36O6.55/BiOCl heterojunction for enhanced photocatalytic efficiency and stability,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 76, p. 108238, Aug. 2025, doi: 10.1016/J.JWPE.2025.108238.

[48] V. B. Kimbi Yaah *et al.*, “One-pot co-precipitation of enhanced visible light active BiOCl based photocatalysts: Characterization, mechanism and DFT modelling,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 182, p. 115699, Dec. 2025, doi: 10.1016/J.INOCHE.2025.115699.

[49] J. Liu *et al.*, “Facile synthesis of BiOCl with extremely superior visible light photocatalytic activity synergistically enhanced by Co doping and oxygen vacancies,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 301, p. 121953, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2022.121953.

[50] P. J. Maryama, D. H. Wi, G. A. Bin Azizar, B. J. Kim, and J. W. Hong, “Two-Dimensional BiOCl Nanosheet-Encapsulated Cu2O Octahedra: p-n Junction Photocatalysts for Efficient Visible Light Driven CO2-To-CH4 Conversion,” *ChemSusChem*, vol. 18, no. 9, May 2025, doi: 10.1002/cssc.202402111.

[51] Q. Wang, W. Wang, L. Zhong, D. Liu, X. Cao, and F. Cui, “Oxygen vacancy-rich 2D/2D BiOCl-g-C3N4 ultrathin heterostructure nanosheets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in environmental remediation,” *Appl. Catal. B*, vol. 220, pp. 290–302, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.08.049

[52] M. Nemiwal, T. C. Zhang, and D. Kumar, “Recent progress in g-C3N4, TiO2 and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity,” *Science of The Total Environment*, vol. 767, p. 144896, May 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.144896.