



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**

**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS**



**“EFECTO DEL  $WO_3$  EN EL SISTEMA  $TiO_2-ZrO_2$  PARA LA OXIDACIÓN  
FOTOCATALÍTICA SOLAR DEL SILDENAFIL”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA**

**PRESENTA:**

Q.F.B. JHATZIRY HERNÁNDEZ SIERRA

**BAJO LA DIRECCIÓN DE:**

DR. JUAN CARLOS ARÉVALO PÉREZ

**EN CODIRECCIÓN:**

DR. ISRAEL RANGEL VÁZQUEZ

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO (UG)

CUNDUACÁN, TABASCO, MÉXICO, JULIO 2025.



## Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, Tabasco, el día 13 del mes de mayo del año 2025, el que suscribe Jhatziry Hernández Sierra alumna de Posgrado, con número de matrícula 232A27002, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado de la Maestría en Química Aplicada y titulada “Efecto de la temperatura y la cantidad de  $WO_3$  en catalizadores de  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  empleados en la oxidación fotocatalítica solar del sildenafil” dirigida por Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez (UJAT) y Co-director Dr. Israel Rangel Vázquez (UG).

### DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Cunduacán, Tabasco a 28 de julio de 2025.

Q.F.B. Jhatziry Hernández Sierra

232A27002



# UJAT

UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



2025  
AÑO DE LA  
Mujer  
Indígena

DIRECCIÓN

Cunduacán, Tabasco; a 28 de julio de 2025

**LIC. JHATZIRY HERNÁNDEZ SIERRA**  
**EGRESADA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS**  
**EN QUÍMICA APLICADA**  
PRESENTE

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que, proceda a la impresión del trabajo titulado “**EFFECTO DEL  $WO_3$  EN EL SISTEMA  $TiO_2-ZrO_2$  PARA LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DEL SILDENAFIL**” dirigido por el Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez y Dr. Israel Rangel Vázquez; bajo la modalidad de titulación por Tesis.

La Comisión revisora conformada por la Dr. Adrián Cervantes Uribe, Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa, Dra. Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna, Dr. Ignacio Cuauhtémoc López y una Servidora aprobó el documento en virtud de reunir los requisitos para el **EXAMEN PROFESIONAL** y obtener el grado de *Maestro en Ciencias en Química Aplicada*.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL**  
**DIRECTORA**



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

C.C.P.- Archivo.

Dir'Dra.HPV/JP'Dra.EAM/jkal\*\* J

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx



### Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 28 del mes de julio del 2025.

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR(A) y/o AUTORES(RAS) en la producción, creación y/o realización de la obra denominada " **Efecto de la temperatura y la cantidad de  $WO_3$  en catalizadores de  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  empleados en la oxidación fotocatalítica solar del sildenafil** ". Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

Colaboradores

Q.F.B. Jhatziry Hernández Sierra

232A27002

Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez (UJAT)

Director de Tesis

Dr. Israel Rangel Zázquez (UG)

Co-director de Tesis

## ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	10
<b>Abstract</b> .....	11
<b>I. Introducción</b> .....	12
<b>II. Marco teórico</b> .....	14
2.1. Procesos de oxidación avanzada .....	15
2.2. Fotocatálisis heterogénea .....	15
2.3. Óxido de zirconio (ZrO <sub>2</sub> ) .....	17
2.4. Óxido de tungsteno (WO <sub>3</sub> ) .....	18
2.5. Sildenafil (viagra) .....	19
2.5.1. Mecanismo de acción .....	20
2.5.2. Farmacocinética .....	20
2.5.3. Volumen de distribución .....	20
2.5.4. Metabolismo .....	20
2.5.5. Ruta de eliminación .....	21
2.5.6. Vida media .....	21
2.5.7. Degradación del sildenafil .....	21
<b>III. Justificación</b> .....	25
<b>IV. Pregunta de investigación</b> .....	25
<b>V. Hipótesis</b> .....	25
<b>VI. Objetivos</b> .....	26
6.1 Objetivo general .....	26
6.2 Objetivos específicos .....	26
<b>VII. Metodología</b> .....	27



7.1 Preparación de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> modificados con ZrO <sub>2</sub> y WO <sub>3</sub> por el método sol-gel.....	27
7.2 Técnicas de caracterización de los catalizadores heterogéneos.....	29
7.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	29
7.2.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS).....	29
7.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	29
7.2.4 Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	30
7.2.5 Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC).....	30
7.2.6 Espectroscopía de Fotoluminiscencia (FL) .....	30
7.2.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de Alta Resolución.....	31
7.3. Degradación Fotocatalítica del sildenafil .....	32
7.4 Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).....	33
<b>VIII. Resultados y discusiones de los catalizadores.....</b>	<b>34</b>
8.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido TGA-DSC simultáneo.....	34
8.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	36
8.3. Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	42
8.4. UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos (DRS) .....	47
8.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	52
8.6. Análisis de espectroscopía de fotoluminiscencia (FL).....	56
8.7. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de alta resolución.....	58
<b>IX. Degradación fotocatalítica del sildenafil.....</b>	<b>63</b>
<b>X. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).....</b>	<b>68</b>
10.1. Ciclos de Reúso.....	72
10.2. Reacciones Scavenger .....	74
<b>XI. Conclusiones .....</b>	<b>78</b>



<b>XII. Perspectivas</b> .....	81
<b>XIII. Referencias</b> .....	82
Anexo 1. Cálculos para la Síntesis de los Óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> .....	95
Anexo 2. Valores de energías de enlace (eV) y FWHM de los XPS de los catalizadores TZW1 y TZW4 calcinado a 500 y 800 °C. ....	96
Anexo 3. Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional .....	97

### ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> .....	23
<b>Tabla 2</b> .....	27
<b>Tabla 3</b> Tamaño promedio de cristal (nm) de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel calculado por la ecuación de Scherrer. ....	40
<b>Tabla 4</b> Propiedades específicas de los óxidos mixtos calcinados a 500 y 800 °C. ....	45
<b>Tabla 5</b> Abundancia relativa de las diferentes especies obtenidas a partir de datos XPS para catalizadores TZW1 y TZW10 calcinados a diferentes temperaturas. ....	60
<b>Tabla 6</b> Constantes de velocidad y porcentaje de Carbón Orgánico Total (COT) de la fotodegradación del sildenafil. ....	67

### ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Fases cristalinas del TiO <sub>2</sub> .....	16
<b>Figura 2</b> Celdas unitarias de ZrO <sub>2</sub> . ....	17
<b>Figura 3</b> Tipos de Fases de WO <sub>3</sub> . ....	18
<b>Figura 4</b> Propiedades fisicoquímicas del sildenafil. ....	19
<b>Figura 5</b> Síntesis de los catalizadores por el método sol-gel.....	28
<b>Figura 6</b> Simulador solar SUNTEST CPS+ Atlas.....	32
<b>Figura 7</b> Analizador de Carbón Orgánico Total (COT). ....	33
<b>Figura 8</b> Curvas %TGA -DSC del catalizador TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> sintetizado por el método sol-gel. ....	34



**Figura 9** a) DRX de los catalizadores TiO<sub>2</sub> modificados con ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> por el método sol-gel calcinados a 500 °C. .... 36

**Figura 10** DRX de los catalizadores TiO<sub>2</sub> modificados con ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>, por el método sol-gel calcinados a 800 °C. .... 38

**Figura 11** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para catalizadores TiO<sub>2</sub> modificados con ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> preparados por el método sol-gel y calcinados a 500 °C..... 42

**Figura 12** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores preparados por el método sol-gel y calcinados a 800 °C. .... 44

**Figura 13** a) UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos (DRS) y b) Energía de Band Gap por el método TAUC de los catalizadores TZW calcinados a 500 °C. .... 47

**Figura 14** a) UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos (DRS) y b) Energía de Band Gap por el método TAUC de los catalizadores TZW calcinados a 800 °C. .... 49

**Figura 15** Micrografías MEB del catalizador a) TiO<sub>2</sub> puro b) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> (TZW5) calcinado a 500 °C y c) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> (TZW5) calcinado a 800 °C sintetizado por el método sol-gel. .... 53

**Figura 16** MEB-EDS Mapeo químico elemental y micrografía EDX del catalizador TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> a) (TZW3) calcinado a 500 °C y a b) (TZW5) 800 °C sintetizado por el método sol-gel. .... 55

**Figura 17** Espectros de fotoluminiscencia de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> modificado con ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> sintetizados por el método sol-gel calcinados a diferentes temperaturas. .... 56

**Figura 18** Espectros XPS de los catalizadores, calcinados a 500 °C a) TZW1 b) TZW10 sintetizados por el método sol-gel. .... 58

**Figura 19** Espectros XPS de los catalizadores calcinados a 800 °C a) TZW1 b) TZW10 sintetizados por el método sol-gel. .... 62

**Figura 20** Curva de calibración del sildenafil..... 63

**Figura 21** Degradación del sildenafil con los catalizadores TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 500 °C. .... 65

**Figura 22** Degradación del sildenafil con los catalizadores TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 800 °C. .... 66

**Figura 23** Carbón Orgánico Total de los catalizadores TZW calcinados a 500 °C en la fotodegradación del sildenafil. .... 69



**Figura 24** Carbón Orgánico Total de los catalizadores TZW calcinados a 800 °C en la fotodegradación del sildenafil. .... 70

**Figura 25** Ciclo de reúsos de los catalizadores TZW<sub>1500</sub> y TZW<sub>1800</sub> en la fotodegradación del sildenafil. .... 72

**Figura 26** Comparación de Difractogramas DRX del catalizador TZW<sub>1500</sub> normal y el reuso antes y después de la fotodegradación del sildenafil en 150 min. .... 74

**Figura 27** Pruebas Scavengers. .... 75

### ÍNDICE DE ESQUEMAS

**Esquema 1** Esquema de fotodegradación del sildenafil a la mineralización. .... 68

**Esquema 2** ..... 77



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

**“EFECTO DEL  $WO_3$  EN EL SISTEMA  $TiO_2-ZrO_2$  PARA LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DEL SILDENAFIL”**



## Resumen

En esta investigación, se llevó a cabo la síntesis de catalizadores basados en óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>. Para evaluar el impacto de la concentración de tungsteno en las propiedades catalíticas, se formularon diferentes composiciones con porcentajes variables de WO<sub>3</sub> (1, 3, 5, 7 y 10%). Además, se analizaron los efectos térmicos de calcinación a dos temperaturas distintas 500 y 800 °C. Esta variación en la temperatura de calcinación permitió estudiar cambios en la estructura cristalina, la superficie específica y otras propiedades fisicoquímicas de los catalizadores que influyen en la degradación de contaminantes emergentes. Se caracterizaron mediante diversas técnicas (DRX, Adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, UV-Vis DRS, TGA-DSC, MEB, FL y XPS), proporcionando información sobre sus propiedades estructurales, ópticas y texturales. En el TGA-DSC mostró cambios con la temperatura. En Los DRX se identificaron fases cristalinas (anatasa, rutilo, titanato de zirconio). Los UV-Vis DRS indicaron actividad en el visible y band gaps entre 2.99 y 3.39 eV. En Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> reveló que los catalizadores son mesoporosos, con área específica de 134 m<sup>2</sup>/g (500 °C) y 24 m<sup>2</sup>/g (800 °C). En los SEM se observaron partículas esferoidales a 500 °C y policristalinas a 800 °C. Los espectros FL de los catalizadores TZW<sub>500</sub> presentaron una emisión de las bandas en 500 nm para TiO<sub>2</sub> y se encontraron estados específicos corresponden a iones Ti<sup>4+</sup> de la fase anatasa. En los XPS se identificaron los estados de oxidación del titanio (Ti<sup>3+</sup> y Ti<sup>4+</sup>) y especies metálicas. En la fotodegradación del sildenafil a 50 ppm a 180 min en un simulador Suntest CPS+, el catalizador TZW1 (1% WO<sub>3</sub>) calcinado a 500 °C mostró el mejor rendimiento con 100% de degradación y alta mineralización (84%). El catalizador TZW5<sub>500</sub> (10% WO<sub>3</sub>) tuvo la menor degradación (53%) y menor mineralización (55%). Los catalizadores con bajo contenido de WO<sub>3</sub> (1%) y calcinados a 500 °C fueron los más eficientes en la degradación del sildenafil.

**Palabras clave:** Óxidos mixtos, sildenafil, fotodegradación, mineralización.



## Abstract

In this research, the synthesis of catalysts based on mixed oxides  $TiO_2$ - $ZrO_2$ - $WO_3$  was carried out. To evaluate the impact of tungsten concentration on catalytic properties, different compositions with varying percentages of  $WO_3$  (1, 3, 5, 7, and 10%) were formulated. In addition, the thermal effects of calcination were analyzed at two different temperatures: 500 and 800 °C. This variation in calcination temperature allowed studying how changes in the crystalline structure, specific surface area, and other physicochemical properties of the catalysts influence the degradation of emerging contaminants. They were characterized using various techniques (XRD,  $N_2$  adsorption-desorption, UV-Vis DRS, TGA-DSC, SEM, FL, and XPS), providing information on their structural, optical, and textural properties. TGA-DSC showed changes with temperature. XRD identified crystalline phases (anatase, rutile, zirconium titanate). UV-Vis DRS indicated activity in the visible and band gaps between 2.99 and 3.39 eV.  $N_2$  adsorption-desorption revealed that the catalysts are mesoporous, with surface areas of 134  $m^2/g$  (500 °C) and 24  $m^2/g$  (800 °C). SEM showed spheroidal particles at 500 °C and polycrystalline particles at 800 °C. FL spectra of TZW500 catalysts showed emission bands at 500 nm for  $TiO_2$  and surface states corresponding to  $Ti^{4+}$  ions of the anatase phase were found. XPS identified the oxidation states of titanium ( $Ti^{3+}$  and  $Ti^{4+}$ ) and metallic species. In the photodegradation of sildenafil at 50 ppm for 180 min in a Suntest CPS+ simulator, the TZW1 catalyst (1%  $WO_3$ ) calcined at 500 °C showed the best performance with 100% degradation and high mineralization (84%). The TZW5500 catalyst (10%  $WO_3$ ) had the lowest degradation (53%) and lowest mineralization (55%). The low  $WO_3$  catalysts (1%) and calcined at 500 °C were the most efficient in the degradation of sildenafil.

**Keywords:** mixed oxides, sildenafil, photodegradation, mineralization.



## I. Introducción

La contaminación ambiental provocada por compuestos farmacéuticos se considera uno de los problemas más graves de los últimos años. Ha sido un desafío el buscar un método eficiente para el tratamiento y eliminación de estos contaminantes farmacéuticos antes de la liberación a las aguas residuales. Existen varios métodos para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas, como lo son: métodos biológicos, físicos y combinados (Zare & Mehrabani-Zeinabad, 2022).

La literatura científica sugiere que los productos farmacéuticos al liberarse al medio ambiente producen efectos adversos. Se ha demostrado que más de 600 sustancias farmacéuticas están presentes en el medio ambiente de todo el mundo (Küster & Adler, 2014). Dentro de estos contaminantes emergentes se encuentra el sildenafil (Viagra) que es uno de los fármacos más encontrados en altas concentraciones 60 mg L<sup>-1</sup> en aguas residuales (Causanilles et al., 2018).

Los inhibidores de la fosfodiesterasa-5 (PDE-5i) se utiliza para el tratamiento de la disfunción eréctil (DE), entre los cuales el sildenafil (SIL) tiene una eficacia significativa y una mejora de la función sexual masculina. La frecuencia de detección de SIL en aguas residuales fue mayor que la de vardenafil y tadalafil, lo que indica que SIL es el PDE-5i más utilizado (Shao et al., 2022).

Estos contaminantes emergentes no se pueden eliminar de manera eficiente mediante procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. El uso de fotocatalizadores en la eliminación de productos farmacéuticos en sistemas acuáticos ha recibido recientemente atención de la investigación debido a sus propiedades y eficacia mejoradas. Por esta razón, se requiere una revisión exhaustiva de la eliminación de fármacos de aguas residuales reales mediante fotocatalizadores.

Se discutieron las modificaciones de fotocatalizadores mediante dopaje y deposición sobre diversos soportes para mejorar su eficiencia fotocatalítica y reciclabilidad. Las ventajas de la degradación fotocatalítica incluyen un fácil reciclaje, ya que tienen una excelente estabilidad y pueden usarse en múltiples ciclos (Ruziwa et al., 2023).



La fotocatalisis heterogénea es una alternativa de bajo costo operativo para la degradación de contaminantes emergentes en el tratamiento de aguas residuales. Se han utilizado catalizadores como el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) en combinación con radiación UV y oxígeno para producir radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ) (Jallouli et al., 2017).

Al formar radicales libres durante estos procesos conduce a la oxidación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas. El  $TiO_2$  es el catalizador más utilizado para la degradación de compuestos orgánicos y contaminantes farmacéuticos debido a que es un semiconductor sensible a la luz. La formación de huecos en las bandas de valencia y de electrones en las bandas de conducción durante la fotocatalisis produce medios de oxidación-reducción en las aguas residuales, por lo que puede descomponer fácilmente compuestos orgánicos y convertirlos en compuestos no tóxicos como  $CO_2$  y agua (Zare & Mehrabani-Zeinabad, 2022).

En este proyecto de investigación se estudió la optimización de parámetros, como la temperatura en el tratamiento térmico (500 y 800 °C) y la adición en proporción de  $WO_3$ , en la síntesis de catalizadores óxidos mixtos  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  con el objetivo de evaluar su desempeño en la degradación fotocatalítica del sildenafil bajo irradiación solar. Por lo tanto, los análisis estructurales a 800 °C favorecen la formación de la fase cristalina  $ZrTiO_4$ , la cual demostró ser fotocatalíticamente activa. Esta fase logró una eficiencia en la degradación del contaminante comparado con los catalizadores calcinados a 500 °C, en los cuales predomina la fase anatasa de  $TiO_2$ , conocida por su alta actividad fotocatalítica. Estas propiedades generadas destacan la relevancia en el control térmico y composición de los catalizadores para obtener degradaciones y mineralización del fármaco.



## II. Marco teórico

Existen numerosos compuestos activos farmacéuticos (PhAC) que son llamados contaminantes emergentes, debido al impacto que tiene sobre los ecosistemas y la salud humana. Los PhAC son recetados a las personas para prevenir o curar algunas enfermedades, finalmente, están diseñados para causar efectos biológicos. Por lo tanto, el uso continuo de estos compuestos activos farmacéuticos tiene como consecuencia la contaminación en el medio ambiente y, por consiguiente, bajas tasas de eliminación de tratamiento de aguas residuales (Valdez-Carrillo et al., 2020).

La contaminación del agua es definida como cualquier cambio en las propiedades biológicas, físicas o químicas del agua en lagos, ríos, océanos y/o aguas subterráneas. Existen tres tipos más comunes de contaminantes del agua son; contaminantes orgánicos (hidrocarburos, colorantes, pesticidas, productos farmacéuticos, fenoles), contaminantes biológicos (microorganismos) y contaminantes inorgánicos (metales pesados). Estos contaminantes, al llegar a cuerpos de agua sin ningún tratamiento debido a su composición son difíciles de degradar, tiene como consecuencias graves daños en la salud humana y ambiental (Al Kausor & Chakraborty, 2021).

Existen varios métodos de procesos de oxidación avanzados (POA), como los procesos basados en Ozono, Fenton/Fenton, electroquímicos y fotocatalíticos, estos han resultado prometedores para la eliminación eficiente de los contaminantes orgánicos, en este caso fármacos. Los POA han sido reconocidos por su capacidad para eliminar eficazmente contaminantes persistentes y tóxicos que son difíciles de eliminar mediante métodos de tratamiento convencionales. Este proceso se basa en la generación *in situ* de un potente agente oxidante, como los radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ), en una concentración suficiente para descontaminar de manera eficaz los sistemas de agua (Z. Zhang et al., 2023).



## 2.1. Procesos de oxidación avanzada

Una forma prometedora de llevar a cabo la mineralización de este tipo de sustancias es la aplicación de procesos de oxidación avanzada (POA). El concepto de “procesos de oxidación avanzada” fue establecido en 1987 (Lelario et al., 2016). Los POA's son procesos fisicoquímicos que operan a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, con la cual se puede llegar hasta la mineralización y son capaces de producir cambios profundos en la estructura química de agentes contaminantes, favorecen la formación de elevadas concentraciones de radicales hidroxilos ( $\bullet\text{HO}$ ) (Rodríguez Peña et al., 2020), Además de los radicales hidroxilos, otras especies reactivas de oxígeno como  $\bullet\text{SO}_4^-$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\bullet\text{HO}_2$ , etc., también son capaces de degradar los contaminantes (Rayaroth et al., 2022). Los POA's se pueden clasificar en cuatro grupos: fotoquímicos (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub> y UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fotocatalíticos (foto-fenton y UV/TiO<sub>2</sub>), ozonización (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) sonólisis, electroquímica de POA's (M'Arimi et al., 2020).

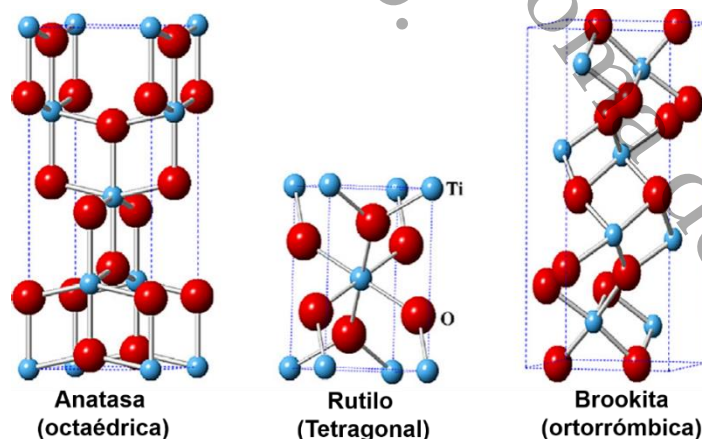
## 2.2. Fotocatálisis heterogénea

Uno de los puntos más importante de la fotocatálisis de semiconductores heterogéneos es que tanto la oxidación como la reducción ocurren en un proceso de un solo recipiente. Por tanto, la fotocatálisis conduce a reacciones orgánicas redox únicas que no pueden lograrse mediante técnicas convencionales que utilizan oxidantes o reductores. Se espera que la fotocatálisis de semiconductores sea un nuevo método para la síntesis química fina de moléculas de gran valor, como los medicamentos quirales. Sin embargo, el uso de fotocatalizadores semiconductores en reacciones estereoselectivas ha sido limitado hasta ahora. Este tipo de fotocatálisis, especialmente usando dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), ha llamado mucho la atención en muchos campos. La fotocatálisis heterogénea con semiconductores tiene varias grandes ventajas; Conduce a transformaciones redox únicas en un solo recipiente; No son necesarios reductores u oxidantes particulares; Evita el uso de reactivos peligrosos y nocivos; Procede en condiciones suaves (temperatura y presión normales); Los semiconductores como el TiO<sub>2</sub> son químicamente estables, fácilmente separables y reutilizables. Por lo tanto, este tipo de fotocatálisis parece muy prometedor para convertirse en procesos químicos “verdes” (Kohtani et al., 2019).

El TiO<sub>2</sub> ha demostrado ser uno de los semiconductores más prometedores debido a su amplia banda prohibida (3,20 eV) bajo luz ultravioleta. El TiO<sub>2</sub> existe en tres formas cristalinas como se observa en la **Figura 1**, anatasa y rutilo son los tipos más comunes, y el tamaño cristalino del rutilo es siempre mayor que el de la fase anatasa. La brookita es la tercera forma estructural, una estructura ortorrómbica, pocas veces se utiliza y no tiene interés para la mayoría de las aplicaciones. La brookita y la anatasa cristalina, por encima de 600 °C, experimentan una transición de fase y se convierten en la fase rutilo. Generalmente, la transformación de fase de anatasa a rutilo ocurre entre 600 y 700 °C, pero, para ciertas aplicaciones, se requiere que el TiO<sub>2</sub> anatasa sea estable a 900 °C. Generalmente, las nanopartículas de anatasa TiO<sub>2</sub> se estabilizan mediante la adición de cationes. Las técnicas de síntesis de TiO<sub>2</sub> generalmente requieren altas temperaturas para cristalizar el material amorfo en una de las fases de TiO<sub>2</sub>, como brookita, anatasa y rutilo, lo que en consecuencia conduce a partículas más grandes y materiales típicamente no porosos. Estas propiedades hacen del TiO<sub>2</sub> un material ideal para soporte de catalizadores heterogéneos (Bagheri et al., 2014) (Katal et al., 2020).

**Figura 1**

*Fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>.*



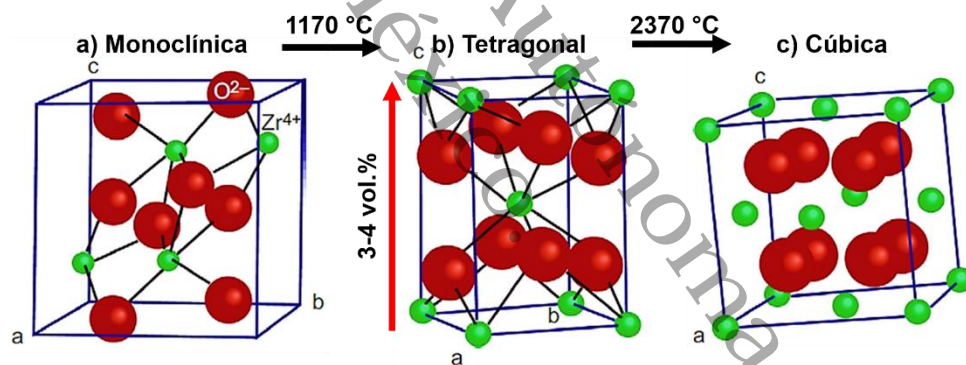
*Nota.* La figura representa las fases del TiO<sub>2</sub> (*anatasa, rutilo y brookita*. Por (Katal et al., 2020).

### 2.3. Óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ )

El óxido de zirconio es un material en forma cristalina que proporciona un excelente aislamiento térmico, una alta resistencia a las fracturas y elevada presión térmica. Su forma natural, presenta una estructura cristalina monoclinica, aunque también se puede encontrar fundido en una estructura tetragonal o cúbica. El óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) es un material que, por su versatilidad, abarca un amplio campo de aplicación, desde los cerámicos estructurales como los refractarios, a los biomateriales y las celdas de combustibles como materiales funcionales, así como también en el área médica, química y farmacéutica. La versatilidad del zirconio se debe a que presenta diferentes estructuras cristalinas y cada una de ellas tiene propiedades propias que se diferencian de las demás. El dióxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) al ser un material de carácter anfótero, con tres fases cristalinas como se observa en la **Figura 2**: monoclinica, tetragonal y cúbica, las cuales presentan distintas propiedades (Farid, 2019a).

**Figura 2**

*Celdas unitarias de  $\text{ZrO}_2$ .*



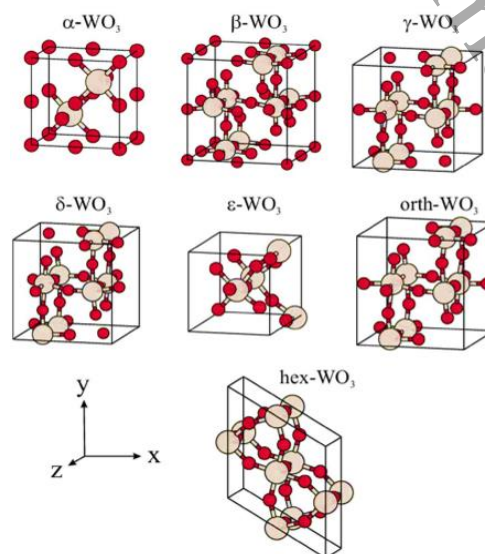
*Nota.* Tipos de Celdas unitarias de  $\text{ZrO}_2$  (a) zirconio cúbica, (b) tetragonal y (c) monoclinica. Por (Farid, 2019b).

## 2.4. Óxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>)

El óxido de tungsteno (VI), también conocido como trióxido de tungsteno o anhídrido de tungsteno, WO<sub>3</sub>, es un compuesto químico que contiene oxígeno y tungsteno, un metal de transición. El trióxido de tungsteno es un semiconductor tipo n que ha sido estudiado vigorosamente como un foto-ánodo para el uso de electrólisis solar. Este material tiene una energía de banda (band gap) entre 2.7- 2.8 eV, por lo que puede aprovechar una porción importante de los fotones irradiados en la tierra. Se obtiene como intermediario en la recuperación de tungsteno de sus minerales. Los minerales de tungsteno se tratan con álcalis para producir WO<sub>3</sub>. La reacción adicional con carbono o hidrógeno reduce el trióxido de tungsteno al metal puro. El WO<sub>3</sub> presenta polimorfismo, definido como la habilidad que el material presente diferentes estructuras cristalinas a diferentes temperaturas como se observa en la **Figura 3**. El WO<sub>3</sub> presenta al menos siete estructuras polimórficas a temperatura ambiente, siendo la monoclinica la más estable. A temperaturas más altas ésta se transforma a la fase ortorrómbica o a la tetragonal (Díaz Reyes et al., 2011) (Kalanur et al., 2018). La ventaja de que el WO<sub>3</sub> presente este fenómeno es que se pueden sintetizar diferentes nanoestructuras del material y comparar sus foto-eficiencias.

**Figura 3**

*Tipos de Fases de WO<sub>3</sub>.*



*Nota.* Tipos de fases a de WO<sub>3</sub>. Por (Kalanur et al., 2018).

## 2.5. Sildenafil (viagra)

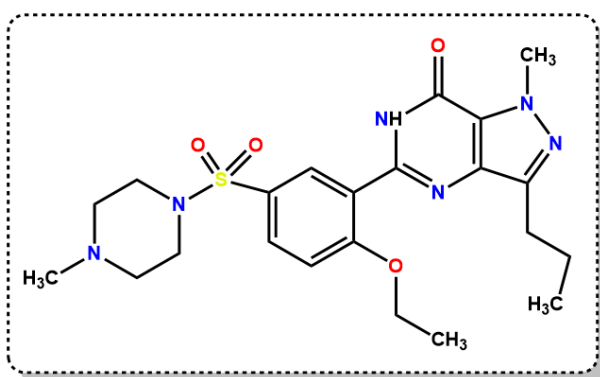
El sildenafil (Viagra) se usa para tratar la disfunción eréctil en los hombres (impotencia; incapacidad para tener una erección o mantenerla). El sildenafil pertenece a una clase de medicamentos llamados inhibidores de la fosfodiesterasa (PDE, por sus siglas en inglés). La acción del sildenafil es tratar la disfunción eréctil aumentando el flujo sanguíneo al pene durante la estimulación sexual. Ese aumento del flujo de sangre puede provocar una erección.

El sildenafil es efectivo en el 70% de los sujetos con impotencia de diversa etiología, siendo del 90% en la impotencia psicogénica. A diferencia de otros fármacos que requieren una inyección en el pene o un supositorio uretral, el sildenafil se administra por vía oral. El sildenafil es el primero (más conocido como Viagra) de los inhibidores selectivos de la fosfodiesterasa de tipo 5 (PDE5).

El sildenafil ha sido el principal tratamiento para la disfunción eréctil, sus principales competidores en el mercado son el vardenafilo (Levitra) y tadalafilo (Cialis), en la **Figura 4** se encuentra la molécula del sildenafil y sus propiedades fisicoquímicas

**Figura 4**

*Propiedades fisicoquímicas del sildenafil.*



### CARACTERÍSTICAS GENERALES

Nombre comercial: **Viagra**

Fórmula: **C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S**

Peso molecular: **474.6 g/mol**

Biodisponibilidad: **40%**

Punto de fusión: **186 – 191 °C**

*Nota.* Representación de una molécula de sildenafil y sus propiedades fisicoquímicas. Por (Zizzamia et al., 2024).



### 2.5.1. Mecanismo de acción

El mecanismo fisiológico responsable de la erección del pene implica la liberación de óxido nítrico (NO) en el cuerpo cavernoso durante la estimulación sexual. Luego, el óxido nítrico activa la enzima guanilato ciclasa, lo que da como resultado niveles elevados de monofosfato de guanosina cíclico (cGMP), lo que produce relajación del músculo liso en el cuerpo cavernoso y permite el flujo sanguíneo (Zeng et al., 2023) (Fusco et al., 2012).

### 2.5.2. Farmacocinética

Se administra por vía oral, absorbiéndose rápidamente siendo su biodisponibilidad absoluta del 40%. La farmacocinética es lineal dentro del rango de dosis recomendadas, siendo las concentraciones plasmáticas máximas alcanzadas a los 30-120 minutos de la administración en ayunas. Cuando el fármaco se toma con los alimentos, la velocidad de la absorción se reduce, con un retraso de 1 hora en llegar a las concentraciones plasmáticas máximas y una reducción de las mismas en un 29%. Menos del 0.001% de la dosis administrada se recupera a los 90 minutos en el semen de los voluntarios (Alwhaibi et al., 2021).

### 2.5.3. Volumen de distribución

El volumen de distribución medio en estado estacionario documentado para sildenafil es de aproximadamente 105 L, un valor que sugiere que el medicamento se distribuye en los tejidos (Unegbu et al., 2017).

### 2.5.4. Metabolismo

El metabolismo del sildenafil se ve facilitado principalmente por las isoenzimas microsomales hepáticas CYP3A4 y, en menor medida, por las isoenzimas hepáticas CYP2C9. El metabolito circulante predominante resulta de la N-desmetilación del sildenafil. Este metabolito resultante particular posee una selectividad por fosfodiesterasa que es similar a la molécula original de sildenafil y una potencia *in vitro* correspondiente para PDE5 que es aproximadamente el 50% de la del fármaco original (Foti et al., 2010).



### 2.5.5. Ruta de eliminación

Después de la administración oral, el sildenafil se excreta como metabolitos predominantemente en las heces (aproximadamente el 80 % de la dosis oral administrada) y en menor medida en la orina (aproximadamente el 13 % de la dosis oral administrada) (Khairy et al., 2021).

### 2.5.6. Vida media

La vida media de la fase terminal observada para el sildenafil es de aproximadamente 3 a 5 horas.

Las siguientes características farmacológicas se obtuvieron de la base de datos *DRUGBANK*, en esta base de datos se obtiene información y características farmacológicas de fármacos como mecanismo de acción, farmacocinética, volumen de distribución, metabolismo, ruta de eliminación y vida media del sildenafil.

### 2.5.7. Degradación del sildenafil

Particularmente el sildenafil debido a su uso cada vez más difundido, ha sido detectado en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas a bajas concentraciones. Se han realizado estudios metabólicos del sildenafil en diferentes animales y humanos, identificándose tres metabolitos principales: des-metil sildenafil, des-etil sildenafil y sildenafil propil-oxido (Demarchi & Bono, 2019).

La degradación asistida por ultrasonidos del sildenafil mediante Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mesoporoso, eliminando casi por completo 50 ppm de sildenafil en 120 min de reacción (Jia et al., 2023).

Se utilizó un compuestos piezoeléctricos MoS<sub>2</sub>/NaBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> para la degradación PDE- 5i sildenafil mediante ultrasonido, obtuvo una degradación catalítica 99.8% sildenafil con una concentración de 10 ppm en 60 min (Zeng et al., 2023).

Se estudió la fotólisis del sildenafil y su metabolito N-desmetil sildenafil bajo radiación solar simulada, identificando intermediarios y productos de transformación (Zizzamia et al., 2024). Estos resultados fueron confirmados en la fototransformación solar del sildenafil en disoluciones diluidas (pH = 7,4) con ácido húmico expuesta a luz solar simulada donde la degradación del sildenafil fue muy poca debido a la producción de subproductos (Herbert et al., 2015).



Una de las alternativas para la eliminación de este fármaco es a partir de uno procesos de oxidación avanzada es la fotocátalisis heterogénea de semiconductores es uno de los métodos POA's más prometedores para la degradación de este fármaco debido a su alta eficiencia de degradación y mineralización, baja toxicidad, bajo costo y capacidad para funcionar en condiciones ambientales. Cabe mencionar que el desarrollo de fotocatalizadores eficientes se realiza buscando incrementar la separación de cargas para disminuir la tasa de recombinación, así como para reducir la energía de brecha prohibida para extender su absorción a la región visible de luz solar.

Los semiconductores nanoestructurados muestran un gran potencial para la remediación ambiental debido a la oxidación fotocatalítica, que se activa bajo la luz solar o luz ultravioleta (Chen et al., 2020). El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>, Titania) es un semiconductor con una brecha prohibida del orden de 3.0 eV y ha sido considerado como el fotocatalizador ideal debido a sus propiedades fisicoquímicas: no es soluble en medio líquido, es barato y puede ser reutilizable, posee alta resistencia a la corrosión fotoquímica, la fotocátalisis se lleva a cabo a temperatura ambiente (Hashimoto et al., 2005).

Para mejorar la actividad fotocatalítica de la Titania, la mezcla de fases, el dopado con metales y no-metales, así como el acoplamiento de semiconductores formando heteroestructuras, se han considerado buenas alternativas al permitir inducir efectos sinérgicos, que en algunos casos conducen a reducir el band gap, así como a promover la separación de los portadores de carga foto-inducidos disminuyendo los procesos de recombinación electrón-hueco. Las propiedades del TiO<sub>2</sub> pueden mejorarse mediante la incorporación de óxidos binarios y ternarios como ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, PdO, CuO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales aportan versatilidad para optimizar sus características fisicoquímicas en reacciones fotocatalíticas (Ismael, 2020).

En la **Tabla 1**, se muestra un cuadro donde distintos autores han trabajado con moléculas de fármacos a degradar, han utilizado diferentes catalizadores para lograr las degradaciones, incluso algunos autores han llegado a la mineralización.



**Tabla 1**

*Cuadro de distintos autores que han trabajado degradando contaminantes emergentes*

CATALIZADOR	BAND GAP (eV)	IRRADIACIÓN	MOLÉCULA	DEGRADACIÓN	MINERALIZACIÓN	REF.
TiO <sub>2</sub> P25	3.20	UV	acetaminofén	80%	90%	(Jallouli et al., 2017)
TiO <sub>2</sub> -CPE	3.20	UV-vis	cloranfenicol	80.47%	-	(Awofirany et al., 2020)
TiO <sub>2</sub> /SNMI L-101(Cr)	2.25	UV-vis	atenolol	80%	82%	(Mehrabadi & Faghihian, 2018)
1% Ag/TiO <sub>2</sub>	3.05	UV-vis	sildenafil	99.73%	-	(Magaña 2023)
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	3.30	UV	rodamina B	100%	-	(Siwińska-Ciesielczyk et al., 2020)
WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.27	Visible	aspirina	98%	-	(Tahir et al., 2019)
			cafeína	97%		
			progesterona,	92.3%		(Sabouni &
ZnO	3.20	UV	ibuprofeno,	94.5%	-	Gomaa,
			naproxeno	98.7%		2019)

*Nota.* Esta tabla se muestran las investigaciones de catalizadores óxidos mixtos en fotodegradación de diferentes contaminantes emergentes. Elaboración propia.



**Tabla 1.**

*Cuadro de distintos autores que han trabajado degradando contaminantes emergentes*

CATALIZADOR	BAND GAP (eV)	IRRADIACIÓN	MOLÉCULA	DEGRADACIÓN	MINERALIZACIÓN	REF.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.10	UV-Vis	clorofenol	90%	-	(Palanisamy et al., 2013)
TiO <sub>2</sub> / ZnO	3.20	UV	ibuprofeno	90%	-	(Tanveer et al., 2019)
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	3.30	UV	metformina	50%	-	(Carbuloni et al., 2020)
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> /rGO	2.93	UV-Vis	ofloxacina	94.6%	40%	(Ding et al., 2023)
Cu <sub>2</sub> O/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.70	UV-Vis	acetaminofén	92.50%	-	(Chau et al., 2022a)
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	3.06	Uv	rodamina B	95%	-	(Liu et al., 2019)
WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	3.00	Visible	fenantreno	98%	.	(Cai et al., 2019)
ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	2.75	Visible	rodamina B	90%	-	(M. Li et al., 2013)
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -MoS <sub>2</sub>	3.00	UV-Vis	naproxeno	96%	-	(Talukdar et al., 2021)

*Nota.* Esta tabla se muestran las investigaciones de catalizadores óxidos mixtos en fotodegradación de diferentes contaminantes emergentes. Elaboración propia.

En base a los antecedentes mencionados, en este trabajo se propone mejorar las propiedades fisicoquímicas del TiO<sub>2</sub> generando catalizadores ternarios de óxidos mixtos para ser evaluados en la fotodegradación del fármaco sildenafil que es uno de los contaminantes en aguas residuales.



### III. Justificación

Se tiene evidencia de que los sistemas ternarios de óxidos metálicos tienen mejores propiedades electrónicas y fotocatalíticas para la eliminación de contaminantes emergentes en medio acuoso usando luz solar, sin embargo, el sistema  $TiO_2-ZrO_2$  puede modificarse con diferentes concentraciones de  $WO_3$ , sin embargo, para los procesos fotocatalíticos no se tiene la evidencia de cuál será la cantidad óptima de  $WO_3$  para tener un catalizador óptimo de  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$ , asimismo, este sistema puede tratarse a diferentes temperaturas de calcinación (500 y 800 °C), a 800 °C este trióxido manifiesta la fase cristalina titanato de zirconio ( $ZrTiO_4$ ), la cual presenta una efectiva actividad fotocatalítica, ya que, mejora el rendimiento de este proceso debido a la separación  $e^-/h^+$  en la eliminación de contaminantes (Fazaeli et al., 2024).

### IV. Pregunta de investigación

¿Cómo afectan la cantidad de  $WO_3$  y la variación en la temperatura de tratamiento en la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  para la degradación del sildenafil?

### V. Hipótesis

Los catalizadores de  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  con la cantidad de  $WO_3$  optimizada tratados a 500 y 800 °C pueden ser más eficientes en la oxidación fotocatalítica solar del Sildenafil en medio acuoso con respecto al  $TiO_2-ZrO_2$  y  $TiO_2$  puro.



## VI. Objetivos

### 6.1 Objetivo general

Analizar el efecto de la cantidad de  $WO_3$  y la variación en la temperatura de tratamiento (500 y 800 °C) en catalizadores de  $TiO_2-ZrO_2$  empleados en la oxidación fotocatalítica solar del sildenafil.

### 6.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el catalizador  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  por el método sol-gel, considerando una relación  $TiO_2-ZrO_2$  de 75%-25% y de  $WO_3$  1, 3, 5, 7 y 10%; a dos temperaturas de tratamiento: 500 °C y 800 °C.
- Caracterizar los catalizadores obtenidos mediante métodos fisicoquímicos tales como: Análisis Termogravimétrico, Adsorción-desorción de  $N_2$ , Difracción de Rayos X, Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Fotoluminiscencia, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales mediante la oxidación del sildenafil en medio acuoso con luz solar.
- Determinar la estabilidad del catalizador más activo por medio de ciclos de reúsos, así como con una caracterización posterior a la evaluación.
- Determinar las especies reactivas que describen el mecanismo de reacción fotocatalítico en el material más activo.
- Asociar las caracterizaciones con la evaluación fotocatalítica.



## VII. Metodología

Todos los catalizadores heterogéneos se sintetizaron en el laboratorio de síntesis y caracterización de materiales catalíticos, materiales anticorrosivos y de protección ambiental, ubicado en el Centro de Investigación e Ciencia y Tecnología (CICTAT) de la DACB-UJAT. Se utilizó el método sol-gel para la síntesis de los catalizadores óxidos mixtos.

### 7.1 Preparación de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> modificados con ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> por el método sol-gel

En este trabajo, se sintetizaron **10** catalizadores de TiO<sub>2</sub> con ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> óxidos mixtos modificando su relación porcentual en peso (p/p%) por el método sol-gel y modificando la temperatura de calcinación de 500 °C y 800 °C. En la **Tabla 2** se pueden observar la variación en porcentajes para la TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>.

**Tabla 2**

*Variación de porcentaje en peso para la obtención de los soportes óxidos mixtos.*

TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Clave TZW
75%	25%	0%	TZ <sub>500</sub>
74.25%	24.75%	1%	TZW <sub>1500</sub>
72.75%	24.25%	3%	TZW <sub>3500</sub>
72.5%	22.5%	5%	TZW <sub>5500</sub>
69.75%	23.25%	7%	TZW <sub>7500</sub>
67.5%	22.5%	10%	TZW <sub>10500</sub>
75%	25%	0%	TZW <sub>800</sub>
74.25%	24.75%	1%	TZW <sub>1800</sub>
72.75%	24.25%	3%	TZW <sub>3800</sub>
72.5%	22.5%	5%	TZW <sub>5800</sub>
69.75%	23.25%	7%	TZW <sub>7800</sub>
67.5%	22.5%	10%	TZW <sub>10800</sub>

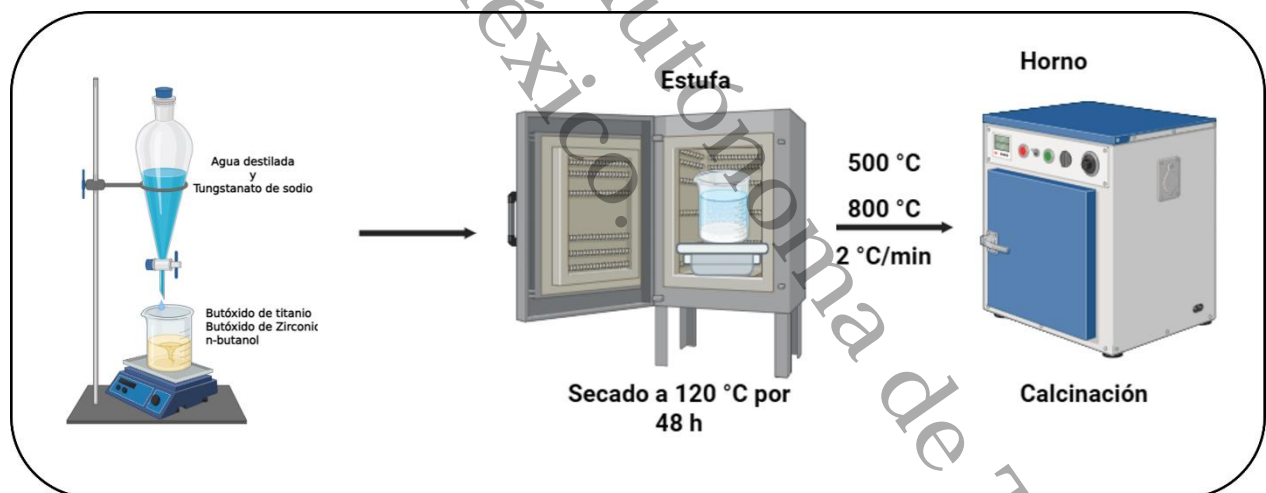
*Nota.* Elaboración propia.

Se utilizaron como precursores metálicos, butóxido de titanio (IV)  $Ti [O(CH_2)_3CH_3]_4$  (97% Aldrich), butóxido de zirconio  $Zr [OCH_2CH_2CH_2CH_3]_4$  (80% Aldrich), la síntesis se llevó a cabo en un vaso precipitado con los alcóxidos metálicos con una mezcla de n-butanol (99.9 %, Baker) y sec-butanol, manteniendo una agitación constante y para los catalizadores de tungsteno se agregó una solución de la sal precursora de tungstato de sodio dihidratado ( $NaWO_4 \cdot x2H_2O$ , Meyer). Finalmente, se dejó a un goteo lento de agua destilada.

Se utilizaron las siguientes relaciones con el fin de obtener materiales porosos: alcóxido/butanol=1/8 en volumen y alcóxido/agua=1/16 en volumen. Terminada la adición, se dejó con agitación durante 24 h para obtener el gel. Posteriormente se obtuvo un gel que se sometió a un proceso de secado en una estufa a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 h. Estos materiales se sometieron a un proceso térmico de calcinación de 500 y  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas a  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  como se muestra en la **Figura 5**.

**Figura 5**

*Síntesis de los catalizadores por el método sol-gel.*



*Nota.* Proceso de la síntesis de catalizadores  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  por el método sol-gel. Elaboración Propia.



## 7.2 Técnicas de caracterización de los catalizadores heterogéneos.

### 7.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica nos permite la identificación de fases cristalinas, la determinación de transiciones de fase, tamaños promedios de cristal y fenómenos de cristalización, se realizaron por difracción de rayos X para polvos. El equipo utilizado fue un difractoro marca Bruker AXS modelo D2 Phaser, equipado con un tubo de Cu, siendo la radiación correspondiente a la transición CuK $\alpha$  con una longitud de onda de 1.5418 Å de 20° a 80° en la escala 2 $\theta$ , en un paso de 0.02° y con un tiempo de paso de 1 segundo, con el detector rápido ojo de lince modo 1D y porta muestras para 6 muestras automatizado.

### 7.2.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

Presencia de plasmones de resonancia específica ocasionados por nanopartículas metálicas depositadas sobre el material. Los espectros de reflectancia difusa de los soportes se obtuvieron con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2600, provisto con una esfera de integración, útil en el análisis de polvos. Se analizó en la región de 200-800 nm utilizando BaSO<sub>4</sub> como estándar blanco de reflectancia para la obtención de la línea base.

### 7.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los análisis de morfología de partículas correspondientes a los materiales sintetizados se efectuaron a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL, modelo JSM-6010LA de alto vacío con detector de energía dispersa EDS. Las muestras se colocaron en cinta de carbón conductor en un soporte de aluminio y se escaneó una muestra con un voltaje acelerado de 20 KV; posteriormente se desarrolló un análisis elemental semicuantitativo para los elementos presentes en las muestras; las imágenes adquiridas se procesaron con el software InTouchScope.



#### 7.2.4 Adsorción-desorción de N<sub>2</sub>

Esta técnica permite determinar las propiedades físicas del material como el área específica del soporte, así como el tamaño y volumen de poros. La caracterización de las propiedades texturales de los catalizadores se llevó a cabo por adsorción física de N<sub>2</sub> (Praxair 5.0 U.A.P.) a -196 °C mediante un equipo marca Micromeritics Modelo TriStar II. Se efectuaron determinaciones de área específica (Sg) empleando el método B.E.T. (Brunauer, Emmet, & Teller.), volumen de poros (Vp) y distribución de diámetro de poros (DP) por el método BJH.

#### 7.2.5 Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)

Es un análisis térmico donde se determinan las propiedades físicas de los compuestos químicos y materiales en función de la temperatura controlada.

El Análisis Termogravimétrico (TGA) registra la evolución de la masa pérdida o ganancia (descomposición, por deshidratación, por pérdida de disolvente, etc.) de la muestra en función de la temperatura. En la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) proporciona información sobre los efectos térmicos causados por cambios de entalpía (la fusión, la cristalización, las transformaciones polimórficas, etc.) de la muestra en función de la temperatura. En condiciones de flujo de Argón 20 PSI, una velocidad de calentamiento a 10 °C/min, desde temperatura ambiente a 1000 °C, en un crisol de platino, empleando un analizador DSC-TGA simultaneo con el equipo LABSYS EVO STA.

#### 7.2.6 Espectroscopia de Fotoluminiscencia (FL)

Los espectros de emisión de Fotoluminiscencia (FL) se midieron a temperatura ambiente en un espectrofluorómetro marca Horiba modelo NanoLog, equipado con una lámpara de Xenón de 450 W, la señal de emisión se registró en el rango de  $\lambda=320$  a 385 nm con un incremento de 5 nm, además, fueron utilizados filtros a 400 nm con la finalidad de evitar la detección de emisiones de la lámpara.



### 7.2.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de Alta Resolución

Esta técnica nos brinda información sobre las especies metálicas como el estado de oxidación y los compuestos formados en el catalizador. Los espectros XPS de las muestras se registraron utilizando un espectrómetro SPECS® con un analizador de energía hemisférico PHOIBOS® 150 WAL con resolución angular ( $<0,5$  grados), equipado con un XR 50 X-Ray Al-ray y  $\mu$ -FOCUS 500 X -Fuentes de monocromador de rayos (línea de excitación de Al). Para proteger la muestra fresca y gastada del contacto con el aire, la muestra se transfirió a la cámara XPS sin exponerla al aire (utilizando una cámara XPS móvil bajo Ar). Se utilizó como referencia la energía de enlace de C 1s (284,8 eV). Las energías de unión (BE) y las intensidades para la cuantificación química se determinaron después de restar un fondo de tipo Shirley de los espectros de fotoemisión utilizando el software XPS Peak 4.1.

### 7.3 Degradación Fotocatalítica del sildenafil

El sildenafil fue aislado por un método de extracción líquido-sólido. Se trituraron tabletas comerciales de sildenafil de 100 mg, posteriormente en un vaso precipitado de 250 mL, se agregó 120 mL de agua destilada y 30 mL de metanol. La mezcla se dejó por agitación 15 min y finalmente se dejó evaporar los solventes por 2 horas.

La degradación se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 300 mL dentro del simulador solar SUNTEST CPS+ Atlas programable como se observa en la **Figura 6**, el rango de emisión del simulador abarca de 250 a 765  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ , éste se programó para emitir 32  $\text{W}/\text{m}^2$  de radiación UV. Para la fotodegradación se utilizó una solución a una concentración de 50 ppm de sildenafil (>99.0%, Sigma-Aldrich) en presencia de flujo de  $\text{O}_2$ , con 0.25 g de catalizador y a una agitación magnética. Inicialmente se cargó el reactor y se dejó por 30 min sin exposición a la radiación, posteriormente se programó el equipo para iniciar la reacción, así mismo, se sacaron muestras cada 30 min obteniendo 15 mL de muestra con una jeringa de 20 mL por 3 horas de reacción, para estas muestras se utilizaron filtros de Millipore Millex-GN Nylon 0.2  $\mu\text{m}$ . La fotodegradación del sildenafil se analizó por Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) siguiendo la banda de máxima absorbancia para el sildenafil (292 nm) Las constantes de velocidad asociadas a cada material en la fotodegradación se determinaron usando un modelo cinético de pseudo orden 1.

#### Figura 6

*Simulador solar SUNTEST CPS+ Atlas.*



*Nota.* Elaboración Propia.

#### 7.4 Determinación del Carbono Orgánico Total (COT)

Para determinar el COT se utilizó un analizador de COT SHIMADZU serie L como se muestra en la **Figura 7**, equipado con detector infrarrojo no dispersivo. La curva de calibración que se empleó será de 0 a 100 mg/L con una presión de trabajo de 103 kPa. El inyector automático del equipo está dotado con una válvula de 8 puertos. El volumen de inyección que se utilizó fue de 50 µL y la reacción de combustión se realizó en un tubo de cuarzo a 680 °C, acelerada con un catalizador regular de platino (recomendado para concentraciones mayores a 0,5 mg/L de C). Se usó oxígeno puro para análisis como gas de arrastre, con un flujo de 150 mL/min.

A partir del COT se determinó la mineralización del proceso de degradación, que permite evaluar la cantidad de sustancia orgánica convertida en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La mineralización del sildenafil a los diferentes tiempos se determinó mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Mineralización (\%)} = \left( \frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \right)$$

Donde:

COT<sub>0</sub> y COT<sub>t</sub> son las concentraciones del carbono orgánico total inicial y al tiempo t de tratamiento respectivamente.

#### Figura 7

*Analizador de Carbón Orgánico Total (COT).*



*Nota.* Elaboración Propia.



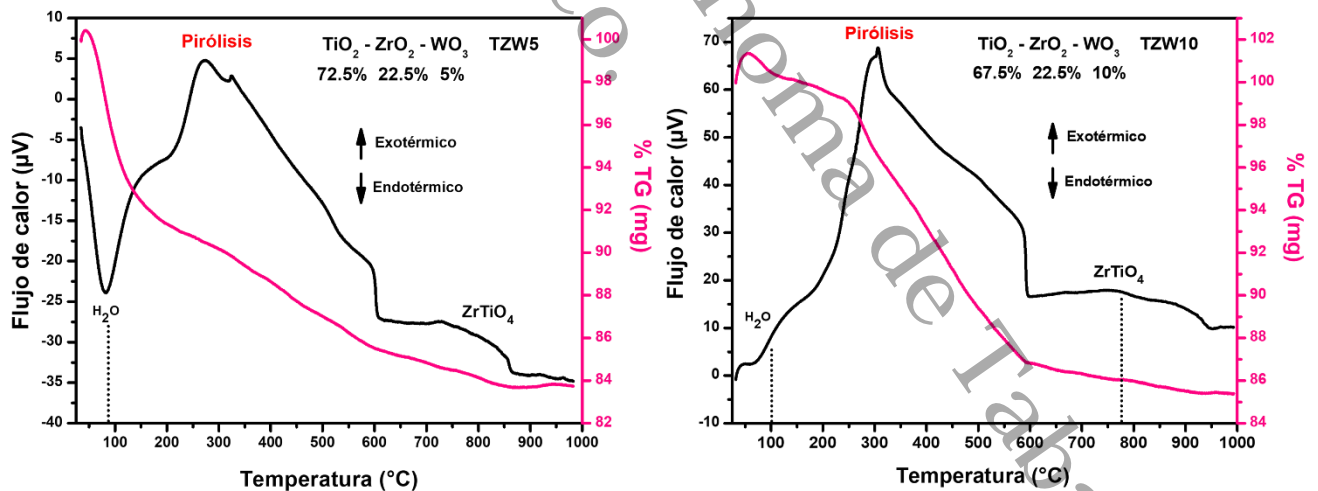
## VIII. Resultados y discusiones de los catalizadores

### 8.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido TGA-DSC simultáneo

Las muestras TZW5 y TWZ10 fueron caracterizadas por Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC) simultáneo, antes de la etapa final en el tratamiento térmico para identificar la pérdida de masa y los cambios endotérmicos y exotérmicos en los catalizadores, así como su estabilidad térmica a distintas temperaturas, como se muestra en la **Figura 8**. Se observan para los dos termogramas un rango de temperatura de trabajo entre 25 a 1000 °C. El análisis termogravimétrico (TGA) del catalizador TZW5 mostró una pérdida de masa correspondiente al 16% mientras que la muestra TWZ10 reflejó un déficit de masa de 15%, esta pérdida de masa es causada principalmente por la humedad y la descomposición de disolventes presentes en el catalizador durante el análisis.

**Figura 8**

Curvas %TGA -DSC del catalizador  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  sintetizado por el método sol-gel.



Nota. Elaboración Propia.



Para la muestra TWZ5 se puede observar que a partir de 100 °C la curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC) manifestó un pico endotérmico que representa la pérdida de agua fisisorbida en el catalizador, posteriormente, con el aumento de la temperatura, se puede observar un pico exotérmico entre 200 a 550 °C que corresponde a la descomposición de materia orgánica proveniente de los precursores metálicos (alcóxidos) y de radicales hidroxilos (OH) de óxidos metálicos a través de una pirólisis (Córdova-Pérez et al., 2022), este banda exotérmica también se presentó en la muestra TWZ10.

Por lo tanto, para ambos materiales analizados se observa una estabilidad térmica a partir de los 600 °C. Por último, en ambos casos se observa un cambio exotérmico entre 700 °C y 800 °C; a esta temperatura se exhibe un cambio estructural, lo cual es atribuido a la formación de la fase cristalina titanato de zirconio ( $ZrTiO_4$ ). Esta fase se manifiesta cuando existe una mayor cantidad de  $TiO_2$  en el sistema  $TiO_2$ - $ZrO_2$  (Cortez-Elizalde et al., 2021).



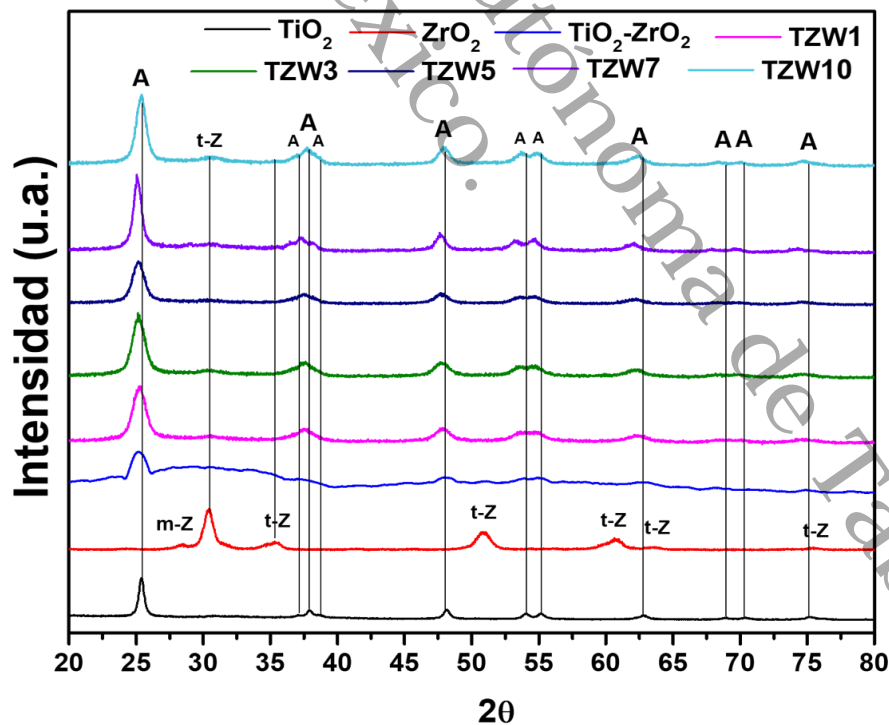
## 8.2. Difracción de Rayos X (DRX).

Para determinar la cristalinidad de los catalizadores, se realizó un análisis por difracción de rayos X. En la **Figura 9** se presentan los difractogramas de los catalizadores  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$ , sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 500 y 800 °C.

En esta figura se muestran los patrones cristalográficos el  $TiO_2$  puro con señales representativas de pura fase anatasa y señales para el  $ZrO_2$  puro de las fases m-  $ZrO_2$  y t-  $ZrO_2$  calcinados a 500 °C. Igualmente se puede ver la diferencia cuando estos óxidos interaccionan generando un catalizador amorfo, se observa una interacción fuerte entre  $TiO_2-ZrO_2$  ( $2\theta=20^\circ$  a  $38.9^\circ$ ) y también se observan señales de fase anatasa del  $TiO_2$  (Manríquez et al., 2004).

**Figura 9**

a) DRX de los catalizadores  $TiO_2$  modificados con  $ZrO_2$  y  $WO_3$  por el método sol-gel calcinados a 500 °C.



Nota. Elaboración Propia.

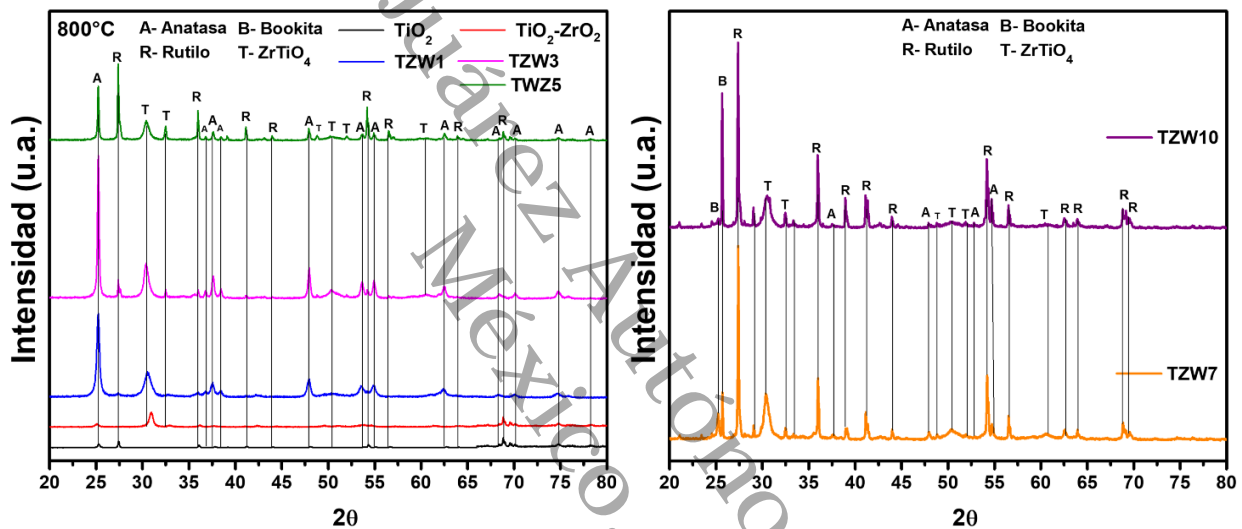


Aquí se puede observar que el  $\text{TiO}_2$  solo manifiesta la estructura cristalina correspondiente a la fase anatasa (A) en  $2\theta$ :  $25.35^\circ$  (101),  $38.12^\circ$  (112),  $48.30^\circ$  (200),  $53.97^\circ$  (105),  $55.27^\circ$  (211),  $62.89^\circ$  (204),  $68.91^\circ$  (116),  $70.49^\circ$  (220),  $75.03^\circ$  (215) con la tarjeta JCPDS No 21-1272. Para el  $\text{ZrO}_2$  las señales identificadas corresponden a la fase cristalina tetragonal (t-Z) en  $2\theta$ :  $30.2^\circ$  (101),  $35.2^\circ$  (110),  $50.6^\circ$  (112),  $60.2^\circ$  (211),  $74.70^\circ$  (220), con la tarjeta JCPDS No. 80-0965 (W. Li & Zhao, 2016). Con respecto al sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  se puede observar que este material manifestó características amorfas, en las cuales no se pueden distinguir picos correspondientes a la fase tetragonal del óxido de zirconio. Sin embargo, si es posible apreciar señales referentes a la fase cristalina anatasa del óxido de titanio, aunque no se definen con precisión, pero se confirman que están presentes (ligeramente cristalino), esto se debe a la mayor proporción que tiene el  $\text{TiO}_2$  con respecto al  $\text{ZrO}_2$  (Mayoufi et al., 2014), ya que en relaciones 1:1 de estos óxidos mixtos muestran baja cristalinidad o forma amorfa (Silahua-Payón et al., 2019). Es evidente que la inserción del  $\text{ZrO}_2$  en el  $\text{TiO}_2$  produce un desplazamiento de la señal del plano 101 hacia la izquierda en el ángulo  $25.35^\circ$  en la escala  $2\theta$ , lo cual indica un aumento en el espaciado interplanar causado por la expansión de la red cristalina (Kim et al., 2009), este efecto también se manifiesta al incorporar diferentes porcentajes de  $\text{WO}_3$  en el  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . La adición de diferentes cantidades de  $\text{WO}_3$  genera que el  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  manifieste un mayor grado de cristalinidad ya que las señales correspondientes a la fase anatasa están mejor definidas, estas señales fueron confirmadas con el programa MDI jade 6, la aparición de esta fase se le atribuye al alto porcentaje de  $\text{TiO}_2$  en los materiales.

En la **Figura 10** se puede observar que a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  el  $\text{TiO}_2$  manifiesta señales correspondientes a la fase cristalina rutilo (R) en  $2\theta$ :  $27.36^\circ$  (110),  $35.96^\circ$  (101),  $41.23^\circ$  (111),  $43.96^\circ$  (210),  $54.30^\circ$  (211),  $56.59^\circ$  (200),  $63.87^\circ$  (310),  $68.95^\circ$  (301) tarjeta JCPDS No 21-1276; sin embargo, se aprecia levemente la señal a  $25.35^\circ$  (101) de la fase anatasa, indicando que el método de síntesis inhibe parcialmente la transformación térmica de la fase anatasa a rutilo.

### Figura 10

DRX de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  modificados con  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{WO}_3$ , por el método sol-gel calcinados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .



Nota. Elaboración Propia.

Al incorporar el  $\text{ZrO}_2$  a esta temperatura de tratamiento térmico, se puede apreciar con la tarjeta indexada de JCPDS No 34-0415 en  $2\theta$ :  $30.42^\circ$  (111),  $32.60^\circ$  (020),  $41.91^\circ$  (121),  $50.90^\circ$  (022),  $53.50^\circ$  (031) correspondiente a la estructura cristalina ortorrómbica del  $\text{ZrTiO}_4$  (T) (George et al., 2012). No obstante, también se logró ubicar señales asociadas a la fase cristalina anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$ . Es evidente que la incorporación del  $\text{ZrO}_2$  inhibe también la transformación parcial de la fase anatasa a rutilo, la cual se manifiesta a partir de los  $750\text{ }^\circ\text{C}$  (Arévalo-Pérez et al., 2020), generando una sinergia entre las fases anatasa, rutilo y ortorrómbica. La adición de  $\text{WO}_3$  a diferentes cantidades en el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  manifiesta efectos variados en la cristalinidad de las muestras.



En la concentración más baja del  $WO_3$ , se pueden notar claramente señales para las fases cristalinas anatasa del  $TiO_2$  y la fase ortorrómbica del  $ZrTiO_4$ ; sin embargo, débilmente aparecen señales atribuidas a la fase rutilo del  $TiO_2$ . Cuando la cantidad de  $WO_3$  aumenta al 3%, las señales de las fases cristalinas anatasa, ortorrómbica y rutilo se incrementan. Pero al incrementar la cantidad a 5% de  $WO_3$ , las señales correspondientes a las fases anatasa y ortorrómbica disminuyen mientras que la fase rutilo aumenta. Al seguir incorporando una mayor cantidad de  $WO_3$  (7 a 10%), las señales referentes a la anatasa casi no se perciben y las señales para la fase rutilo y ortorrómbica aumentan. Para estos últimos materiales se hace presente la fase cristalina broquita (B) del  $TiO_2$ , la cual aumenta en intensidad con la mayor cantidad de  $WO_3$ . Dado lo anterior, se puede mencionar que el principal efecto del  $WO_3$  a diferentes cantidades en el sistema  $TiO_2-ZrO_2$  es inhibir la transformación de la fase anatasa a rutilo a bajas concentraciones, sin embargo, cuando se excede el 5% de  $WO_3$  en los materiales, esta transformación de fases permite que se presente una muy baja cristalinidad en la anatasa y aparece la fase cristalina broquita que se incrementa con la cantidad de  $WO_3$  (Palliyaguru et al., 2020).

A través de los difractogramas en las muestras se logró calcular el tamaño promedio de los cristales en nanómetros (nm) mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, para los planos de mayor intensidad correspondiente a las fases cristalinas anatasa, rutilo y ortorrómbica del  $ZrTiO_4$ , lo cual se presenta en la **Tabla 3**. Aquí se logra observar que la incorporación del  $ZrO_2$  en el  $TiO_2$  reduce el tamaño promedio de cristal, lo cual es ocasionado por el mayor tamaño de los iones  $Zr^{4+}$  (0.72Å) con respecto a los iones  $Ti^{4+}$  (0.61Å), produciéndose una distorsión de la red, que en consecuencia inhibe la nucleación, lo que dificulta el crecimiento cristalino limitando su tamaño (Badli et al., 2017). Cuando al sistema  $TiO_2-ZrO_2$  es adicionado el  $WO_3$  el tamaño promedio de cristal aumenta ligeramente, en las muestras TZW1, TZW3, y TZW5 estos valores son cercanos, con poca diferencia, siendo el TZW3 el de valor más alto. Sin embargo, al incrementar el contenido de  $WO_3$  a 7%, mejora significativamente la cristalinidad de la fase anatasa, pero cuando se presenta el mayor contenido de  $WO_3$  (10%) el tamaño promedio de cristal decrece.



Ya que las señales correspondientes a la fase anatasa están mejor definidas debido a la presencia del WO<sub>3</sub>, genera que los tamaños promedio de cristales sean mayores con respecto al TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, exhibiendo una mejor presencia de la anatasa en el sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, para aplicaciones fotocatalíticas.

**Tabla 3**

*Tamaño promedio de cristal (nm) de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel calculado por la ecuación de Scherrer.*

Catalizador	Anatasa (TiO <sub>2</sub> ) (101)	Rutilo (TiO <sub>2</sub> ) (110)	Ortorrónica (ZrTiO <sub>4</sub> ) (111)
TiO <sub>2</sub>	14.89	-	-
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 500	9.42	-	-
TZW1 <sub>500</sub>	10.20	-	-
TZW3 <sub>500</sub>	11.08	-	-
TZW5 <sub>500</sub>	10.92	-	-
TZW7 <sub>500</sub>	14.84	-	-
TZW10 <sub>500</sub>	12.03	-	-
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 800	20.15	-	8.50
TZW1 <sub>800</sub>	23.76	-	10.01
TZW3 <sub>800</sub>	37.80	53.16	15.93
TZW5 <sub>800</sub>	48.3	54.69	12.64
TZW7 <sub>800</sub>	-	64.44	16.17
TZW10 <sub>800</sub>	-	59.90	12.42

*Nota.* Elaboración propia

Con respecto a las muestras tratadas a 800 °C, para el sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> se muestran los valores del tamaño promedio de cristal para la fase anatasa (20.15 nm) y de la fase ortorrónica de ZrTiO<sub>4</sub> (8.50 nm). La presencia de WO<sub>3</sub> en la muestra TZW1 a esta temperatura incrementa el tamaño promedio de cristal para las fases anatasa y ortorrónica de ZrTiO<sub>4</sub>, mejorando la cristalinidad de estas fases.



El incremento de  $WO_3$  a 3% produce que aparezca la fase cristalina rutilo con un tamaño promedio de cristal de 53.16 nm, y las fases anatasa y ortorrómbica se incrementan notablemente, lo cual indica que este material tiene un mayor grado de cristalinidad.

En el material TZW5<sub>800</sub>, las fases cristalinas anatasa y rutilo aumentan en su tamaño promedio de cristal, mientras que la fase ortorrómbica disminuye. Se puede notar que, al continuar la adición de  $WO_3$ , en la muestra TZW7<sub>800</sub>, desaparece la fase anatasa y el valor del tamaño promedio de cristal aumenta para las fases rutilo y ortorrómbica y que en el caso del material TZW10<sub>800</sub> sucede lo contrario. A esta temperatura de tratamiento podemos observar que la adición de  $WO_3$  mejora la cristalinidad (tamaño promedio de cristal) de la anatasa hasta el 5%; en el caso de la fase ortorrómbica, mejora hasta el 3% y aparece la fase rutilo. A partir del 7% desaparece la fase anatasa, aumenta la fase rutilo y ortorrómbica; estas últimas se reducen en la muestra con mayor contenido de  $WO_3$ .

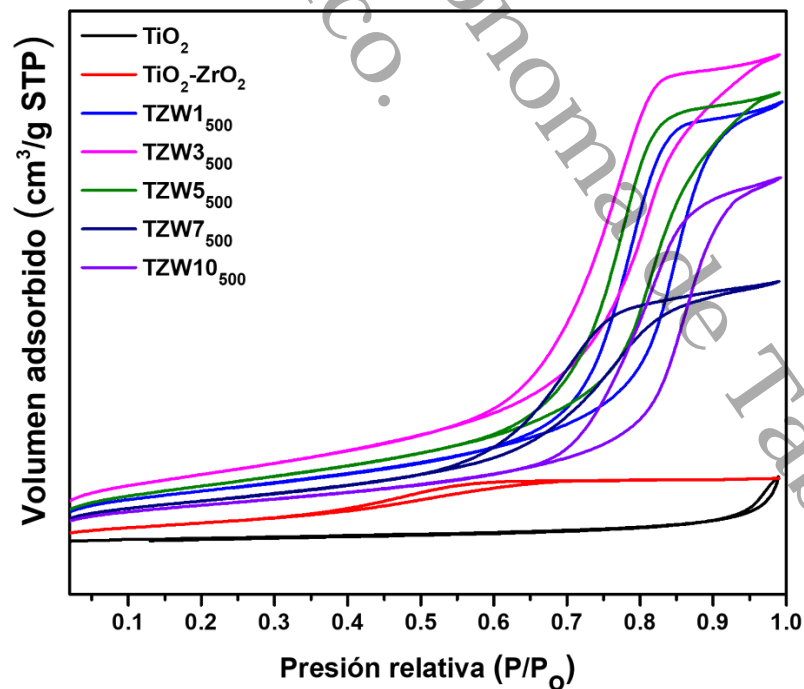


### 8.3. Adsorción-desorción de $N_2$

En la **Figura 11** se aprecia la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  para el  $TiO_2$  puro tratado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual exhibe una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC con un área de adsorción monomolecular a bajas presiones relativas ( $P/P_0$ ), lo cual es característico de materiales mesoporos con una meseta de saturación final de longitud variable. Además, está acompañada por un lazo de histéresis apenas perceptible que podría ser tipo H1 con una geometría de poros parecida a una botella de tinta, donde el ancho de la distribución del tamaño del cuello es similar al ancho del poro en el material. Al añadir el  $ZrO_2$  en el  $TiO_2$  se mantiene una isoterma tipo IV(a), pero con una mayor cantidad de volumen adsorbido del adsorbato. Sin embargo, el lazo de histéresis para este material es inusual (H5), el cual está asociado a estructuras mesoporosas abiertas y parcialmente bloqueadas (Thommes et al., 2015).

**Figura 11**

*Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para catalizadores  $TiO_2$  modificados con  $ZrO_2$  y  $WO_3$  preparados por el método sol-gel y calcinados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .*



*Nota.* Elaboración Propia.



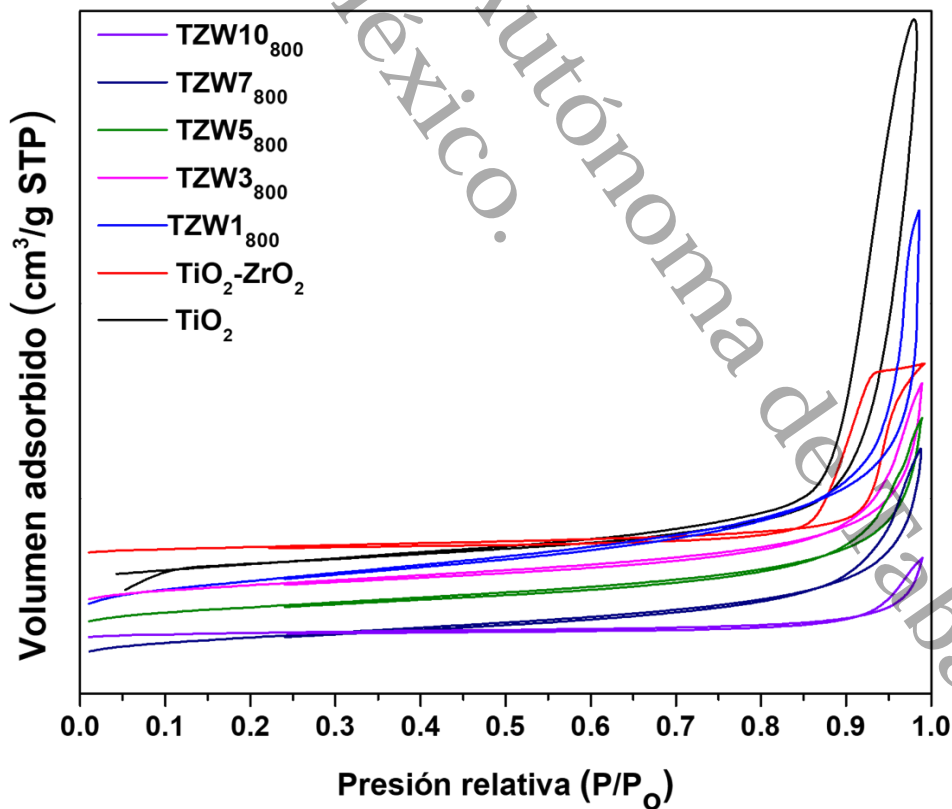
Cuando se incorpora el  $WO_3$  en el sistema  $TiO_2$ - $ZrO_2$  se conserva una isoterma tipo IV(a) en todos los materiales. Para las muestras TZW1, TZW3 y TZW5, la cantidad de volumen absorbido de adsorbato es cercana. No obstante, al aumentar la cantidad de  $WO_3$  a 7%, este volumen se reduce significativamente, pero al añadir el máximo contenido de  $WO_3$ , el volumen vuelve a incrementarse. Estos materiales (TZW) ahora presentan un lazo de histéresis tipo H1, como lo manifestó el  $TiO_2$  puro. En este análisis para los materiales tratados a 500 °C, el efecto que tiene el  $WO_3$  en el sistema  $TiO_2$ - $ZrO_2$  es reajustar la geometría de los mesoporos abiertos o parcialmente bloqueados a geometría de poros parecida a una botella de tinta.



En la **Figura 12**, se observan las isothermas de adsorción-desorción correspondientes a los materiales tratados térmicamente a 800 °C. El TiO<sub>2</sub> manifiesta una isoterma tipo IV(a) y un lazo de histéresis tipo H1, con valor considerable de volumen adsorbido por parte del adsorbato. Al insertar el ZrO<sub>2</sub> en TiO<sub>2</sub>, el volumen adsorbido de adsorbato se reduce considerablemente, esto causado por la aparición de la fase ortorrómbica (ZrTiO<sub>4</sub>), la cual aporta cristalinidad al material; además, se manifiesta una isoterma tipo IV(a) y un lazo de histéresis tipo H2(b), que es característico de mesoporos con forma de rendija formando agregados no rígidos de partículas laminares (He et al., 2014), (H. Wang et al., 2017). Al incorporar WO<sub>3</sub> en el sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> el volumen adsorbido de adsorbato varía inversamente proporcional con respecto a la cantidad de WO<sub>3</sub> añadido, lo cual es el principal el efecto que proporciona el WO<sub>3</sub> en el sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

### Figura 12

Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores preparados por el método sol-gel y calcinados a 800 °C.



Nota. Elaboración Propia.



En la **Tabla 4**, se encuentran los parámetros estructurales (área específica, diámetro y volumen de poro) y la distribución porcentual de los óxidos que constituyen a los catalizadores preparados a 500 y 800 °C en este estudio. Se puede observar que la distribución del diámetro de poro se mantiene en el rango de 2 a 50 nm, lo cual es característico de los materiales mesoporosos.

**Tabla 4**

*Propiedades específicas de los óxidos mixtos calcinados a 500 y 800 °C.*

<b>Catalizadores</b>	<b>Ti-Zr-W (%)</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro D<sub>p</sub> (nm)</b>	<b>Volumen de poro V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>TiO<sub>2</sub> 500</b>	100-0-0	54	8.20	0.162
<b>TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 500</b>	75-25-0	216	3.48	0.260
<b>TZW1<sub>500</sub></b>	74.25-24.75-1	104	8.78	0.340
<b>TZW3<sub>500</sub></b>	72.75-24.25-3	134	7.46	0.370
<b>TZW5<sub>500</sub></b>	72.5-22.5-5	114	8.12	0.350
<b>TZW7<sub>500</sub></b>	69.75-23.25-7	87	6.22	0.200
<b>TZW10<sub>500</sub></b>	67.5-22.5-10	79	9.60	0.280
<b>TiO<sub>2</sub> 800</b>	100-0-0	5	35.07	0.175
<b>TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 800</b>	75-25-0	28	18.85	0.153
<b>TZW1<sub>800</sub></b>	74.25-24.75-1	24	11.61	0.047
<b>TZW3<sub>800</sub></b>	72.75-24.25-3	16	10.75	0.026
<b>TZW5<sub>800</sub></b>	72.5-22.5-5	15	11.20	0.027
<b>TZW7<sub>800</sub></b>	69.75-23.25-7	13	11.45	0.029
<b>TZW10<sub>800</sub></b>	67.5-22.5-10	5	22.84	0.008

*Nota.* Elaboración propia



Para los materiales tratados a 500 °C, el TiO<sub>2</sub> presenta un área específica de 54 m<sup>2</sup>/g, un diámetro de poro de 8.20 nm y un volumen de poro de 0.162 cm<sup>3</sup>/g. Al insertar el ZrO<sub>2</sub> en la Titania, el área específica incrementa 4 veces su valor, debido al método de síntesis que favorece la formación de una estructura más porosa y dispersa para el ZrO<sub>2</sub>. Esto se relaciona también con el tamaño promedio de cristal en la fase anatasa reportado en la tabla 3, ya que se forman cristales más pequeños; dado que el Zr<sup>4+</sup> tiene un radio iónico mayor que el del Ti<sup>4+</sup>, esto inhibe el crecimiento de cristalino de la fase anatasa y aparece la fase cristalina zirconia tetragonal, de la cual hay evidencia de que incrementa el área específica del TiO<sub>2</sub>. La reducción en el diámetro de poro para el material TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> se debe a factores como la obstrucción de los poros, colapso parcial de poros y la aparición de la fase cristalina zirconia tetragonal. Lo anterior genera una migración de poros de menor a mayor tamaño, aumentando el volumen de poro (Silahua-Pavón et al., 2019). Cuando se añade WO<sub>3</sub> el área específica disminuye considerablemente; para el catalizador TZW1, su valor se reduce a menos de la mitad. Con 3% de WO<sub>3</sub> se eleva el área específica, sin embargo, se aprecia que conforme aumenta la cantidad de WO<sub>3</sub> decrece este parámetro. Referente al diámetro y volumen de poro para los materiales TZW no se aprecia una tendencia, ya que estos valores aumentan y disminuyen alternadamente. En términos generales el efecto del WO<sub>3</sub> genera una disminución notable en el área específica, la cual aumenta hasta el 3% y disminuye hasta el 10%.

Con respecto a los materiales tratados a 800 °C, el TiO<sub>2</sub> presenta un área específica de 5 m<sup>2</sup>/g, un diámetro de poro de 35.07 nm y un volumen de poro de 0.175 cm<sup>3</sup>/g. La modificación de la titania con ZrO<sub>2</sub> incrementa el área específica (28 m<sup>2</sup>/g) y reduce el diámetro (35.07 nm) y volumen de poro (0.175 cm<sup>3</sup>/g). Para los materiales TZW el incremento en el contenido de WO<sub>3</sub> genera una reducción en el área específica. Al insertar WO<sub>3</sub> hasta el 3% el diámetro de poro disminuye y aumenta con la cantidad añadida de WO<sub>3</sub>, debido a que los poros colapsan y se agrandan (W. Zhang et al., 2018). Con respecto al volumen de poro, se observa una disminución notable debido a la presencia del WO<sub>3</sub>. El efecto que tiene el WO<sub>3</sub> en el TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> es reducir el área específica y disminuir notablemente el volumen de poro.

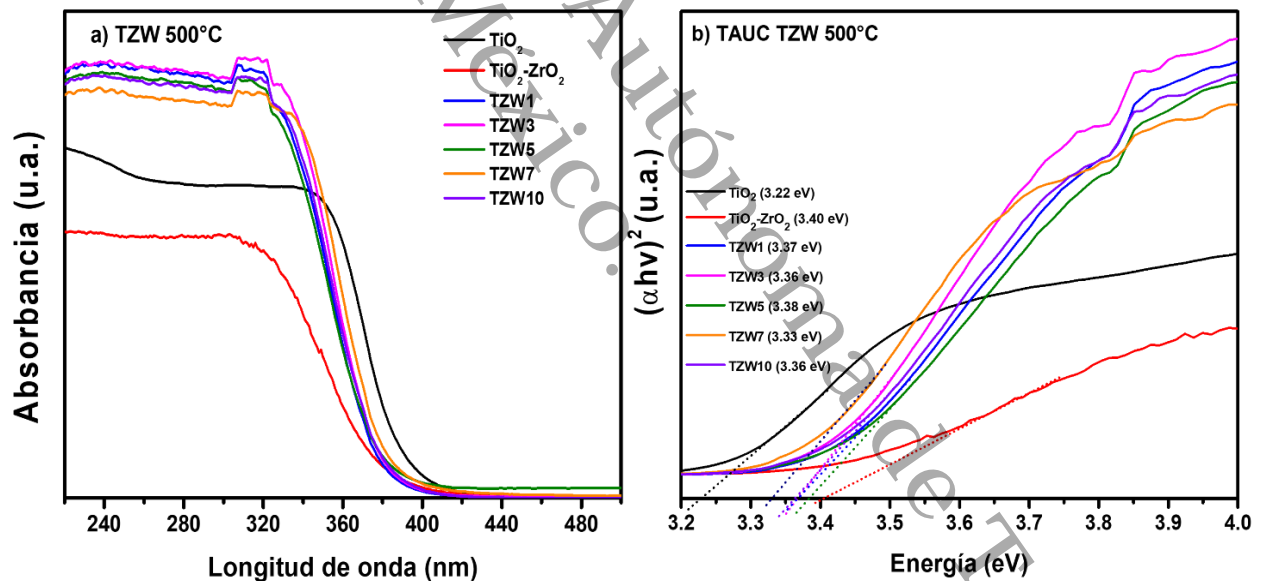


#### 8.4. UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos (DRS)

La actividad fotocatalítica depende de la absorción óptica de los catalizadores, determinada por la estructura de sus bandas de energía. Para analizar esta propiedad, se realizaron mediciones por medio de la espectroscopía de UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos (DRS) en el rango de 200 a 800 nm en materiales empleados en este estudio. En la **Figura 13 a)** se observan los espectros de absorción para los catalizadores calcinados a 500 °C. Para el TiO<sub>2</sub> se presenta una banda de absorción alrededor de los 380 nm en la región del ultravioleta (UV), esta absorción es característica de la fase anatasa (Ahmadi et al., 2023).

**Figura 13**

a) UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos (DRS) y b) Energía de Band Gap por el método TAUC de los catalizadores TZW calcinados a 500 °C.



*Nota.* Elaboración Propia.

La absorción en la región UV de la interacción Ti-O comprendida de 250 a 370 nm corresponde a la transferencia de carga del orbital O2p del oxígeno a Ti3d del titanio, es decir, una transición t<sub>1g</sub> a 2t<sub>2g</sub> de acuerdo con la teoría del campo de ligando (Shen et al., 2016).



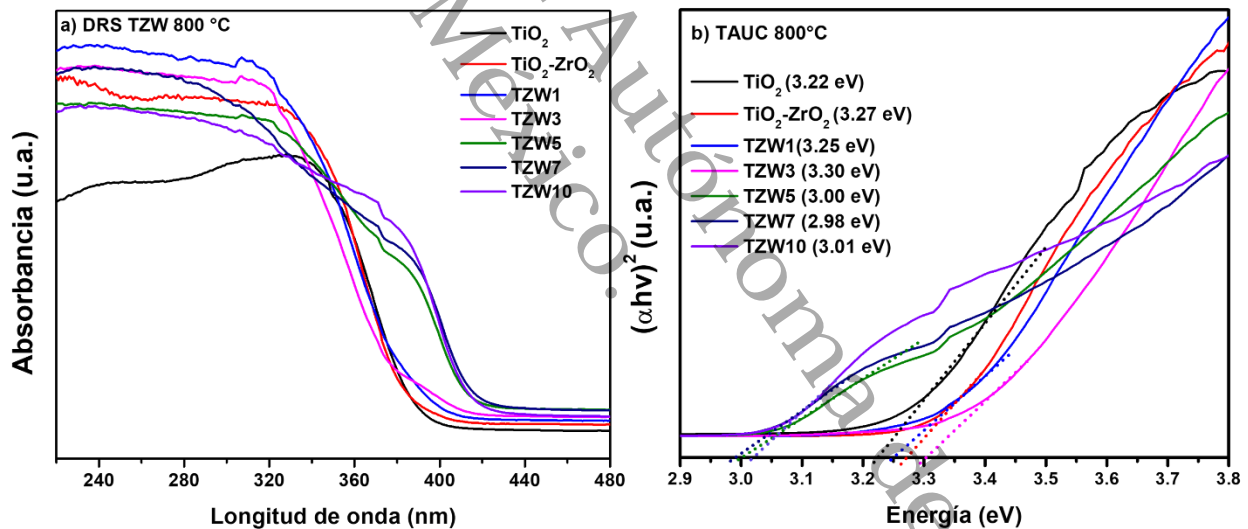
La presencia del ZrO<sub>2</sub> en la titania genera un desplazamiento hacia la izquierda (corrimiento hacia el azul) con un borde de absorción de ~360 nm que genera transiciones electrónicas mayores (Tian et al., 2019). Lo cual puede ser atribuido a la reducción del tamaño promedio de partícula reportado para este material, lo cual es semejante cuando se dopa el TiO<sub>2</sub> con tierras raras (Arévalo-Pérez et al., 2020). Ahora bien, la incorporación del WO<sub>3</sub> en el TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> genera un desplazamiento hacia la derecha (corrimiento hacia el rojo) sin alcanzar la absorción que genera el TiO<sub>2</sub> puro. Las bandas de absorción para los materiales TZW manifiestan un comportamiento similar. Este corrimiento es generado por la presencia del WO<sub>3</sub> el cual inserta nuevos niveles energéticos cerca de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, donde los orbitales 5*d* del W<sup>6+</sup> se mezclan con los orbitales 3*d* del Ti<sup>4+</sup> y 4*d* del Zr<sup>4+</sup> que en consecuencia reduce la energía necesaria para fotogenerar electrones. Esta interacción puede actuar como recolector de electrones huecos para reducir la probabilidad de recombinación de carga (Gutiérrez-Alejandre et al., 2005).

Los valores para las energías de banda prohibida (band gap) para los materiales calcinados a 500 °C, se presentan en la **Figura 13 b**). El TiO<sub>2</sub> presenta un valor de 3.22 eV cuando se presenta la fase anatasa al 100%, esto ha sido ampliamente reportado. La adición de la ZrO<sub>2</sub> genera una sustitución del Ti<sup>4+</sup> por Zr<sup>4+</sup> lo que altera la estructura electrónica de la titania, modificando la densidad de estados electrónicos en el borde de la banda de conducción y de la valencia. Esto permite que se incremente el nivel mínimo de la banda de conducción. Además, el ZrO<sub>2</sub> reduce los defectos electrónicos que tiene el TiO<sub>2</sub> puro que se manifiestan como vacantes, suprimiéndolos (Silahua-Pavón et al., 2019). Lo anterior provoca que el band gap se incremente a 3.40 eV. La presencia del WO<sub>3</sub> en el sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> reduce el valor del band gap en los materiales TZW cuyos valores están en el rango de 3.33-3.38 eV, esto se puede explicar debido a la formación de nuevos niveles energéticos dentro del band gap del TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, lo que facilita las transiciones electrónicas con una menor energía. Además, la elevada carga del W<sup>6+</sup> con respecto al Ti<sup>4+</sup> y Zr<sup>4+</sup> provoca la formación de vacantes de oxígeno superficiales, que favorece la separación de carga y el transporte electrónico, desplazando la banda de absorción hacia el visible (Gerosa et al., 2015), (Giuffrida et al., 2023).

En la **Figura 14 a)** se describen los espectros de absorción para los catalizadores calcinados a 800 °C. Aquí se puede apreciar que la banda generada para el TiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> absorben a longitudes de onda cercanas alrededor de los 390 nm; de la misma forma se comporta la muestra TZW1, pero cercano a los 380 nm se aprecia un leve corrimiento hacia el rojo. Sin embargo, al aumentar la cantidad de WO<sub>3</sub> a 3%, la absorción se desplaza hacia el azul antes de los 380 nm y pasada esta longitud de onda, se comporta como el TZW1. Al continuar con la adición de WO<sub>3</sub> a 5, 7 y 10 % las bandas de absorción se desplazan considerablemente hacia el rojo. En este análisis, el efecto generado por la presencia de WO<sub>3</sub> indica que a menor cantidad se manifiesta una absorción óptica similar a la del TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, mientras que a cantidades mayores la absorción se desplaza hacia el visible.

**Figura 14**

a) UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos (DRS) y b) Energía de Band Gap por el método TAUC de los catalizadores TZW calcinados a 800 °C.



Nota. Elaboración Propia.



Las energías de band gap se calcularon mediante el ajuste lineal de la pendiente a la abscisa como se observa en las **Figuras 13 b)** y **14 b)**. Los cálculos de energías se obtuvieron mediante el método TAUC con las absorbancias de cada catalizador sintetizados por el método sol-gel.

**Formula de TAUC:**

$(\alpha \cdot hv)^{1/n} = A(hv - E_g)$ ; dónde  $A$  (absorbancia),  $\alpha$ ,  $E_g$  y  $hv$  son constantes.

Los valores para las energías de band gap para los materiales calcinados a 800 °C, se presentan en la **Figura 14 b)**. Aquí el TiO<sub>2</sub> manifiesta un valor de 3.22 eV, dicho valor aumenta al incorporar el ZrO<sub>2</sub> (3.27 eV). Sin embargo, cuando se añade la menor cantidad de WO<sub>3</sub> este valor se reduce (3.25 eV), al continuar con el aumento de la cantidad de WO<sub>3</sub> hasta el 3% el band gap aumenta hasta 3.30 eV. Para los porcentajes de 5, 7 y 10 % de WO<sub>3</sub> respectivamente (3.00, 2.98 y 3.01 eV), se genera en el material una reducción en estos valores. Se ha reportado que la transición de fases de anatasa a rutilo por el aumento de temperatura genera un desplazamiento de absorción hacia el visible, lo cual reduce el valor del band gap (Jeon et al., 2007), ya que estos materiales manifiestan con mayor intensidad la fase rutilo, lo cual fue descrito anteriormente por DRX. Por otra parte, es conocido que esta reducción del band gap se puede generar debido al aumento en la temperatura de calcinación, lo que influye en la formación de las fases de rutilo, brookita (TiO<sub>2</sub>) y ortorrómbica (ZrTiO<sub>4</sub>) (L. M. Oanh et al., 2016). Además, estas diferentes fases cristalinas en los materiales TZW producen una variación en el tamaño promedio de partícula de cada fase cristalina presente, generando vacancias de oxígeno y defectos estructurales (Guerrero-Araque et al., 2020), que también influyen en la reducción del band gap. El principal efecto que genera la presencia de WO<sub>3</sub> en el TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> a esta temperatura de tratamiento es aumentar levemente el valor del band gap hasta el 3%, a cantidades superiores de WO<sub>3</sub> el band gap se reduce significativamente.



El band gap reportado en la literatura para TiO<sub>2</sub> es 3.23 eV, para el WO<sub>3</sub> 2.82 eV, y para el ZrO<sub>2</sub> 5.0 eV. El TiO<sub>2</sub> comercial coincide con el band gap de 3.23 eV (Basumatary et al., 2022). Los catalizadores TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> calcinado a 500 °C tienen un band gap 3.33 a 3.38 eV muy cercano el band gap reportado para este sistema trióxido mixto TZW 3.4 eV, se ha reportado que la adición de WO<sub>3</sub> disminuye el band gap con otros óxidos mixtos (Hu et al., 2018). Asimismo, la cantidad de WO<sub>3</sub> tiene un papel esencial, ya que, disminuye la energía del band gap y puede actuar como recolector de estos huecos para reducir la probabilidad de recombinación de cargas (Namshah & Mohamed, 2018). Para los catalizadores TZW calcinado a 800 °C tienen un band gap 3.24 a 2.33 eV esto puede deberse a la supresión de la de fase anatasa a rutilo (3.0 eV) y especies de ZrTiO<sub>4</sub> (3.65 eV) con el aumento de temperatura. Por lo tanto, el band gap de estas especies de ZrTiO<sub>4</sub> aumenta con el incremento de la temperatura de calcinación (400 a 1200 °C) (L. T. M. Oanh et al., 2015).

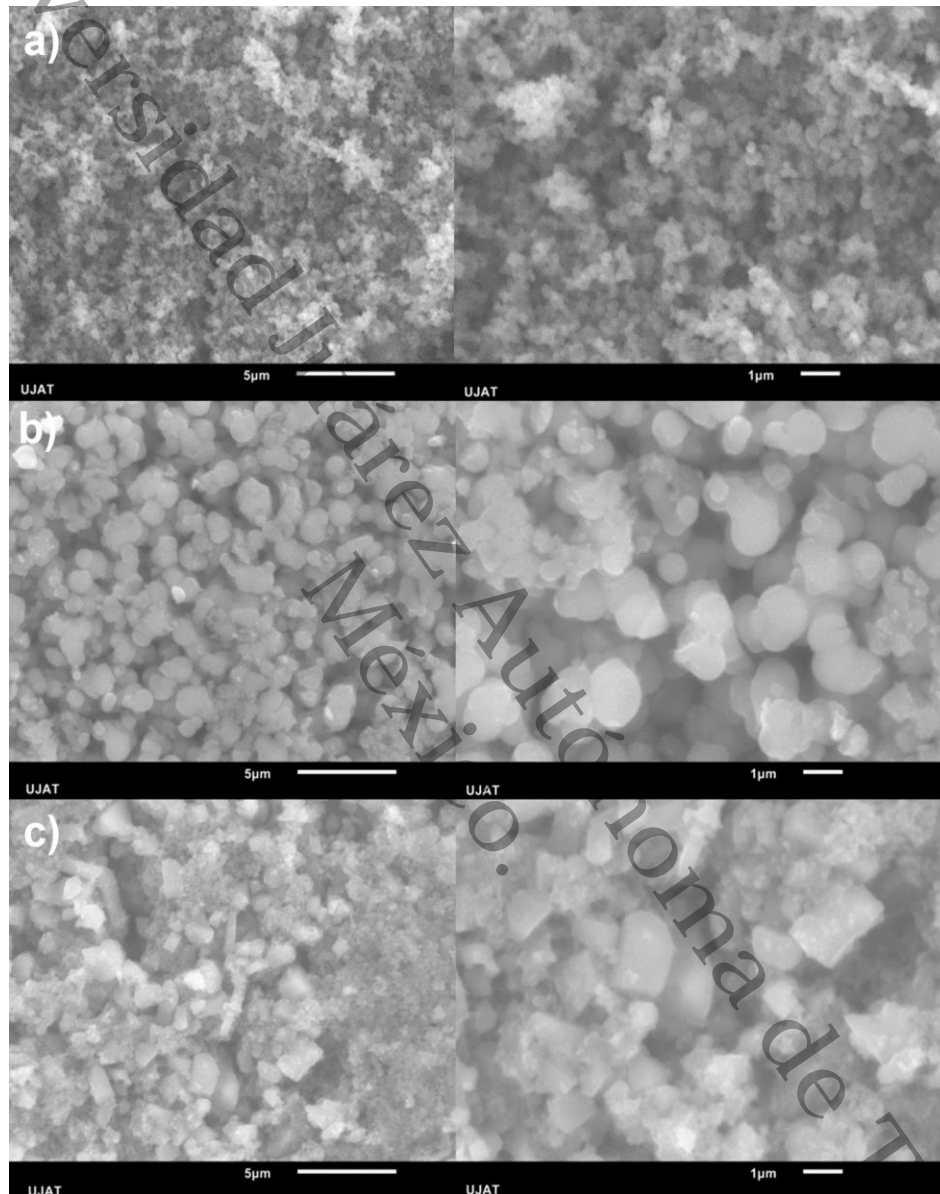


### 8.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la **Figura 15a**) se observa la micrografía correspondiente al  $TiO_2$  puro; aquí se puede ver la formación de agregados uniformes esferoidales característicos para la fase anatasa (Saraswati et al., 2017). Se ha reportado que la modificación del  $TiO_2$  con  $ZrO_2$  genera partículas esferoidales y uniformes; en este caso, para el material TZW5 tratado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , se aprecia un evidente crecimiento en los agregados esferoidales, como se observa en la **Figura 15b**) (Kambur et al., 2012). Al incrementar la temperatura de tratamiento a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  para esta misma muestra, se observa la formación de partículas policristalinas y desaparecen los agregados esferoidales debido al aumento de la temperatura. Se ha reportado en el  $TiO_2$  que a partir de los  $600\text{ }^\circ\text{C}$  los agregados de partículas crecen y tienden a aglomerarse en partículas policristalinas (L. M. Oanh et al., 2016) como se observa en la **Figura 15c**). El efecto del  $ZrO_2$  y el  $WO_3$  en la titania genera que la morfología se defina en agregados esferoidales de mayor tamaño cuando las muestras se tratan a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y cuando se aumenta la temperatura a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , estos agregados adquieren un aspecto policristalino.

**Figura 15**

Micrografías MEB del catalizador a)  $TiO_2$  puro b)  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  (TZW5) calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y c)  $TiO_2-ZrO_2-WO_3$  (TZW5) calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sintetizado por el método sol-gel.



Nota. Elaboración Propia.

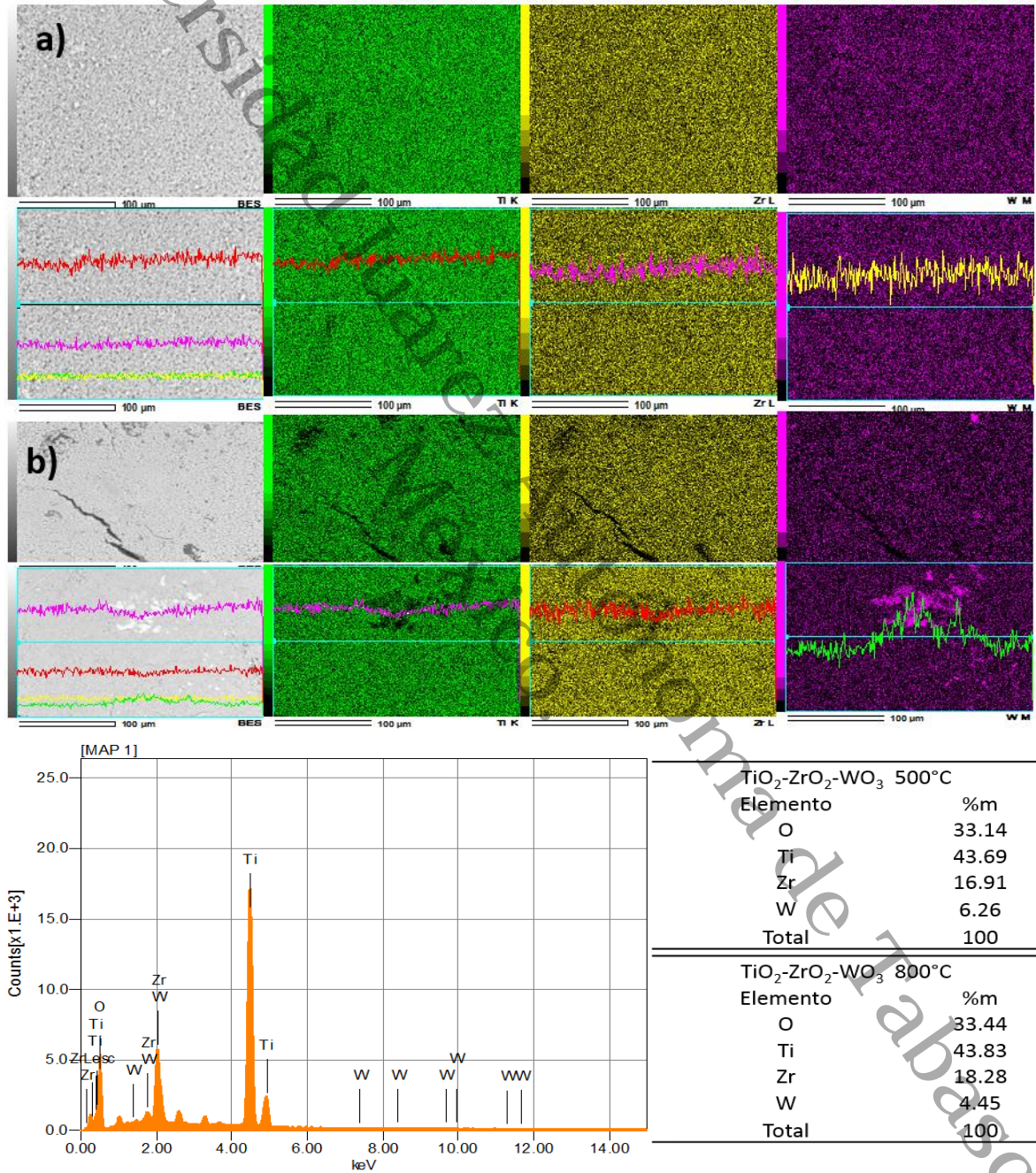


En la **Figura 16a)** se observa el mapeo elemental de la muestra TZW5 tratada a 500 °C; aquí se puede ver la presencia y distribución uniforme de los elementos Ti, Zr y W en el material, cuya distribución coincide con lo establecido en la síntesis y confirma la efectividad del método de preparación. Para la **Figura 16 b)** se describe al catalizador TZW5 calcinado a 800 °C. De la misma forma, se puede observar una buena dispersión para el Ti, Zr y W. Para esta muestra se aprecia la formación de varios aglomerados de W, lo cual puede ser atribuido al aumento en la temperatura de tratamiento, que en consecuencia forma la estructura cristalina ortorrómbica del  $ZrTiO_4$ , el cual es el principal efecto producido por el aumento de la temperatura en las muestras de TZW5. En el inciso c) se muestra la distribución elemental para las muestras TZW5<sub>500</sub> y TZW5<sub>800</sub> realizada por EDS. Aquí se logra observar que la relación en el contenido de los elementos de los materiales es cercana a la calculada teóricamente en la síntesis, lo cual puede indicar una buena eficacia en el método de síntesis.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

**Figura 16**

MEB-EDS Mapeo químico elemental y micrografía EDX del catalizador TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> a) (TZW5) calcinado a 500 °C, b) (TZW5) 800 °C, c) Análisis por EDS y elemental para TZW5<sub>500</sub> Y TZW<sub>800</sub>.



Nota. Elaboración Propia



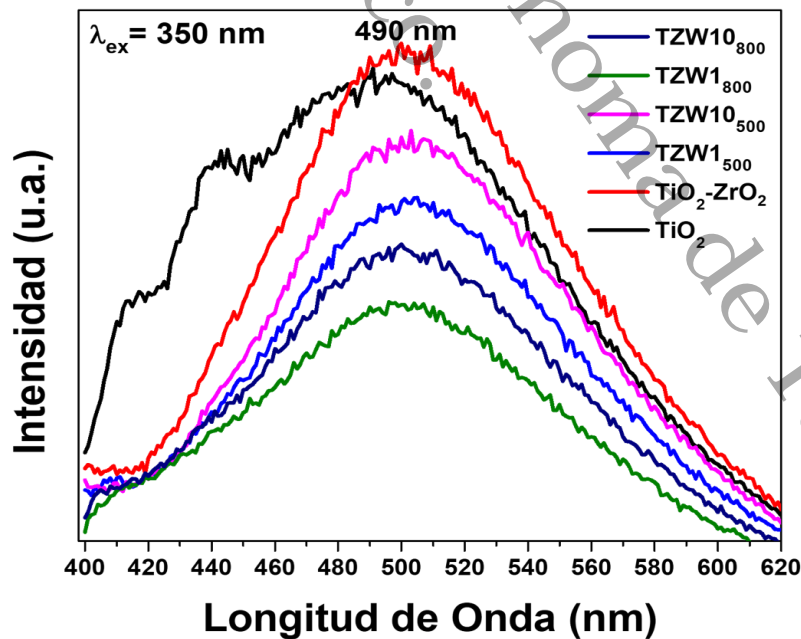
### 8.6. Análisis de espectroscopía de fotoluminiscencia (FL)

Este análisis se realizó al TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (calcinados a 500 °C) y al TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con WO<sub>3</sub> a 1 y 10%, todos tratados a 500 y 800 °C, respectivamente. Debido a la presencia de la fase rutilo en el TiO<sub>2</sub> calcinado a 800 °C, el cual es conocido por no ser fotoactivo en los procesos fotocatalíticos, no se evaluó este material por esta técnica. Así mismo, en el material TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratado a la misma temperatura, se describe la inhibición de la transformación de la fase anatasa a rutilo, presentándose la primera en una proporción mínima y generando en mayor proporción la formación de la fase ortorrómbica del ZrTiO<sub>4</sub>.

Este estudio ayuda a comprender la migración, transferencia y recombinación de cargas en fotocatalizadores y semiconductores; además permite evaluar la separación de cargas entre los materiales analizados. En la **Figura 17** se observan los espectros de fotoluminiscencia para las muestras mencionadas arriba.

**Figura 17**

*Espectros de fotoluminiscencia de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> modificado con ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> sintetizados por el método sol-gel calcinados a diferentes temperaturas.*



*Nota.* Elaboración Propia.



Los espectros de fotoluminiscencia (FL) de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> se originan por tres mecanismos principales: vacantes de oxígeno, electrón-hueco excitados auto-atrapados y defectos en estados específicos. La mayoría de estos estados específicos corresponden a iones Ti<sup>4+</sup> relacionados a vacantes de oxígeno (Nabi et al., 2020).

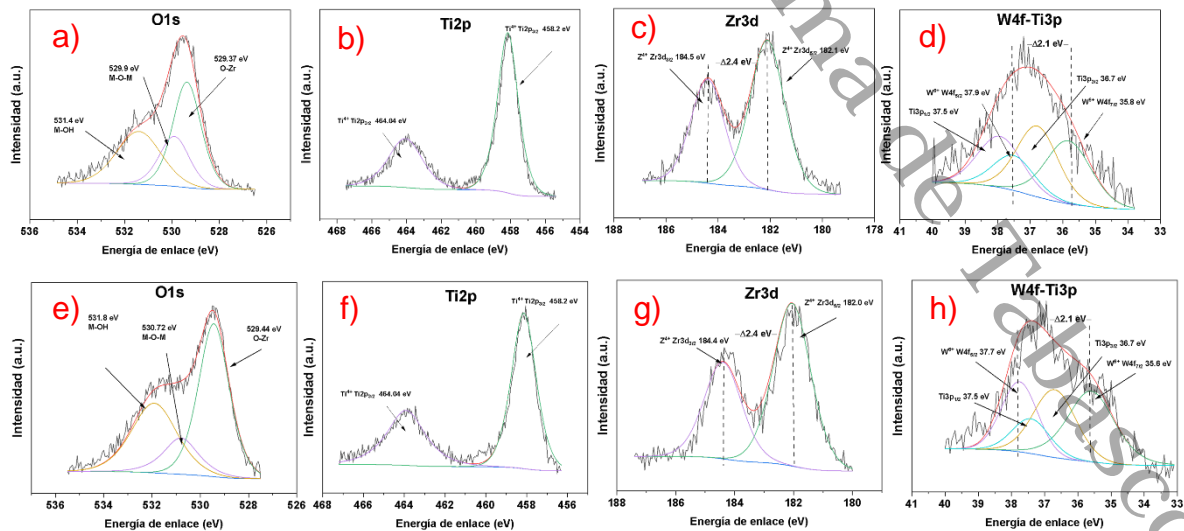
La emisión de las bandas centrada aproximadamente en 500 nm, como está reportado para el TiO<sub>2</sub>, corresponde a la elevada recombinación de los portadores de carga fotoinducidos (Lim et al., 2015). Para el TiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> las bandas tienen una intensidad similar, posiblemente ocasionada por el mayor contenido del TiO<sub>2</sub> (75%), siendo más pronunciada para el óxido mixto. Para las muestras TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con WO<sub>3</sub> 1 y 10 % tratadas a 500 °C, se observa que la muestra con menor contenido de WO<sub>3</sub> posee una banda menos intensa. Para el material TZW1, la disminución en la intensidad de la banda indica una menor tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados (Reguero-Márquez et al., 2022). Se ha reportado que el WO<sub>3</sub> actúa como un captador de e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, lo que favorece la separación de estos portadores de carga que inhibe la recombinación, además, introduce nuevos niveles energéticos que actúan como trampas para promover la separación (Aldirham et al., 2024). Para el caso del material TZW10, la banda se incrementa debido al mayor contenido de WO<sub>3</sub>, el cual genera niveles de energía intermedios relacionados con vacancias de oxígenos asociados a los estados W<sup>5+</sup>/W<sup>6+</sup> que pueden actuar como centro de recombinación radiactiva (Lee et al., 2015). Cuando los materiales TZW (1 y 10 %) fueron tratados a 800 °C se observa que estos materiales manifiestan las menores intensidades en la banda de excitación con respecto a todos los materiales comparados, siendo la menos intensa la muestra con el menor contenido de WO<sub>3</sub>. Esta reducción también puede atribuirse a la presencia de vacancias de oxígeno, originadas por ZrTiO<sub>4</sub> (Gu et al., 2022). Por otra parte, la incorporación de WO<sub>3</sub> favorece la migración de vacancias de oxígeno y la transferencia de carga en las interfaces TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>. Es conocido que la presencia de Ti<sup>3+</sup> también está vinculada a la formación de las vacantes de oxígeno en TiO<sub>2</sub> (B. B. Wang et al., 2021). En general, la presencia del WO<sub>3</sub> en TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en los materiales tratados a 500 °C y a 800 °C, reduce la banda de excitación cuando el contenido de WO<sub>3</sub> es el mínimo, esto indica que estos materiales reducen favorablemente la recombinación de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> fotogenerados.

### 8.7. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de alta resolución

La composición elemental y el estado químico en los catalizadores TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>x</sub> se analizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la **Figura 18** se observan los espectros XPS de las muestras de menor (TZW1) y mayor (TZW10) contenido de WO<sub>3</sub> tratado a 500 °C. El análisis para el orbital 1s del oxígeno para la muestra TZW1 (**Figura 18 a**) describe tres bandas: 529.37 eV, 529.9 eV y 531.4 eV. La primera está asociada a oxígeno en forma de óxido (O<sup>2-</sup>) (Pérez et al., 2025). La banda correspondiente a 529.9 eV ha sido referenciada como una interacción Ti-O-Ti en la superficie. Al no manifestarse una banda estrecha pero simétrica, se puede mencionar que no se tiene un ambiente químico uniforme, por la presencia del ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>. Ahora la banda ubicada a 531.4 eV describe la interacción del oxígeno en forma de grupos hidroxilo absorbidos sobre óxidos metálicos, los cuales generan defectos de oxígeno (vacancias) en la red superficial de la titania (Yang et al., 2024).

**Figura 18**

*Espectros XPS de los catalizadores, calcinados a 500 °C a) TZW1 b) TZW10 sintetizados por el método sol-gel.*



*Nota. Elaboración Propia.*



El aumento de  $WO_3$  en los materiales se logra describir con claridad al observar los datos generados en la **figura 18 e)** y colocados en la **tabla 5**, donde se colocan los valores relativos a las abundancias de las diferentes especies presentes en los materiales analizados por XPS. El aumento de  $WO_3$  produce que la abundancia relativa asociada al oxígeno en forma de óxido se incrementa de 44.08 a 51.40. Con respecto a la abundancia relativa a la interacción Ti-O-Ti superficial, ésta se reduce de 22.27 a 14.52. Al no haber un ambiente químico uniforme, se puede deducir que el incremento de  $WO_3$  distorsiona considerablemente el oxígeno reticular en la titania. Con respecto a la abundancia referida al oxígeno en forma de grupos OH superficiales, se observa que se incrementa ligeramente por efecto de la mayor cantidad de  $WO_3$ .

Las **Figuras 18 b) y f)** describen los espectros XPS para el orbital  $2p$  del Ti para las muestras TZW1 y TZW10, respectivamente. Aquí se observan la presencia del Ti  $2p_{1/2}$  y Ti  $2p_{3/2}$  con bandas asociadas a 464.04 y 458.2 eV que representan el estado de oxidación  $Ti^{4+}$  de la fase anatasa presente en las muestras (Zhu et al., 2017). En la **tabla 5**, se aprecia que este estado de oxidación  $Ti^{4+}$  en la titania no cambia por el incremento en la cantidad de  $WO_3$ .

Las **Figuras 18 c) y g)** describen los espectros del orbital  $3d$  del Zr para las muestras TZW1 y TZW10. Estas presentan un doblete de picos en los componentes  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ . Estos espectros de la región  $3d$  de  $Zr^{4+}$  muestran dos picos en las posiciones 182.1 y 184.5 eV, correspondientes a zirconio tetragonal ( $t-ZrO_2$ ) (Vera-Iturriaga et al., 2021). En la **Tabla 5**, se aprecia que este estado de oxidación  $Zr^{4+}$  del  $ZrO_2$  se comporta de igual manera que el  $Ti^{4+}$ .

Las **Figuras 18 d) y h)** describen la deconvolución de los espectros con interacciones del orbital  $4f$  del W con el orbital  $3p$  del Ti para las muestras TZW1 y TZW10. Se observan bandas de Ti  $3p_{3/2}$  a 36.7 eV y Ti  $3p_{1/2}$  a 37.5 eV que corresponden al  $Ti^{4+}$  y W  $4f_{7/2}$  a 35.8 eV y W  $4f_{5/2}$  a 37.9 eV referentes al  $W^{6+}$  para las especies del  $WO_3$  (Zhao et al., 2021). La **Tabla 5** confirma que la abundancia del estado de oxidación  $W^{6+}$  no evoluciona con el aumento en el contenido de  $WO_3$ .



**Tabla 5**

Abundancia relativa de las diferentes especies obtenidas a partir de datos XPS para catalizadores TZW1 y TZW10 calcinados a diferentes temperaturas.

Catalizador	Estados de Oxidación							
	Ti		Zr	W		O		
	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	W <sup>5+</sup>	W <sup>6+</sup>	O-M	M-O-M	M-OH
TZW1 <sub>500</sub>	-	100	100	-	100	44.08	22.27	33.66
TWZ10 <sub>500</sub>	-	100	100	-	100	51.40	14.52	34.08
TZW1 <sub>800</sub>	27.98	72.02	100	4.86	95.14	32.25	31.56	36.19
TWZ10 <sub>800</sub>	0	100	100	11.53	88.47	34.30	24.83	40.87

Nota. Elaboración Propia.

Los espectros de XPS deconvolucionados para las muestras TZW1 y TZW10 tratadas a 800 °C se muestran en la **Figura 19**. Los incisos a) y e) describen el orbital 1s del oxígeno. En la **tabla 5**, se observa que las abundancias asociadas al O<sup>2-</sup>, al enlace Ti-O-Ti y a los grupos OH superficiales, tienen la misma tendencia con respecto al incremento del WO<sub>3</sub> en los materiales analizados a 500 °C. En el inciso b) de la **Figura 19** se aprecia la formación del estado de oxidación Ti<sup>3+</sup> en el orbital 2p del Ti para las muestras TZW1 y TZW10, respectivamente. Las bandas que corresponden a Ti<sup>4+</sup> se ubican a 458.8 eV (Ti 2p<sub>3/2</sub>) y 464.6 eV (Ti 2p<sub>1/2</sub>); para el Ti<sup>3+</sup> se encuentran a 457.38 eV (Ti 2p<sub>3/2</sub>) y 463.2 eV (Ti 2p<sub>1/2</sub>) (Xie et al., 2018). También se encuentran dos bandas a 460.3 eV (2p<sub>3/2</sub>) y 465.6 eV (2p<sub>1/2</sub>) (Ti<sup>δ+</sup>) las cuales están próximas a los valores característicos del Ti<sup>4+</sup> en TiO<sub>2</sub> y se relacionan con un estado de transición de Ti<sup>0+</sup> a Ti<sup>4+</sup>. Debido a la alta temperatura de tratamiento, estas bandas posiblemente describen un entorno químico modificado, lo que se puede asociar a la formación de ZrTiO<sub>4</sub> como se observó por DRX (Baithy et al., 2022), o fases mixtas entre Zr/W y a un efecto de polarización electrónica debido a la interacción con el W<sup>6+</sup> y Zr<sup>4+</sup>. Las abundancias relativas asociadas al Ti<sup>3+</sup> (**Tabla 5 y gráfica 19 f**) en las muestras revelan que, al aumentar la cantidad de WO<sub>3</sub> desaparece la especie Ti<sup>3+</sup> y se incrementa la intensidad de las bandas del Ti<sup>δ+</sup>, lo que coincide con el crecimiento del tamaño promedio de cristal para la fase ortorrómbica del ZrTiO<sub>4</sub>. El efecto que tiene el WO<sub>3</sub> a bajas concentraciones es



generar especies superficiales de Ti<sup>3+</sup>, que se correlacionan con vacancias de oxígeno, mientras que a altas concentraciones desaparecen las señales asociadas al Ti<sup>3+</sup> y se eleva la presencia de la especie Ti<sup>δ+</sup>, asociada a la formación de ZrTiO<sub>4</sub>.

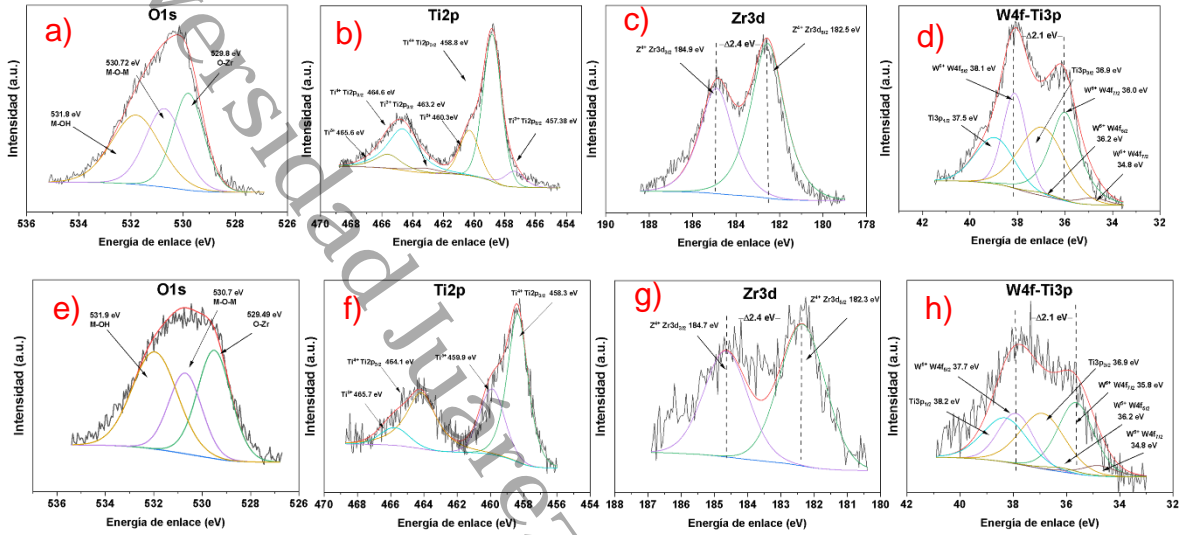
Para las muestras TZW1 y TZW10 tratadas a 800 °C en las **Figuras 19 c y g** se muestra que los espectros del orbital 3*d* del Zr, los cuales no manifiestan cambios significativos y describen a las especies Zr<sup>4+</sup> al 100 en ambas muestras, revelan que la presencia y el incremento en el contenido de WO<sub>3</sub> no afecta al ZrO<sub>2</sub>.

Las **Figuras 19 d y h** muestran que los espectros con interacciones del orbital 4*f* del W con el orbital 3*p* del Ti<sup>4+</sup> para las muestras TZW1 y TZW10 se desplazan de 37.5 a 38.2 (Ti 3*p*<sub>1/2</sub>) y la banda de 36.9 a eV (Ti 3*p*<sub>3/2</sub>) se mantiene igual al incrementar la cantidad de WO<sub>3</sub>. Este efecto se puede atribuir a la formación de las fases cristalinas broquita, rutilo y ortorrómbica. Con respecto a las especies relacionadas con el WO<sub>3</sub>, se puede ver que el aumento en temperatura induce a la formación de la especie W<sup>5+</sup>, lo cual no se presenta en los materiales tratados a 500 °C. Las bandas asociadas al W<sup>6+</sup> se observan a 38.1 eV (W4*f*<sub>5/2</sub>) y a 36.0 eV (W4*f*<sub>7/2</sub>) respectivamente, las cuales se desplazan a menores energías cuando aumenta el contenido de WO<sub>3</sub>, es decir, a mayores energías. Estas bandas se pueden interpretar como un cambio favorable en el entorno químico, reflejando una mayor interacción con el Ti y Zr. En lo que respecta a la especie W<sup>5+</sup>, se observan dos pequeñas bandas a 36.2 eV (W4*f*<sub>5/2</sub>) y a 34.8 eV (W4*f*<sub>7/2</sub>) respectivamente, que no sufren algún desplazamiento al incrementar la cantidad de WO<sub>3</sub> en los materiales. Estas bandas crecen ligeramente, describiendo un aumento en la abundancia relativa del W<sup>5+</sup> (**Tabla 5**), provocado por el incremento en la cantidad de WO<sub>3</sub>. El efecto generado por el aumento de WO<sub>3</sub> y de la temperatura de tratamiento propició la formación de la especie W<sup>5+</sup> que aumenta con el mayor contenido de WO<sub>3</sub>.



**Figura 19**

Espectros XPS de los catalizadores calcinados a 800 °C a) TZW1 b) TZW10 sintetizados por el método sol-gel.



Nota. Elaboración Propia.

En el **Anexo 2** se puede observar los Valores de energías de enlace (eV) de las especies encontradas en los catalizadores TZW1 y TZW10 calcinadas a 500 y 800 °C resultantes de la Espectroscopía de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

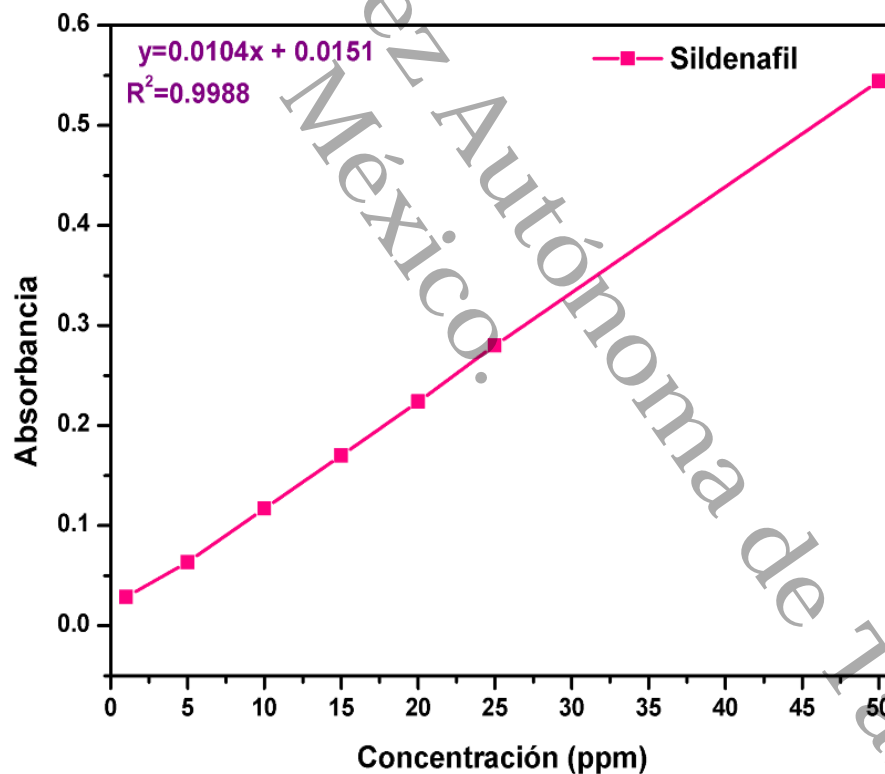


### IX. Degradación fotocatalítica del sildenafil.

La actividad fotocatalítica de los catalizadores preparados se evaluó bajo luz solar, utilizando un simulador solar (Suntest CPS+). La fotodegradación fue monitoreada por un espectrofotómetro Uv-Vis donde el pico de máxima absorbancia del sildenafil es de 292 nm. Para esto, se realizó una solución acuosa de sildenafil a una concentración de 50 ppm en presencia de flujo de O<sub>2</sub>, con 0.25 g de catalizador y a una agitación magnética, así mismo, se realizó la curva de calibración como se muestra en la **Figura 20**, la cual permitió determinar la concentración del sildenafil en la fotodegradación.

**Figura 20**

*Curva de calibración del sildenafil.*



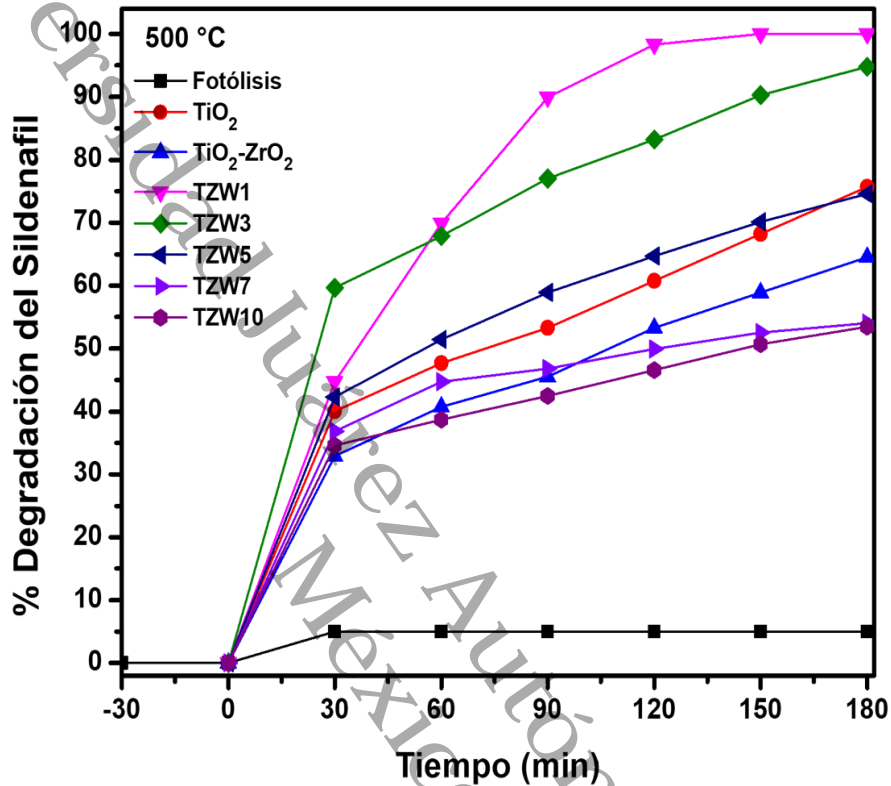
*Nota.* Elaboración Propia.



En la **Figura 21** se observan los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica de los materiales tratados a 500 °C. Se hace evidente el efecto de los materiales catalíticos en el proceso de reacción debido a que la fotólisis se mantiene constante. Para el TiO<sub>2</sub> la degradación alcanza aproximadamente un 75% con una constante de velocidad ( $k$ ) de 0.0066 min<sup>-1</sup> (**Tabla 6**). Sin embargo, al añadir el ZrO<sub>2</sub> a la titania, la degradación se reduce a 64% (0.0051 min<sup>-1</sup>), debido a que el primer óxido inhibe la formación de la fase cristalina anatasa (**Figura 9**) y desplaza la banda de absorción hacia la región UV (**Figura 13a**) (X. Wang et al., 2018) e incrementa la banda de emisión por fotoluminiscencia, la cual está atribuida a un aumento en los centros de recombinación de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> (**Figura 17**). La inserción de WO<sub>3</sub> mejora significativamente la actividad. Con 1% de WO<sub>3</sub> se presenta la mejor degradación fotocatalítica (0.2035 min<sup>-1</sup>), la cual disminuye al incrementar la cantidad de este óxido. Se ha reportado que a porcentajes menores 3 % WO<sub>3</sub> en óxidos mixtos, mejora significativamente la degradación fotocatalítica de aguas residuales sintéticas bajo la irradiación UV-Vis (Yanyan et al., 2017). Este comportamiento se puede atribuir al efecto que genera el mayor contenido de WO<sub>3</sub>, el cual eleva la banda de emisión por fotoluminiscencia. Además, para la muestra TZW1 solo se presenta la fase cristalina anatasa; esto también es responsable del incremento en la actividad (Vaiano et al., 2018). También se ha demostrado que a bajas dosis del WO<sub>3</sub> en óxidos ternarios promueve la separación de los portadores de carga y se reduce la recombinación de los portadores de carga que propicia el incremento de la actividad fotocatalítica (Chau et al., 2022b).

**Figura 21**

Degradación del sildenafil con los catalizadores TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 500 °C.

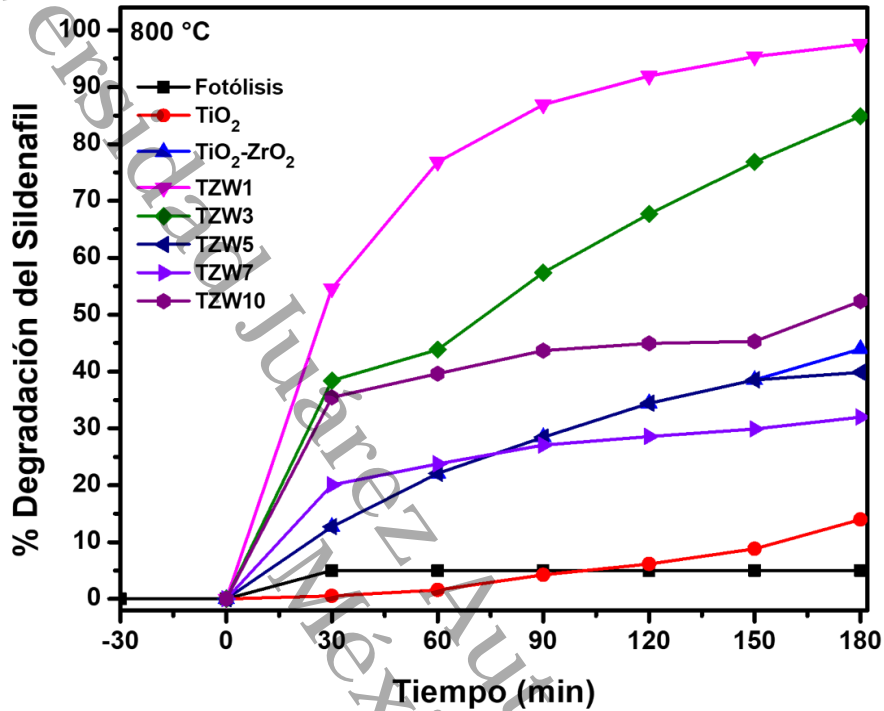


Nota. Elaboración Propia.

La actividad fotocatalítica de los materiales calcinados a 800 °C se observa en la **Figura 22**. La fotólisis se comporta de manera similar que en la **Figura 21**. Aquí el TiO<sub>2</sub> presenta la menor actividad ( $0.0006 \text{ min}^{-1}$ ), debido a que esta temperatura solo manifiesta la fase cristalina rutilo, la cual no es activa bajo irradiación visible (Holm et al., 2019). Se observa que al incorporar el ZrO<sub>2</sub> se mejora la actividad hasta un 43% de degradación ( $0.003 \text{ min}^{-1}$ ). Este incremento se atribuye a la inhibición que existe en la transformación térmica de la fase anatasa a rutilo, mostrando sinergia entre las fases anatasa, rutilo y ortorrómbica (Žerjav et al., 2022); lo que ocasiona que tenga una baja cristalinidad (amorfo) y, en consecuencia, un aumento en el área específica. Cuando se inserta WO<sub>3</sub> en baja cantidad, se manifiesta el mejor rendimiento fotocatalítico, tal y como sucede con los materiales tratados a 500 °C.

**Figura 22**

Degradación del sildenafil con los catalizadores TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 800 °C.



Nota. Elaboración Propia.

Solo que aquí, la actividad se ve favorecida por una mayor sinergia entre las fases anatasa, rutilo y ortorrómbica. Esta interacción electrónica entre fases cristalinas genera nuevos estados de oxidación en el TiO<sub>2</sub> (Ti<sup>3+</sup> y Ti<sup>δ+</sup>) y en el WO<sub>3</sub> (W<sup>5+</sup>), donde el Ti<sup>3+</sup> está estrechamente relacionado con la formación de vacancias de oxígenos que pueden inhibir la recombinación de pares electrón-hueco (Kuang et al., 2020); el Ti<sup>δ+</sup> a un catión de Ti con carga indefinida (Córdova-Pérez et al., 2022) y el W<sup>5+</sup> se puede relacionar con la formación de vacancias de oxígenos en la superficie del WO<sub>3</sub>. Además, el material TZW1 muestra la menor banda de excitación por fotoluminiscencia, lo cual indica que reduce significativamente el proceso de recombinación de pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. El incremento de WO<sub>3</sub> a 3% y 5% respectivamente, disminuye la actividad (0.0091 min<sup>-1</sup>, 0.0028 min<sup>-1</sup>), sin embargo, esta reducción se hace más notable cuando aumenta la dosis de WO<sub>3</sub> a 7%, siendo este material el menos activo de la serie TZW.



Este comportamiento se relaciona directamente con un aumento en la cristalinidad de la fase rutilo y la aparición de la fase brookita con menor intensidad. No obstante, al elevar la cantidad de WO<sub>3</sub> a 10%, la actividad se eleva (0.0029 min<sup>-1</sup>) por el incremento en la intensidad de la fase brookita y reducción de la fase rutilo, donde la primera es fotoactiva bajo luz visible (Boppella et al., 2012).

**Tabla 6**

*Constantes de velocidad y porcentaje de Carbón Orgánico Total (COT) de la fotodegradación del sildenafil.*

Catalizador (500 °C)	Tiempo de degradación (min)	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	COT (%)	Catalizador (800 °C)	Tiempo de degradación (min)	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	COT (%)
TiO <sub>2</sub>	180	0.0066	68	TiO <sub>2</sub>	180	0.0006	10
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	180	0.0051	52	TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	180	0.003	42
TZW1	150	0.2035	83	TZW1	180	0.0171	85
TZW3	180	0.0133	80	TZW3	180	0.0091	77
TZW5	180	0.0066	65	TZW5	180	0.0028	60
TZW7	180	0.0035	68	TZW7	180	0.0013	58
TZW10	180	0.0035	55	TZW10	180	0.0029	64

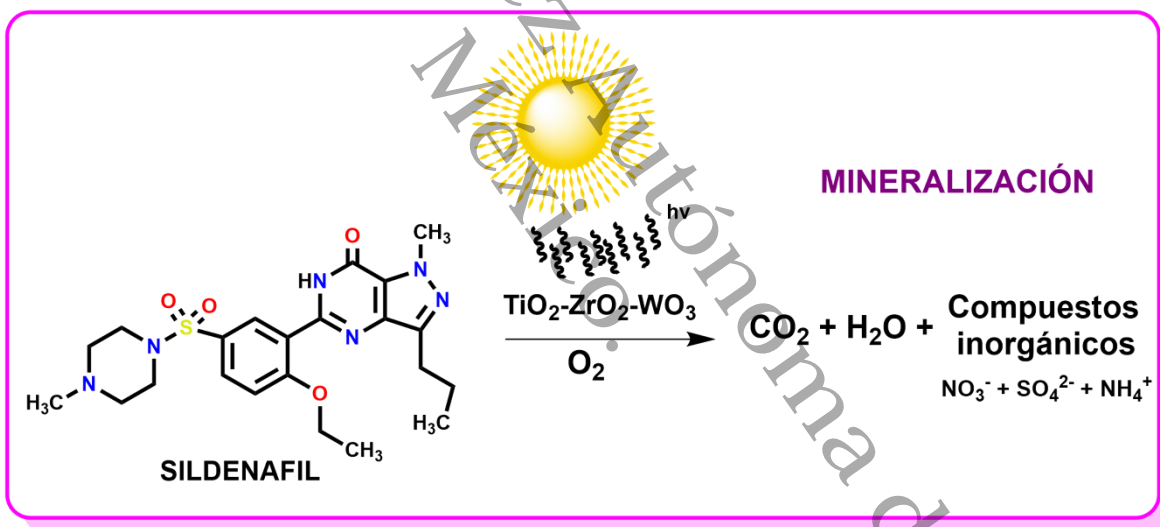
*Nota.* Elaboración Propia.

## X. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT)

La mineralización de un compuesto orgánico involucra una reacción química de oxidación en la cual este compuesto orgánico se oxida completamente hasta CO<sub>2</sub>, ácidos minerales y otros compuestos inocuos; esto se puede determinar mediante el análisis de carbono orgánico total (COT), midiendo la cantidad de carbono orgánico en una muestra antes, durante y después del proceso de fotodegradación con la finalidad de estimar un valor porcentual asociado a la mineralización de un compuesto orgánico disuelto en agua. En este estudio, el **Esquema 1** describe el proceso de mineralización que se lleva a cabo en la *reacción fotocatalítica del sildenafil*.

### Esquema 1

*Esquema de fotodegradación del sildenafil a la mineralización.*



*Nota.* Elaboración Propia.

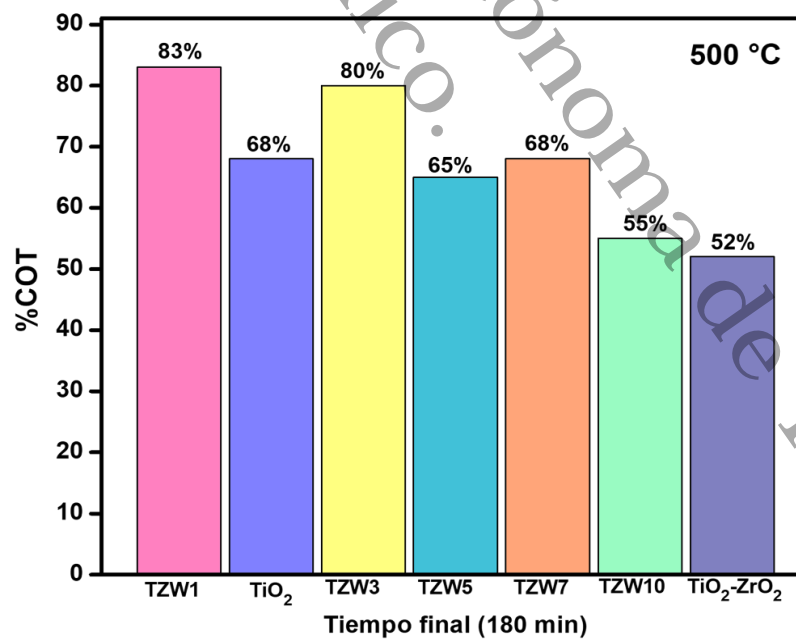
La mineralización del sildenafil utilizando los materiales preparados a 500 °C se muestra en la **Figura 23**. Del mismo modo que sucedió en el proceso de degradación, la fotólisis revela una mineralización mínima. El TiO<sub>2</sub> genera un 68% de mineralización, cuyo valor es igual y superior al que presentan algunas muestras con WO<sub>3</sub>. El material TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> para este caso manifiesta la menor mineralización con respecto a todos los materiales.



Esto indica que la falta de cristalinidad en este material influye directamente en la mineralización. La presencia de WO<sub>3</sub> revela que a menores dosis de este óxido en el material se obtiene el mejor porcentaje de mineralización (83%) y conforme aumenta la cantidad, la mineralización continúa disminuyendo, lo cual coincide con lo reportado por (Yanyan et al., 2017); hasta el 7% se presenta un leve incremento, el cual puede atribuirse a la aparición de la fase broquita y la sinergia que tiene con las fases rutilo y ortorrómbica. Luego, al presentarse la mayor concentración de WO<sub>3</sub>, la mineralización vuelve a disminuir, lo cual se atribuye a un incremento en la cristalinidad de la fase rutilo. El efecto que genera el WO<sub>3</sub> en la mineralización, es que a bajas dosis actúa como un captador de e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, lo que favorece la separación de estos portadores de carga que inhibe la recombinación e introduce nuevos niveles energéticos que actúan como trampas para promover la separación, pero a cantidades mayores genera niveles de energía intermedios relacionados con vacancias de oxígenos asociados a los estados W<sup>5+</sup>/W<sup>6+</sup> que pueden actuar como centro de recombinación radiativa.

**Figura 23**

*Carbón Orgánico Total de los catalizadores TZW calcinados a 500 °C en la fotodegradación del sildenafil.*



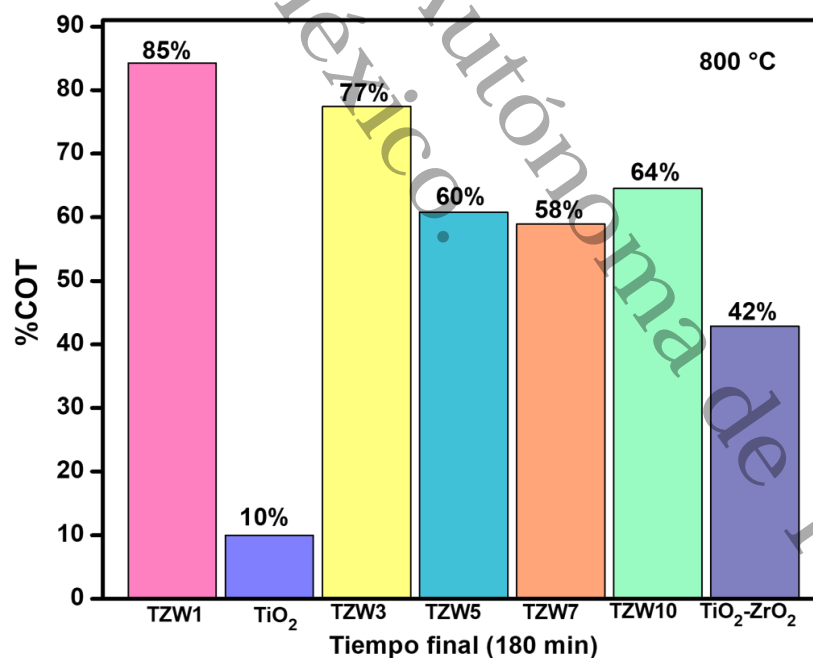
Nota. Elaboración Propia.



En la **Figura 24** se presenta la mineralización del sildenafil utilizando los materiales preparados a 800 °C. Aquí se observa que el TiO<sub>2</sub> presenta el menor valor de mineralización, similar a lo reportado en el proceso de degradación. Con el material TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, la mineralización se incrementa por la interacción sinérgica entre las fases anatasa y ortorrómbica. Al añadir el WO<sub>3</sub> en bajas cantidades, mejora significativamente la mineralización del TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ya que este material exhibe una sinergia entre las fases anatasa, rutilo y ortorrómbica. Conforme aumenta el contenido de WO<sub>3</sub> la mineralización se reduce hasta el 7%, ya que este óxido induce centros de recombinación asociada a vacancias generadas por la presencia de los estados W<sup>5+</sup>/W<sup>6+</sup>, sin embargo, al observar el material con el mayor contenido de WO<sub>3</sub>, la mineralización se incrementa, posiblemente por un aumento en las abundancias relativas del estado W<sup>5+</sup>.

**Figura 24**

*Carbón Orgánico Total de los catalizadores TZW calcinados a 800 °C en la fotodegradación del sildenafil.*



*Nota.* Elaboración Propia.



No existen reportes para determinar rutas de degradación por fotocátalisis, sin embargo, existen otras investigaciones que nos proporcionan un panorama de intermediarios y subproductos que se generan en la degradación y descomposición del sildenafil. Nascimento et al. realizó la descomposición térmica de citrato de sildenafil, a los 120 °C. Se inicia con la liberación de agua, dióxido de carbono y anhídrido itacónico, resultante de la descomposición del citrato. Al aumentar la temperatura a 303 °C, se logró identificar los siguientes compuestos: benceno, etanol, 1-metilpiperazina, ácido isociánico, metilamina, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> (Nascimento et al., 2024). Igualmente, se ha reportado un 56% de degradación y 74% de mineralización en 60 min de 50 ppm del citrato de sildenafil mediante ozonización combinada con radiación UV (O<sub>3</sub>/UV). Se encontraron compuestos como piperazina, sulfonamida y productos mencionados anteriormente en la descomposición del citrato de sildenafil (Zeng et al., 2023).

Por otro lado, la degradación del sildenafil por otros procesos como los ultrasonidos, fentón y piezoeléctricos evaluados mediante UPLC-MS y HPLC-MS/MS, la descomposición de la molécula de sildenafil experimenta diferentes procesos como; desmetilación, destilación, desaminación, nitración e hidroxilación, por lo tanto, se llega a la mineralización del CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub>, por las rutas de h<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> •OH/ •O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub> (Jia et al., 2025).

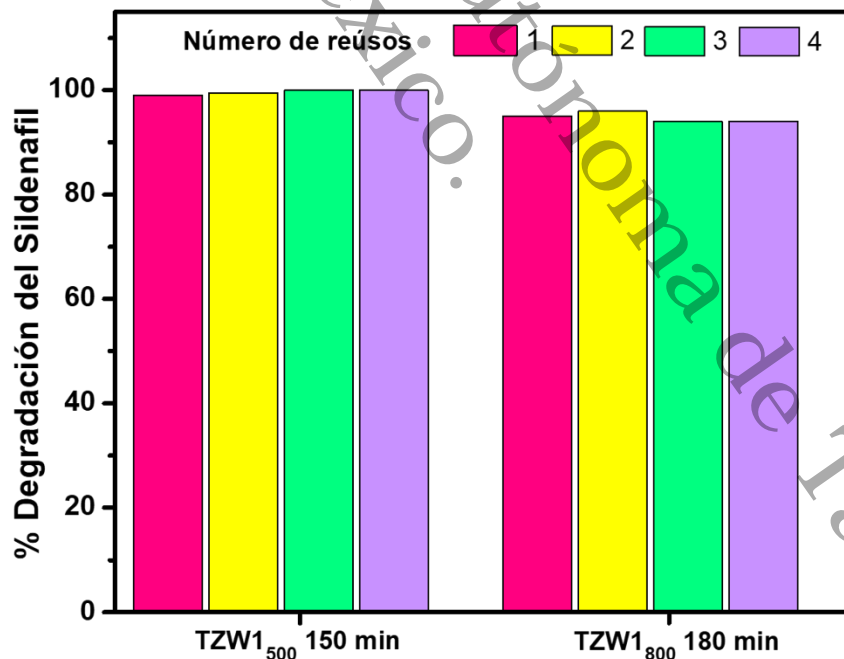


### 10.1. Ciclos de Reúso.

Evaluar la estabilidad del catalizador mediante ciclos de reúso permite comprobar si los catalizadores son altamente eficientes, ya que deben mantener su actividad fotocatalítica sin desactivarse y sin sufrir alteraciones como aglomeración, pérdida de fases activas o lixiviación de componentes. Se evaluó la actividad de reutilización de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> en la degradación fotocatalítica del sildenafil en los mismos parámetros de reacción. En la **Figura 25** se observan los ciclos de reúso de los catalizadores TZW1<sub>500</sub> y TZW1<sub>800</sub>. Para cada ciclo de reúso, los catalizadores fueron recuperados después de 180 min de reacción; posteriormente, se dejaron por 24 h para obtener un precipitado y posteriormente se separó para eliminar la fase acuosa. Finalmente, se secó a 80 °C y el material se secó en una estufa a 120 °C durante 24 h.

**Figura 25**

Ciclo de reúso de los catalizadores TZW1<sub>500</sub> y TZW1<sub>800</sub> en la fotodegradación del sildenafil.



Nota. Elaboración Propia.

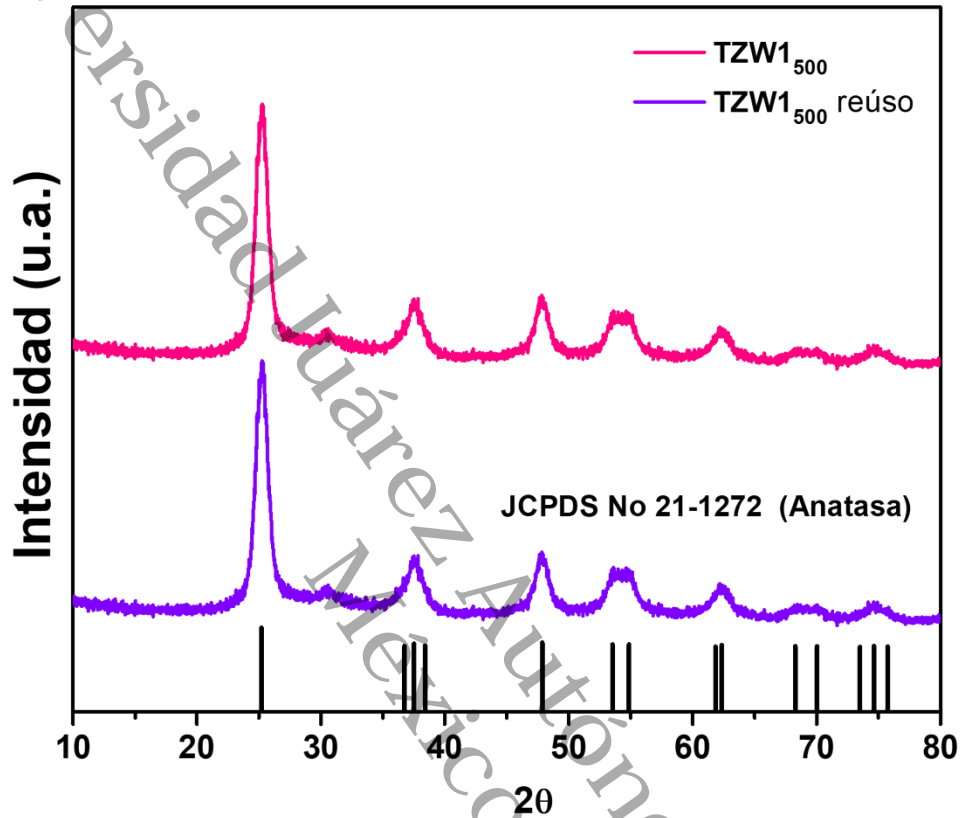


Los resultados obtenidos después de 4 ciclos de reuso para el catalizador TZW1<sub>500</sub> comprueban que se generó una pérdida poco significativa en la actividad, el catalizador mantiene degradación completa del sildenafil en 150 min de reacción. Para el catalizador TZW1<sub>800</sub>, los resultados de los ciclos de reuso fueron igual de significativos, ya que se registra una pérdida del 2% de la actividad fotocatalítica en los ciclos de reuso; por lo tanto, se demuestra que las interacciones de estos materiales generan buenas propiedades como una alta resistencia a la acumulación de residuos e intermediarios, evitando la desactivación de sitios y aglomeraciones.

Por otra parte, también se puede verificar la estabilidad de los materiales después de su uso, sometiéndose a un proceso de caracterización para garantizar que su estructura morfológica o estructural no cambie después de la reacción. En la **Figura 26** se pueden comparar los espectros DRX de los catalizadores TZW1<sub>500</sub> antes y después de la reacción fotocatalítica. Estudios recientes han demostrado cambios en la morfología del catalizador y pérdida de sitios activos durante la reacción fotocatalítica y la posterior regeneración del material (Barjasteh-Askari et al., 2025). Para este estudio se puede observar que, después del proceso de reacción, el material no pierde su estructura cristalina y conserva las propiedades fotocatalíticas asociadas a esta estructura. Como se describió arriba, la presencia de las diferentes fases cristalinas en los materiales manifiesta un papel importante en la actividad fotocatalítica del material.

**Figura 26**

Comparación de Difractogramas DRX del catalizador TZW1<sub>500</sub> normal y el reúso antes y después de la fotodegradación del sildenafil en 150 min.



Nota. Elaboración Propia.

## 10.2. Reacciones Scavenger

Las reacciones scavenger en fotocatalisis son experimentos de control en los que se utilizan sustancias químicas específicas (llamadas scavengers o "atrapadores") para identificar cuáles son las especies reactivas responsables del proceso fotocatalítico, como los radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), huecos ( $\text{h}^+$ ) o electrones ( $\text{e}^-$ ). Los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción con el material más activo (TZW1<sub>500</sub>), añadiendo un volumen específico (5 mL) con una concentración conocida (20 mg/L) de las especies atrapadoras.

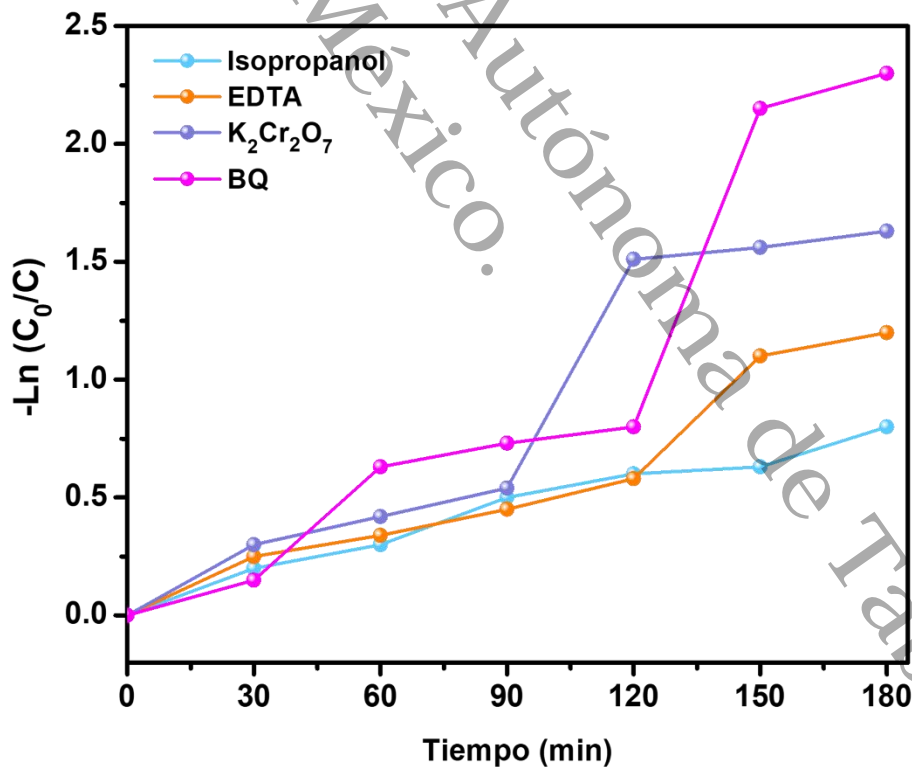


Los agentes usados fueron benzoquinona (BQ), para determinar la formación de superóxido ( $\bullet O_2^-$ ), isopropanol (IPA), para radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) para huecos ( $h^+$ ) y dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) para los electrones ( $e^-$ ) (Puga et al., 2024).

Los resultados de estas pruebas se muestran en la **Figura 27**. Aquí se logró identificar las especies reactivas predominantes en el proceso de fotoxidación del sildenafil con el material TZW1500. Las especies inhibidas de la fotodegradación del sildenafil fueron el isopropanol (IPA) y el EDTA, las cuales están asociadas a los radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ) y los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) respectivamente. Esto indica que los radicales hidroxilos y los huecos son las principales especies involucradas en la oxidación fotocatalítica (mineralización) del sildenafil.

**Figura 27**

*Pruebas Scavengers.*



*Nota.* Elaboración Propia.



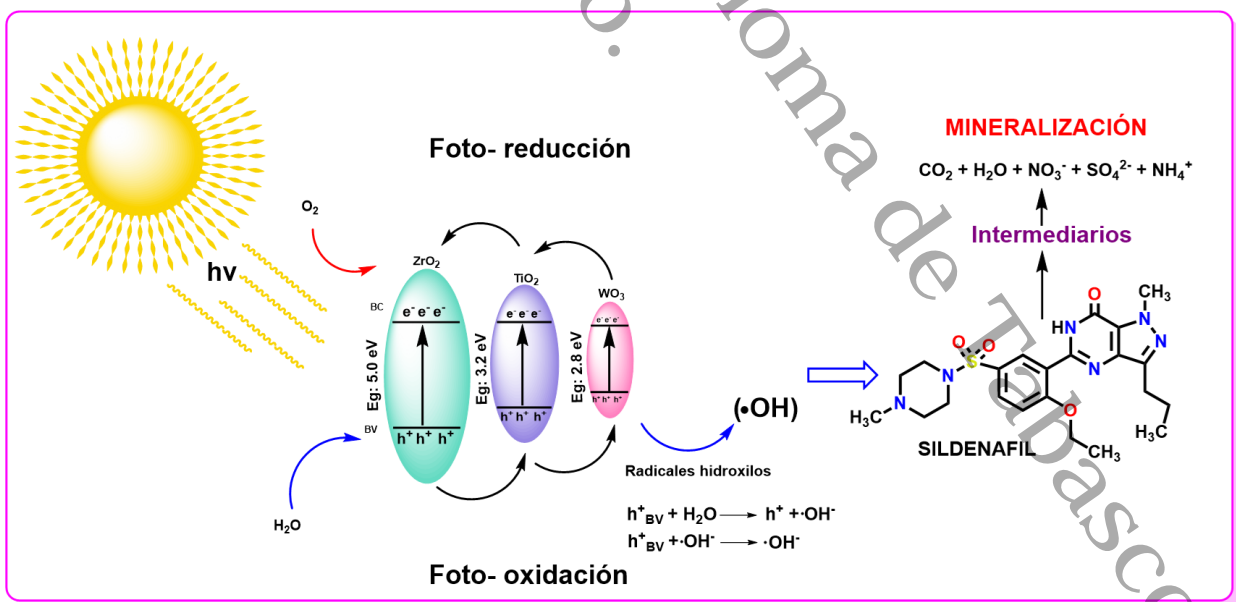
El material TZW<sub>1500</sub> su actividad elevada se puede atribuir a la presencia predominante de la fase anatasa, que facilita la generación de huecos y radicales hidroxilos gracias a una alta área específica y buena absorción en la región UV-visible (Le & Nguyen, 2024). Para el TZW<sub>1800</sub> la presencia de fases mixtas anatasa y ZrTiO<sub>4</sub> mejora la separación de pares electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), promoviendo también la formación de radicales •OH. Además, la reducción parcial de especies (Ti<sup>4+</sup> → Ti<sup>3+</sup>, W<sup>6+</sup> → W<sup>5+</sup>) favorece la generación de vacantes de oxígeno, que ayudan al transporte de carga.

En ambos catalizadores, los electrones (e<sup>-</sup>) y los radicales superóxidos (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) mostraron una contribución secundaria, indicando que el mecanismo fotocatalítico está dominado por procesos oxidativos más que reductivos.

En el **Esquema 2**, se observa un esquema propuesto para la oxidación fotocatalítica del sildenafil bajo luz solar con el catalizador TZW1<sub>500</sub> basado en la importancia que tienen los radicales hidroxilos y los huecos fotogenerados. La formación de los radicales hidroxilos en este proceso se lleva a cabo principalmente cuando el agua adsorbida en la superficie del material reacciona directamente con los huecos (h<sup>+</sup>) fotogenerados (Kumari et al., 2023). Sin embargo, también se pueden producir cuando los huecos (h<sup>+</sup>) interactúan con otros radicales hidroxilos superficiales en el material. Para este estudio, la adición de WO<sub>3</sub> al TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> incrementa la cantidad de •OH superficiales, los cuales podrían estar disponibles ahora en el medio acuoso. Por otro lado, los electrones (e<sup>-</sup>) y los radicales superóxidos (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) tienen muy poca contribución. Sin embargo, los electrones generados en la banda de conducción pueden reducir el oxígeno (O<sub>2</sub>) en el medio, generando •O<sub>2</sub><sup>-</sup>, pueden reaccionar con H<sup>+</sup> para formar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que posteriormente los e<sup>-</sup> de la banda de conducción descomponen el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generando radicales hidroxilos limitados •OH y OH<sup>-</sup> para la degradación del sildenafil (Ramesh et al., 2024).

## Esquema 2

*Mecanismo de la actividad fotocatalítica de catalizador TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> en presencia de luz UV.*



Nota. Elaboración Propia.



## XI. Conclusiones

En este trabajo de investigación se logró analizar el efecto que tiene la cantidad de  $WO_3$  y la temperatura de tratamiento en materiales de  $TiO_2-ZrO_2$  (75-25%) empleados en la oxidación fotocatalítica solar del sildenafil. Se encontró que el 1% de  $WO_3$  es la cantidad adecuada para que estos materiales tengan un mejor aprovechamiento fotocatalítico, con respecto al  $TiO_2$  y el  $TiO_2-ZrO_2$  ya sean tratados térmicamente a 500 y 800 °C respectivamente.

Utilizando DRX se encontró para los materiales tratados a 500°C, que la adición de diferentes cantidades de  $WO_3$  genera que el  $TiO_2-ZrO_2$  manifieste un mayor grado de cristalinidad ya que las señales correspondientes a la fase anatasa están mejor definidas, sin embargo, para los materiales calcinados a 800°C, el principal efecto del  $WO_3$  a diferentes cantidades en el sistema  $TiO_2-ZrO_2$  es inhibir la transformación de la fase anatasa a rutilo a bajas concentraciones, sin embargo, cuando se excede el 5% de  $WO_3$  en los materiales, esta transformación de fases permite que se presente una muy baja cristalinidad en la anatasa y aparece la fase cristalina broquita que se incrementa con la cantidad de  $WO_3$ .

Los resultados del análisis de adsorción-desorción arrojaron para los materiales tratados a 500 °C, el efecto que tiene el  $WO_3$  en el sistema  $TiO_2-ZrO_2$  es reajustar la geometría de los mesoporos abiertos o parcialmente bloqueados a geometría de poros parecida a una botella de tinta. En el caso de los materiales a 800 °C el principal efecto es el volumen adsorbido de adsorbato que varía inversamente proporcional con respecto a la cantidad de  $WO_3$  añadido.

El estudio de UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos, para los catalizadores calcinados a 500 °C, se tiene que debido a la presencia del  $ZrO_2$  en la titania genera un desplazamiento hacia la izquierda (corrimiento hacia el azul), lo cual es atribuido a la reducción promedio de partícula. Ahora bien, la presencia de la incorporación del  $WO_3$  en el  $TiO_2-ZrO_2$  genera un desplazamiento hacia la derecha (corrimiento hacia el rojo). Además, la incorporación del  $ZrO_2$  reduce los defectos electrónicos que tiene el  $TiO_2$  puro que se manifiestan como vacantes, suprimiéndolos provocando que el band gap se incremente a 3.40



eV. Mientras tanto, la presencia del WO<sub>3</sub> en el sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> reduce el valor del band gap.

En el caso de los materiales a 800 °C, el efecto generado por la presencia de WO<sub>3</sub> indica que a menor cantidad se manifiesta una absorción óptica similar a la del TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, mientras que a cantidades mayores la absorción se desplaza hacia el visible. Por lo tanto, el principal efecto que genera la presencia de WO<sub>3</sub> en el TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> a esta temperatura de tratamiento es aumentar levemente el valor del band gap hasta el 3%, a cantidades superiores de WO<sub>3</sub> el band gap se reduce significativamente.

En las micrografías elementales de estos materiales, el efecto que se genera del ZrO<sub>2</sub> y el WO<sub>3</sub> en la titania genera que la morfología se defina en agregados esferoidales de mayor tamaño cuando las muestras se tratan a 500 °C y cuando se aumenta la temperatura a 800 °C, estos agregados adquieren un aspecto policristalino.

De manera general en el análisis de fotoluminiscencia, la presencia del WO<sub>3</sub> en TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en los materiales tratados a 500 °C y a 800 °C, reduce la banda de excitación cuando el contenido de WO<sub>3</sub> es el mínimo, esto indica que estos materiales reducen favorablemente la recombinación de los pares e-/h+ fotogenerados.

Gracias a los resultados de XPS, en los materiales a 500 °C, se da a conocer los estados de oxidación, así como también los orbitales en donde se encuentran ubicados: Ti<sup>4+</sup> 2p, Zr<sup>4+</sup> 3d, W<sup>6+</sup> 4f; O-M, Ti-O-Ti, M-OH. Debido al aumento de la temperatura de tratamiento, los materiales cambian sus estados electrónicos: Ti<sup>3+</sup> 2p, Zr<sup>4+</sup> 3d, W<sup>5+</sup> 4f; O-M, Ti-O-Ti, M-OH, generaron muy buenas propiedades fisicoquímicas en la oxidación del sildenafil bajo luz solar. El efecto de la incorporación de WO<sub>3</sub> y la temperatura de calcinación fueron fundamentales para la obtención de catalizadores con buenas propiedades estructurales, texturales y fotocatalíticas de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>. Los resultados mostraron que la temperatura de calcinación como a 500 °C favoreció a la formación predominante de la fase anatasa más activa del TiO<sub>2</sub>, se generaron materiales mesoporosos y con diámetros de poro de 6 a 9 nm, con energía de band-gap 3.22 a 3.38 eV. Sin embargo, al aumentar la temperatura de calcinación de los catalizadores a 800 °C incrementó la cristalinidad y generó la aparición de fases como transición de anata-rutilo y ZrTiO<sub>4</sub> esta mezcla de fases tiene una sinergia en la degradación del sildenafil. Asimismo, el aumento de



temperatura mantuvo materiales mesoporos, pero modificó los diámetros de poro haciéndolos más grandes de 10 a 22 nm, por otro lado, los band bag disminuyeron de 2.99 a 3.31 eV. En los XPS para los catalizadores TZW<sub>500</sub> se encontraron los estados de oxidación  $Zr^{4+}$  para la fase (t- $ZrO_2$ ) y  $Ti^{4+}$  de la fase anatasa  $TiO_2$  y se encontraron estados de oxidación para  $W^{6+}$  corresponde para  $WO_3$ , sin embargo, en el aumento de temperatura se redujeron las especies  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  y  $W^{6+}$  a  $W^{5+}$  generando nuevas especies químicas.

Los catalizadores TZW<sub>1500</sub> y TZW<sub>1800</sub> con bajo contenido de  $WO_3$  (1%) calcinados a 500 y 800 °C mostraron las mayores tasas de degradación y mineralización, resaltando que el mejor catalizador fue TZW<sub>1500</sub> con una degradación de 100% y una mineralización de 83% en 150 min de reacción. Esto se le atribuye la buena dispersión por el menor porcentaje de  $WO_3$ , la fase anatasa presente en los catalizadores. Las reacciones Scavenger determinaron que los radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ) y huecos fotogenerados ( $h^+$ ) son las especies reactivas esenciales en los procesos de foto-oxidación del sildenafil permitiendo una degradación completa y mineralización eficaz del contaminante.

Estos materiales tienen amplia posibilidad de utilizarse en un sistema de reacción en fase continua debido a la estabilidad que manifiestan o en sistemas a una escala semindustrial o planta piloto, obteniendo mayor productividad y reproducibilidad, ya que son adecuados para procesos a grandes escalas. En el futuro, estos materiales se pueden continuar estudiando y modificando con nanopartículas metálicas superficiales para aplicaciones antimicrobianas, aplicando el método de difusión en disco, utilizando antibióticos.



## XII. Perspectivas

- Caracterizar el sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) para determinar los tamaños de las partículas y la distancia de las especies distribuidas en el material.
- Caracterizar el sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> por TPD-NH<sub>3</sub>, TPD-CO<sub>2</sub> y FT-IR<sub>Py</sub>, para determinar los sitios ácidos y básicos en la superficie del catalizador
- Incorporar específicamente al sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> nanopartículas de Ag por fotodeposición para incrementar la eficiencia fotocatalítica y mineralización de este sistema.
- Aplicar estos materiales en un proceso fotocatalítico a escala planta piloto para verificar el tiempo de uso y su reusibilidad.



### XIII. Referencias

- Ahmadi, M., Alavi, S. M., & Larimi, A. (2023). UV–vis light responsive Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheet/TiO<sub>2</sub> nanobelt heterojunction photo-catalyst for CO<sub>2</sub> reduction. *Catalysis Communications*, 179, 106681. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106681>
- Al Kausor, M., & Chakraborty, D. (2021). Graphene oxide based semiconductor photocatalysts for degradation of organic dye in waste water: A review on fabrication, performance enhancement and challenges. *Inorganic Chemistry Communications*, 129, 108630. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108630>
- Alwhaibi, A., Alsanea, S., Alrabiah, Z., Alanazi, F. K., Al-Hadiya, B. M., & Abou-Auda, H. S. (2021). Pharmacokinetic profile of sildenafil citrate in healthy Middle Eastern Males: Comparison with other ethnicities. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 29(12), 1498-1505. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2021.11.011>
- Arévalo-Pérez, J. C., Cruz-Romero, D. de la, Cordero-García, A., Lobato-García, C. E., Aguilar-Elguezabal, A., & Torres-Torres, J. G. (2020). Photodegradation of 17  $\alpha$ -methyltestosterone using TiO<sub>2</sub>-Gd<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub>-Sm<sup>3+</sup> photocatalysts and simulated solar radiation as an activation source. *Chemosphere*, 249, 126497. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126497>
- Awofiranye, O. S., Modise, S. J., & Naidoo, E. B. (2020). Design and synthesis of polyvinyl alcohol derived conjugated polyene modified TiO<sub>2</sub> for visible-light degradation of chloramphenicol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103755. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103755>
- Badli, N. A., Ali, R., Wan Abu Bakar, W. A., & Yuliati, L. (2017). Role of heterojunction ZrTiO<sub>4</sub>/ZrTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst towards the degradation of paraquat dichloride and optimization study by Box–Behnken design. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(7), 935-943. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.02.011>
- Bagheri, S., Muhd Julkapli, N., & Bee Abd Hamid, S. (2014). Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. *The Scientific World Journal*, 2014, 1-21. <https://doi.org/10.1155/2014/727496>
- Baithy, M., Mukherjee, D., Rangaswamy, A., & Reddy, B. M. (2022). Structure–Activity Relationships of WO<sub>x</sub>-Promoted TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Solid Acid Catalyst for Acetalization



- and Ketalization of Glycerol towards Biofuel Additives. *Catalysis Letters*, 152(5), 1428-1440. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03733-2>
- Barjasteh-Askari, F., Nabizadeh, R., Najafpoor, A., Davoudi, M., & Mahvi, A. (s. f.). OPEN Multi-criteria decision-making for prioritizing photocatalytic processes followed. *Scientific Reports*.
- Basumatary, B., Basumatary, R., Ramchiary, A., & Konwar, D. (2022). Evaluation of Ag@TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic activity towards methylene blue degradation. *Chemosphere*, 286, 131848. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131848>
- Cai, Z., Hao, X., Sun, X., Du, P., Liu, W., & Fu, J. (2019). Highly active WO<sub>3</sub>@anatase-SiO<sub>2</sub> aerogel for solar-light-driven phenanthrene degradation: Mechanism insight and toxicity assessment. *Water Research*, 162, 369-382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.017>
- Carbuloni, C. F., Savoia, J. E., Santos, J. S. P., Pereira, C. A. A., Marques, R. G., Ribeiro, V. A. S., & Ferrari, A. M. (2020). Degradation of metformin in water by TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 262, 110347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110347>
- Causanilles, A., Rojas Cantillano, D., Emke, E., Bade, R., Baz-Lomba, J. A., Castiglioni, S., Castrignanò, E., Gracia-Lor, E., Hernández, F., Kasprzyk-Hordern, B., Kinyua, J., McCall, A.-K., Van Nuijs, A. L. N., Plósz, B. G., Ramin, P., Rousis, N. I., Ryu, Y., Thomas, K. V., & De Voogt, P. (2018). Comparison of phosphodiesterase type V inhibitors use in eight European cities through analysis of urban wastewater. *Environment International*, 115, 279-284. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.03.039>
- Chau, J. H. F., Lai, C. W., Leo, B. F., Juan, J. C., & Johan, M. R. (2022a). Advanced photocatalytic degradation of acetaminophen using Cu<sub>2</sub>O/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ternary composite under solar irradiation. *Catalysis Communications*, 163, 106396. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106396>
- Chau, J. H. F., Lai, C. W., Leo, B. F., Juan, J. C., & Johan, M. R. (2022b). Advanced photocatalytic degradation of acetaminophen using Cu<sub>2</sub>O/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ternary



- composite under solar irradiation. *Catalysis Communications*, 163, 106396. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106396>
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>
- Córdova-Pérez, G. E., Cortez-Elizalde, J., Silahua-Pavón, A. A., Cervantes-Uribe, A., Arévalo-Pérez, J. C., Cordero-Garcia, A., de los Monteros, A. E. E., Espinosa-González, C. G., Godavarthi, S., Ortiz-Chi, F., Guerra-Que, Z., & Torres-Torres, J. G. (2022).  $\gamma$ -Valerolactone Production from Levulinic Acid Hydrogenation Using Ni Supported Nanoparticles: Influence of Tungsten Loading and pH of Synthesis. *Nanomaterials*, 12(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/nano12122017>
- Cortez-Elizalde, J., Silahua-Pavón, A. A., Córdova-Pérez, G. E., Arévalo-Pérez, J. C., Guerra-Que, Z., Espinosa-González, C. G., Ortíz-Chi, F., Godavarthi, S., & Torres-Torres, J. G. (2021). Production of 5-Hydroxymethylfurfural from glucose using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ternary catalysts. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.006>
- Demarchi, L. M., & Bono, V. M. (2019). *Degradación del contaminante emergente citrato de sildenafil utilizando ozono y radiación UV*. <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar/handle/11185/5368>
- Díaz Reyes, J., Pérez-Benítez, A., & Dorantes, V. (2011). Síntesis sencilla de óxido de tungsteno (VI) a partir del filamento de un foco. *Educación Química*, 19(4), 341. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2008.4.25865>
- Ding, P., Li, J., Guo, M., Ji, H., Li, P., Liu, W., Tressel, J., Gao, S., Wang, Q., & Chen, S. (2023). Visible light-driven degradation of ofloxacin by graphene oxide-supported titania/zirconia ternary nanocomposites. *Inorganic Chemistry Communications*, 155, 111001. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111001>
- Farid, S. B. H. (2019a). Structure, microstructure, and properties of bioceramics. En *Bioceramics: For Materials Science and Engineering* (pp. 39-76). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102233-7.00002-1>



- Farid, S. B. H. (2019b). Structure, microstructure, and properties of bioceramics. En *Bioceramics: For Materials Science and Engineering* (pp. 39-76). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102233-7.00002-1>
- Fazaeli, R., Aliyan, H., Nezamzadeh-Ejhi, A., & Richeson, D. (2024). Investigación de la actividad fotocatalítica sinérgica de un nanocompuesto ternario ZrTiO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ZTM) en un proceso típico de tratamiento de agua. *Surfaces and Interfaces*, 52, 104877. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104877>
- Foti, R. S., Rock, D. A., Wienkers, L. C., & Wahlstrom, J. L. (2010). Selection of Alternative CYP3A4 Probe Substrates for Clinical Drug Interaction Studies Using In Vitro Data and In Vivo Simulation. *Drug Metabolism and Disposition*, 38(6), 981-987. <https://doi.org/10.1124/dmd.110.032094>
- Fusco, F., d'Emmanuele Di Villa Bianca, R., Mitidieri, E., Cirino, G., Sorrentino, R., & Mirone, V. (2012). Sildenafil Effect on the Human Bladder Involves the L-cysteine/Hydrogen Sulfide Pathway: A Novel Mechanism of Action of Phosphodiesterase Type 5 Inhibitors. *European Urology*, 62(6), 1174-1180. <https://doi.org/10.1016/j.eururo.2012.07.025>
- Gu, A., Pan, G.-H., Wu, H., Zhang, L., Zhang, L., Wu, H., & Zhang, J. (2022). Microstructure and Photoluminescence of ZrTiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Phosphors: Host-Sensitized Energy Transfer and Optical Thermometry. *Chemosensors*, 10(12), 527. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10120527>
- Guerrero-Araque, D., Ramírez-Ortega, D., Acevedo-Peña, P., Zanella, R., & Gómez, R. (2020). Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol on ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>: Influence of crystal size, surface area, and energetic states. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(4), 3332-3341. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02881-2>
- Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Val, I. J., Peñuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., & Torres-Mancera, P. (2005). Activity of NiW catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides. *Catalysis Today*, 107-108, 879-884. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.103>



- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12R), 8269. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>
- He, F., Chen, G., Yu, Y., Hao, S., Zhou, Y., & Zheng, Y. (2014). Facile Approach to Synthesize g-PAN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites with Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(10), 7171-7179. <https://doi.org/10.1021/am500198y>
- Herbert, L. P., Becker-Krail, D. B., & Cory, W. C. (2015). Persistent phototransformation products of vardenafil (Levitra®) and sildenafil (Viagra®). *Chemosphere*, 134, 557-562. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.011>
- Holm, A., Hamandi, M., Simonet, F., Jouguet, B., Dappozze, F., & Guillard, C. (2019). Impact of rutile and anatase phase on the photocatalytic decomposition of lactic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 253, 96-104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.042>
- Hu, D., Li, R., Li, M., Pei, J., Guo, F., & Zhang, S. (2018). Photocatalytic efficiencies of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles for exhaust decomposition under UV and visible light irradiation. *Materials Research Express*, 5(9), 095029. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad837>
- Ismael, M. (2020). A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Solar Energy*, 211, 522-546. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.073>
- Jallouli, N., Elghnihi, K., Trabelsi, H., & Ksibi, M. (2017). Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3640-S3645. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.014>
- Jeon, M.-K., Park, J.-W., & Kang, M. (s. f.). *Hydrogen Production from Methanol/Water Decomposition in a Liquid Photosystem Using the Anatase and Rutile Forms of Cu-TiO<sub>2</sub>*.
- Jia, Z., Zeng, Q., & Cheng, J. (2025). Enhanced ultrasound-assisted controllable growth assembly of MoS<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> materials for piezoelectric Fenton reaction degradation of



- sildenafil. *Environmental Pollution*, 368, 125778.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.125778>
- Jia, Z., Zeng, Q., Zhang, X., & Feng, W. (2023). Enhanced ultrasound-assisted pore-adjustable spherical imma-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalytic-activated piezoelectric Fenton reaction for PDE-5i degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109419. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109419>
- Kalanur, S. S., Duy, L. T., & Seo, H. (2018). Recent Progress in Photoelectrochemical Water Splitting Activity of WO<sub>3</sub> Photoanodes. *Topics in Catalysis*, 61(9-11), 1043-1076. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0950-1>
- Kambur, A., Pozan, G. S., & Boz, I. (2012). Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> binary oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, 149-158. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.012>
- Katal, R., Masudy-Panah, S., Tanhaei, M., Farahani, M. H. D. A., & Jiangyong, H. (2020). A review on the synthesis of the various types of anatase TiO<sub>2</sub> facets and their applications for photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123384>
- Khairy, G. M., El-Sheikh, S. M. A., Eleiwa, N. Z., & Galal, A. A. A. (2021). Sildenafil: From angina to SARS-CoV-2. *Sexologies*, 30(4), e149-e154. <https://doi.org/10.1016/j.sexol.2021.05.002>
- Kohtani, S., Kawashima, A., & Miyabe, H. (2019). Stereoselective Organic Reactions in Heterogeneous Semiconductor Photocatalysis. *Frontiers in Chemistry*, 7, 630. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00630>
- Kuang, J., Xing, Z., Yin, J., Li, Z., Tan, S., Li, M., Jiang, J., Zhu, Q., & Zhou, W. (2020). Ti<sup>3+</sup> self-doped rutile/anatase/TiO<sub>2</sub>(B) mixed-crystal tri-phase heterojunctions as effective visible-light-driven photocatalysts. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 2568-2578. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.06.010>
- Küster, A., & Adler, N. (2014). Pharmaceuticals in the environment: Scientific evidence of risks and its regulation. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1656), 20130587. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0587>



- Le, T. M., & Nguyen, T. D. (2024). Enhancement of visible-light photocatalysis of TiO<sub>2</sub> via nanocomposite incorporating with Fe(III) species. *Results in Engineering*, 23, 102500. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102500>
- Lelario, F., Brienza, M., Bufo, S. A., & Scrano, L. (2016). Effectiveness of different advanced oxidation processes (AOPs) on the abatement of the model compound mepanipyrin in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 321, 187-201. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.01.024>
- Li, M., Zhang, S., Lv, L., Wang, M., Zhang, W., & Pan, B. (2013). A thermally stable mesoporous ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 229, 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.106>
- Li, W., & Zhao, Z. (2016). Hierarchically structured tetragonal zirconia as a promising support for robust Ni based catalysts for dry reforming of methane. *RSC Advances*, 6(77), 72942-72951. <https://doi.org/10.1039/C6RA12457G>
- Lim, S. P., Pandikumar, A., Lim, H. N., Ramaraj, R., & Huang, N. M. (2015). Boosting Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using Silver Nanoparticle-Decorated N,S-Co-Doped-TiO<sub>2</sub> Photoanode. *Scientific Reports*, 5(1), 11922. <https://doi.org/10.1038/srep11922>
- Liu, C., Li, X., Wu, Y., Sun, L., Zhang, L., Chang, X., Zhang, X., & Wang, X. (2019). Enhanced photocatalytic activity by tailoring the interface in TiO<sub>2</sub>-ZrTiO<sub>4</sub> heterostructure in TiO<sub>2</sub>-ZrTiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary system. *Ceramics International*, 45(14), 17163-17172. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.271>
- Liu, C., Li, X., Xu, C., Wu, Y., Hu, X., & Hou, X. (2020). Boron-doped rutile TiO<sub>2</sub>/ anatase TiO<sub>2</sub>/ ZrTiO<sub>4</sub> ternary heterojunction photocatalyst with optimized phase interface and band structure. *Ceramics International*, 46(13), 20943-20953. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.152>
- Manríquez, M. E., López, T., Gómez, R., & Navarrete, J. (2004). Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with controlled acid-basic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220(2), 229-237. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.06.003>
- M'Arimi, M. M., Mecha, C. A., Kiprop, A. K., & Ramkat, R. (2020). Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production:



- Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 121, 109669. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109669>
- Mayoufi, A., Faouzi Nsib, M., & Houas, A. (2014). Doping level effect on visible-light irradiation W-doped TiO<sub>2</sub>-anatase photocatalysts for Congo red photodegradation. *Comptes Rendus Chimie*, 17(7-8), 818-823. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.01.019>
- Mehrabadi, Z., & Faghihian, H. (2018). Comparative photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> supported on clinoptilolite and TiO<sub>2</sub>/Salicylaldehyde-NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) for degradation of pharmaceutical pollutant atenolol under UV and visible irradiations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 102-111. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.042>
- Murillo-Sierra, J. C., Hernández-Ramírez, A., Hinojosa-Reyes, L., & Guzmán-Mar, J. L. (2021). A review on the development of visible light-responsive WO<sub>3</sub>-based photocatalysts for environmental applications. *Chemical Engineering Journal Advances*, 5, 100070. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100070>
- Nabi, G., Raza, W., & Tahir, M. B. (2020). Green Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Using Cinnamon Powder Extract and the Study of Optical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(4), 1425-1429. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01248-3>
- Namshah, K. S., & Mohamed, R. M. (2018). WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for paracetamol degradation under visible light. *Applied Nanoscience*, 8(8), 2021-2030. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0888-4>
- Nascimento, F. V. B., Ferreira, A. P. G., Alarcon, R. T., & Cavalleiro, É. T. G. (2024). Studies on the thermal behavior of sildenafil citrate. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Open*, 3, 100028. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2024.100028>
- Oanh, L. M., Do, D. B., Hung, N. M., Thang, D. V., Phuong, D. T., Ha, D. T., & Van Minh, N. (2016a). Formation of Crystal Structure of Zirconium Titanate ZrTiO<sub>4</sub> Powders Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Electronic Materials*, 45(5), 2553-2558. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4412-x>
- Oanh, L. M., Do, D. B., Hung, N. M., Thang, D. V., Phuong, D. T., Ha, D. T., & Van Minh, N. (2016b). Formation of Crystal Structure of Zirconium Titanate ZrTiO<sub>4</sub> Powders



- Prepared by Sol–Gel Method. *Journal of Electronic Materials*, 45(5), 2553-2558.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-016-4412-x>
- Oanh, L. T. M., Ha, D. T., Hue, M. M., Hang, L. T., Viet, D., Hung, N. M., Phuong, D. T., & Minh, N. V. (2015). *Effects of Crystallinity and Particle Size on Photocatalytic Performance of ZrTiO<sub>4</sub> Nanostructured Powders*. 31(4), 7.
- Palanisamy, B., Babu, C. M., Sundaravel, B., Anandan, S., & Murugesan, V. (2013). Sol–gel synthesis of mesoporous mixed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253, 233-242.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.060>
- Puga, F., Navío, J. A., & Hidalgo, M. C. (2024). A critical view about use of scavengers for reactive species in heterogeneous photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 685, 119879. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119879>
- Ramesh, N., Lai, C. W., Johan, M. R. B., Mousavi, S. M., Badruddin, I. A., Kumar, A., Sharma, G., & Gapsari, F. (2024). Progress in photocatalytic degradation of industrial organic dye by utilising the silver doped titanium dioxide nanocomposite. *Heliyon*, 10(24), e40998. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40998>
- Rayaroth, M. P., Aravindakumar, C. T., Shah, N. S., & Boczkaj, G. (2022). Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review. *Chemical Engineering Journal*, 430, 133002. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133002>
- Reguero-Márquez, G. A., Lunagómez-Rocha, M. A., Cervantes-Uribe, A., Angel, G. D., Rangel, I., Torres-Torres, J. G., González, F., Godavarthi, S., Arevalo-Perez, J. C., Espinosa De Los Monteros, A. E., & Silahua-Pavon, A. A. (2022). Photodegradation of 2,4-D (dichlorophenoxyacetic acid) with Rh/TiO<sub>2</sub>; comparative study with other noble metals (Ru, Pt, and Au). *RSC Advances*, 12(39), 25711-25721.  
<https://doi.org/10.1039/D2RA03552A>
- Rodríguez Peña, M., Barrera Díaz, C. E., Costillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Montero Guadarrama, I., Molina Mendieta, M., Roa Morales, G., Barrera González, H., Prato Gacia, D., Vásquez Medrano, R., Vedrenne, M., Mendoza Zepeda, A., Hurtado Alva, L., Natividad Rangel, R., Solís Casados, D. A., Escobar Alarcón, L., ... Roa Morales, G. (2020). *Procesos de Oxidación avanzada*



- en el tratamiento de agua. Universidad Autónoma del Estado de México. <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/109361>
- Ruziwa, D. T., Oluwalana, A. E., Mupa, M., Meili, L., Selvasembian, R., Nindi, M. M., Sillanpaa, M., Gwenzi, W., & Chaukura, N. (2023). Pharmaceuticals in wastewater and their photocatalytic degradation using nano-enabled photocatalysts. *Journal of Water Process Engineering*, 54, 103880. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103880>
- Sabouni, R., & Gomaa, H. (2019). Photocatalytic degradation of pharmaceutical micro-pollutants using ZnO. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(6), 5372-5380. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-4051-2>
- Saraswati, T. E., Nandika, A. O., Andhika, I. F., Patiha, Purnawan, C., Wahyuningsih, S., & Rahardjo, S. B. (2017). Fabrication of TiO<sub>2</sub>/Carbon Photocatalyst using Submerged DC Arc Discharged in Ethanol/Acetic Acid Medium. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 202, 012058. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/202/1/012058>
- Shao, X.-T., Zhang, P.-Y., Liu, S.-Y., Lin, J.-G., Tan, D.-Q., & Wang, D.-G. (2022). Assessment of correlations between sildenafil use and comorbidities and lifestyle factors using wastewater-based epidemiology. *Water Research*, 218, 118446. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118446>
- Shen, H., Ie, I.-R., Yuan, C.-S., Hung, C.-H., & Chen, W.-H. (2016). Removal of elemental mercury by TiO<sub>2</sub>doped with WO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for their photo- and thermo-catalytic removal mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(6), 5839-5852. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5738-2>
- Siwińska-Ciesielczyk, K., Świgoń, D., Rychtowski, P., Moszyński, D., Zgoła-Grzeškowiak, A., & Jesionowski, T. (2020). The performance of multicomponent oxide systems based on TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in the photocatalytic degradation of Rhodamine B: Mechanism and kinetic studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586, 124272. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124272>
- Tahir, M. B., Sagir, M., & Shahzad, K. (2019). Removal of acetylsalicylate and methyl-theobromine from aqueous environment using nano-photocatalyst WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite. *Journal of Hazardous Materials*, 363, 205-213. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.055>



- Talukdar, K., Saravanakumar, K., Kim, Y., Fayyaz, A., Kim, G., Yoon, Y., & Park, C. M. (2021). Rational construction of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> hybrid nanoflowers for enhanced sonophotocatalytic degradation of naproxen: Mechanisms and degradation pathways. *Composites Part B: Engineering*, 215, 108780. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108780>
- Tanveer, M., Guyer, G. T., & Abbas, G. (2019). Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO under artificial UV and solar irradiation. *Water Environment Research*, 91(9), 822-829. <https://doi.org/10.1002/wer.1104>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tian, J., Shao, Q., Zhao, J., Pan, D., Dong, M., Jia, C., Ding, T., Wu, T., & Guo, Z. (2019). Microwave solvothermal carboxymethyl chitosan templated synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites toward enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 541, 18-29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.069>
- Unegbu, C., Noje, C., Coulson, J. D., Segal, J. B., & Romer, L. (2017). Pulmonary Hypertension Therapy and a Systematic Review of Efficacy and Safety of PDE-5 Inhibitors. *Pediatrics*, 139(3), e20161450. <https://doi.org/10.1542/peds.2016-1450>
- Vaiano, V., Sacco, O., & Matarangolo, M. (2018). Photocatalytic degradation of paracetamol under UV irradiation using TiO<sub>2</sub>-graphite composites. *Catalysis Today*, 315, 230-236. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.002>
- Valdez-Carrillo, M., Abrell, L., Ramírez-Hernández, J., Reyes-López, J. A., & Carreón-Diazconti, C. (2020). Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(36), 44863-44891. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9>
- Vera-Iturriaga, J., Hernández-Pichardo, M. L., Montoya De La Fuente, J. A., Del Angel, P., Gomora-Herrera, D., Palacios-González, E., Lartundo, L., & Moreno-Ruiz, L. A. (2021). Hydroisomerization of n-hexane over Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 360, 12-19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.043>



- Verma, A., Dwivedi, R., Prasad, R., & Bartwal, K. S. (2013). Microwave-Assisted Synthesis of Mixed Metal-Oxide Nanoparticles. *Journal of Nanoparticles*, 2013, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2013/737831>
- Wang, B. B., Zhong, X. X., Zhu, J., Wang, Y., Zhang, Y., Cvelbar, U., & Ostrikov, K. (2021). Single-step synthesis of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>– hybrid nanomaterials in ethanoic acid: Structure and photoluminescence properties. *Applied Surface Science*, 562, 150180. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150180>
- Wang, H., He, W., Dong, X., Jiang, G., Zhang, Y., Sun, Y., & Dong, F. (2017). In situ DRIFT investigation on the photocatalytic NO oxidation mechanism with thermally exfoliated porous g-C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> nanosheets. *RSC Advances*, 7(31), 19280-19287. <https://doi.org/10.1039/C7RA00879A>
- Wang, X., Patel, R. L., & Liang, X. (2018a). Significant improvement in TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity through controllable ZrO<sub>2</sub> deposition. *RSC Advances*, 8(45), 25829-25834. <https://doi.org/10.1039/C8RA03423K>
- Wang, X., Patel, R. L., & Liang, X. (2018b). Significant improvement in TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity through controllable ZrO<sub>2</sub> deposition. *RSC Advances*, 8(45), 25829-25834. <https://doi.org/10.1039/C8RA03423K>
- Xi, Z., Hong, Z., Huang, F., Zhu, Z., Jia, W., & Li, J. (2020). Hydrogenolysis of Glycerol on the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Supported Pt-WO<sub>x</sub> Catalyst. *Catalysts*, 10(3), 312. <https://doi.org/10.3390/catal10030312>
- Xie, W., Li, R., & Xu, Q. (2018). Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *Scientific Reports*, 8(1), 8752. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27135-4>
- Yang, Y., Zhang, Y., Gao, X., Yang, Z., Wang, H., & Zhang, X. (2024). Performance and Mechanism of In Situ Prepared NF@CoMnNi-LDH Composites to Activate PMS for Degradation of Enrofloxacin in Water. *Water*, 17(1), 24. <https://doi.org/10.3390/w17010024>
- Yanyan, L., Kurniawan, T. A., Ying, Z., Albadarin, A. B., & Walker, G. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen from wastewater using WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite under UV–VIS irradiation. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 761-770. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.092>



- Zare, M. H., & Mehrabani-Zeinabad, A. (2022). Photocatalytic activity of ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ternary nanocomposite for the degradation of naproxen: Characterization and optimization using response surface methodology. *Scientific Reports*, 12(1), 10388. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14676-y>
- Zeng, Q., Jia, Z., Liu, X., & Cheng, J. (2023). A novel 1T-2H MoS<sub>2</sub>/NaBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> alternating-phase piezoelectric composites for high-efficient ultrasound-driven piezoelectric catalytic removal of Sildenafil. *Process Safety and Environmental Protection*, 179, 314-328. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.09.021>
- Žerjav, G., Žižek, K., Zavašnik, J., & Pintar, A. (2022). Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107722. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107722>
- Zhang, W., Zhu, Y., Xu, H., Gaborieau, M., Huang, J., & Jiang, Y. (2018). Glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural on zirconia: Tuning surface sites by calcination temperatures. *Catalysis Today*, S0920586118313208. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.002>
- Zhang, Z., He, D., Zhao, S., & Qu, J. (2023). Recent Developments in Semiconductor-Based Photocatalytic Degradation of Antiviral Drug Pollutants. *Toxics*, 11(8), 692. <https://doi.org/10.3390/toxics11080692>
- Zhao, T., Zhao, B., Niu, Y., Liang, Y., Liu, L., Dong, J., Tang, M., & Li, X. (2021). Hydrogenation of naphthalene to decalin catalyzed by Pt supported on WO<sub>3</sub> of different crystallinity at low temperature. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49(8), 1181-1189. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60069-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60069-5)
- Zhu, L., Lu, Q., Lv, L., Wang, Y., Hu, Y., Deng, Z., Lou, Z., Hou, Y., & Teng, F. (2017). Ligand-free rutile and anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC Advances*, 7(33), 20084-20092. <https://doi.org/10.1039/C7RA00134G>
- Zizzamia, A. R., Tesoro, C., Bianco, G., Bufo, S. A., Ciriello, R., Brienza, M., Scrano, L., & Lelario, F. (2024). Efficient photooxidation processes for the removal of sildenafil from aqueous environments: A comparative study. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100708. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100708>



**Anexo 1. Cálculos para la Síntesis de los Óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>**

**Cálculos para soportes TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>**

<b>Tungstato de sodio</b>	<b>(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>X 2H<sub>2</sub>O)</b>	<b>P.M</b>	329.86	g/mol				
		<b>W, P.M.=</b>	<b>183.85</b>	g/mol	<b>pureza</b>	<b>99</b>	<b>%</b>	
<b>0.4</b>	<b>g</b>		0.7177	g				
		<b>con pureza</b>	0.7249					

**Agua 1:16**

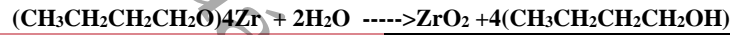
PM	mol de agua	mL	agua	agua en L
18	1.489533368	26.81160063	26.8116	0.026812

**Mezcla**

0.0931

**n-butanol 1:8**

mol de n-butanol	g de n-butanol	PM n-butanol	densidad
0.744766684	55.20210664	74.12	0.8098



<b>Tetrabutóxido de Zirconio</b> <b>Zr[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub></b>					<b>datos para la conv a mL tomando en cuenta la pureza</b>	<b>g de butóxido</b>	<b>g con pureza</b>	<b>mol de alcóxido</b>	<b>% de ZrO<sub>2</sub></b>
PM Zr	Pm butóxido ZrO <sub>2</sub>	g de ZrO <sub>2</sub>	densidad	pureza del Zr	g de ZrO <sub>2</sub>	5.60509658	7.00637072	0.01826002	22.5
123.22	383.7	1.8	1.049	80	1.8			0.01826002	



<b>Tetrabutóxido de Titanio</b> <b>Ti[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub></b>					<b>g de butóxido de Ti</b>	<b>g con pureza</b>	<b>mol de alcóxido</b>	<b>% de TiO<sub>2</sub></b>	
PM Ti	PM Butóxido de titanio	g de Ti	densidad Ti	pureza Ti	g Ti	24.7040801	25.4681238	0.07483581	72.5
79.9	340.32	5.8	0.998	97	5.8			0.07483581	

**Tabla de gr y mL a usar en cada solución**

g de soporte	%ZrO <sub>2</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%WO <sub>3</sub>	Total %	n-butanol (ml)	agua (mL) butóxidos	sal de tungsteno	ZrO <sub>2</sub> Butóxido(ml)	TiO <sub>2</sub> Butóxido (mL)
<b>8</b>	<b>22.5</b>	<b>72.5</b>	<b>5</b>	<b>100</b>	<b>68.16758</b>	26.8116	0.7249	6.679095	25.51916

Datos que se cambian manualmente



**Anexo 2. Valores de energías de enlace (eV) y FWHM de los XPS de los catalizadores TZW1 y TZW4 calcinado a 500 y 800 °C.**

CATALIZAZDOR	O 1s		Ti 2p <sub>3/2</sub>		Zr 3d <sub>3/2</sub>		W4f-Ti3p			W4f-Ti3p				
	eV	FWHM	eV	FWHM	eV	FWHM	W4f <sub>5/2</sub>		Ti 3p <sub>1/2</sub>	Ti 3p <sub>3/2</sub>				
							eV	FWHM		eV	FWHM			
TZW1 <sub>500</sub>	529.37	1.4	464.04 (Ti <sup>4+</sup> )	1.4	184.5 (Zr <sup>4+</sup> )	-	1.56	37.9 (W <sup>6+</sup> )	-	1.6	37.5 (Ti <sup>4+</sup> )	-	1.5	
	529.9	1.5	-	458.2 (Ti <sup>4+</sup> )	2.3	-	182.1 (Zr <sup>4+</sup> )	1.5	-	35.8 (W <sup>6+</sup> )	1.63	-	36.7 (Ti <sup>4+</sup> )	1.5
	531.4	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TZW1 <sub>800</sub>	529.8	1.4	464.6 (Ti <sup>3+</sup> )	1.4	184.9 (Zr <sup>4+</sup> )	-	1.56	36.2 (W <sup>5+</sup> )	-	1.6	37.5 (Ti <sup>4+</sup> )	-	1.9	
	530.72	1.7	-	458.8 (Ti <sup>3+</sup> )	2.3	-	182.5 (Zr <sup>4+</sup> )	1.5	-	34.8 (W <sup>5+</sup> )	1.61	-	36.9 (Ti <sup>4+</sup> )	2.2
	531.8	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
TZW4 <sub>500</sub>	529.44	1.5	464.05 (Ti <sup>4+</sup> )	-	184.4 (Zr <sup>4+</sup> )	-	1.56	37.7 (W <sup>6+</sup> )	-	1.28	37.5 (Ti <sup>4+</sup> )	-	1.9	
	530.72	1.7	-	458.2 (Ti <sup>4+</sup> )	1.5	-	182 (Zr <sup>4+</sup> )	1.5	-	35.6 (W <sup>6+</sup> )	1.6	-	36.7 (Ti <sup>4+</sup> )	2.2
	531.8	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
TZW4 <sub>800</sub>	529.49	1.6	464.15 (Ti <sup>3+</sup> )	-	184.7 (Zr <sup>4+</sup> )	-	1.56	36.2 (W <sup>5+</sup> )	-	1.6	38.3 (Ti <sup>4+</sup> )	-	2	
	530.7	1.6	-	458.35 (Ti <sup>3+</sup> )	1.5	-	182.3 (Zr <sup>4+</sup> )	1.5	-	34.8 (W <sup>5+</sup> )	1.61	-	36.9 (Ti <sup>4+</sup> )	2
	531.9	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	



### Anexo 3. Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
<b>Título de Tesis:</b>	“Efecto de la temperatura y la cantidad de wo <sub>3</sub> en catalizadores de TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> empleados en la oxidación fotocatalítica solar del sildenafil”
<b>Autor(a) o autores(ras) de la Tesis:</b>	a) Q.F.B. Jhatziry Hernández Sierra b) Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez (UJAT) c) Dr. Israel Rangel Vázquez (UG)
<b>ORCID:</b>	a) <a href="https://orcid.org/0000-0002-0660-2956">0000-0002-0660-2956</a> b) <a href="https://orcid.org/0000-0002-8734-5575">0000-0002-8734-5575</a> c) <a href="https://orcid.org/0000-0001-5400-2587">0000-0001-5400-2587</a>
<b>Resumen de la Tesis:</b>	Se sintetizaron catalizadores TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> con diferentes concentraciones de WO <sub>3</sub> (1–10%) y se evaluaron a dos temperaturas de calcinación (500 y 800 °C). Se caracterizaron mediante diversas técnicas para analizar sus propiedades estructurales y fotocatalíticas. El catalizador con 1% de WO <sub>3</sub> calcinado a 500 °C mostró el mejor desempeño, logrando 100% de degradación y 84% de mineralización del contaminante sildenafil, destacando que bajos contenidos de WO <sub>3</sub> y temperaturas moderadas favorecen la eficiencia fotocatalítica.
<b>Palabras claves de la Tesis:</b>	Óxidos mixtos, sildenafil, fotodegradación, mineralización.
<b>Referencias citadas:</b>	En el apartado de referencias.