

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DE DICLOFENACO MEDIANTE  
ÓXIDO DE ZINC MODIFICADO CON FLUORURO

POR

LAURA RUEDA SALAYA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

FEBRERO 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DE  
DICLOFENACO MEDIANTE ÓXIDO DE ZINC  
MODIFICADO CON FLUORURO

Por

Laura Rueda Salaya

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en  
Química Analítica Ambiental

Febrero 2017

# DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DE DICLOFENACO MEDIANTE ÓXIDO DE ZINC MODIFICADO CON FLUORURO

Aprobación de la tesis

---

**Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez**

Presidente

---

**Dr. Luis C. Torres González**

Secretario

---

**Dr. Edgar Jocsan Ruiz**

Vocal 1

---

**M.C. Nancy A. Pérez Rodríguez**

Vocal 2

---

**Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez**

Subdirectora de Posgrado

# DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DE DICLOFENACO MEDIANTE ÓXIDO DE ZINC MODIFICADO CON FLUORURO

Comité Tutorial

---

**Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez**

Directora

---

**Dr. Eduardo Sánchez Cervantes**

Codirector

---

**Dr. Luis C. Torres González**

Tutor 1

---

**Dr. Edgar Jocsan Ruiz**

Tutor 2

---

**M.C. Nancy A. Pérez Rodríguez**

Tutor 3

## RESUMEN

L.Q. Laura Rueda Salaya

Fecha de Graduación: Febrero, 2017

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DE DICLOFENACO MEDIANTE ÓXIDO DE ZINC MODIFICADO CON FLUORURO

Número de páginas: 106

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

**Propósito y Método del Estudio:** El ZnO es uno de los semiconductores más ampliamente utilizado en la fotocatalisis heterogénea debido a su alta fotoactividad, bajo costo y nula toxicidad, además como una de sus principales ventajas es que absorbe en un intervalo más amplio del espectro solar que otros semiconductores. En este trabajo se realizó la síntesis de ZnO y ZnO dopado con F<sup>-</sup> en % en peso. Los materiales se caracterizaron por SEM, DRX, espectroscopia con reflectancia difusa, XPS y Raman, mientras que el área superficial se determinó usando el método BET. Se evaluó la actividad del catalizador en la degradación del diclofenaco utilizando un simulador solar bajo diferentes condiciones de reacción. Posteriormente, la disminución de la concentración del fármaco fue seguida por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y la mineralización por el análisis de carbono orgánico total (COT).

**Contribuciones y Conclusiones:** Los resultados demostraron que la incorporación de fluoruro al ZnO provoca cambios en la morfología y área superficial, además por la técnica XPS se estableció que el F<sup>-</sup> se encuentra incorporado en la estructura cristalina del ZnO sustitucionalmente, también se determinó que la incorporación real del ZnO-F20 fue del 10%. El uso de este catalizador modificado con fluoruro demostró en este estudio ser eficiente para la degradación de un contaminante emergente como el diclofenaco, por lo cual esta investigación establece las bases para el desarrollo de nuevas tecnologías sustentables basadas en el uso de un recurso natural como es la energía solar.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

El trabajo que se presenta en esta Memoria de Tesis se ha logrado gracias al esfuerzo y apoyo que me han brindado numerosas personas a lo largo de estos dos años de investigación. Me gustaría, por tanto, expresar de algún modo mi gratitud no sólo a aquellos con los que he trabajado directamente, sino también a los que me dieron aliento y consuelo en los momentos más difíciles.

En primer lugar a Dios por permitirme ver la culminación de una etapa más de mi vida y estar siempre presente en cada momento.

A mis padres por su motivación, su cariño, sus consejos y su apoyo incondicional

A mis queridos hermanos por su apoyo y oraciones que me han acompañado todo este tiempo.

A Raúl, por su amistad, apoyo, respeto y por el afecto verdadero que me regala todos los días.

Extiendo mi agradecimiento a mi asesora la Dra. Araceli Hernández. Reconozco que trabajar con ella ha sido un verdadero placer. Esta labor ha sido posible gracias al apoyo que me ha brindado en todo momento y a su ayuda desinteresada y generosa.

A mi comité tutorial conformado por la M.C. Nancy Pérez, el Dr. Edgar Ruiz y el Dr. Luis Carlos Torres por sus consejos y observaciones, las cuales fueron de mucha ayuda para terminar esta tesis.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental por su amistad y ayuda que me brindaron en todo momento, por hacer que mi estadía durante estos dos años fuera muy agradable.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por todas las facilidades para la realización del presente proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios de Maestría.

El hecho de que estos años de investigación hayan sido tan fructíferos se deben en una parte importante a la orientación y aprendizaje que recibí en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

# TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1 .....	12
INTRODUCCIÓN .....	12
1.1. ANTECEDENTES .....	18
1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación.....	18
1.1.2. Clasificación de los PAOs.....	19
1.1.3. Fotocatálisis heterogénea.....	20
1.1.4. Materiales para fotocatálisis heterogénea.....	23
1.2. Propiedades del óxido de zinc (ZnO) .....	25
1.3. Modificación del ZnO con Fluoruro.....	26
1.4. Metodología sol-gel.....	28
1.5. Características del diclofenaco .....	30
1.6. Mineralización de diclofenaco mediante fotocatálisis heterogénea .....	30
1.7. HIPÓTESIS .....	34
1.8. OBJETIVO GENERAL.....	34
1.9. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	34
Capítulo 2 .....	36
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ZnO-F .....	36
2.1. MATERIALES Y MÉTODOS .....	36
2.1.1. Reactivos.....	36
2.2 SÍNTESIS SOL-GEL .....	36
2.2.1 Modificación de ZnO con Fluoruro .....	37
2.3 Caracterización .....	38
2.3.1 Análisis Térmico TGA-DTA.....	38
2.3.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa .....	39
2.3.3 Difracción de rayos X.....	40
2.3.4 Análisis Textural .....	40
2.3.5 Microscopia electrónica de barrido.....	41
2.3.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	42
2.3.7 Espectroscopia Raman .....	43
2.4. Pruebas fotocatalíticas .....	44
2.6. Determinación de fluoruro en los semiconductores.....	46
2.6.1. Digestión ácida asistida por microondas.....	47



Capítulo 3 .....	49
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	49
3.1. Caracterización de ZnO y ZnO-F (10,15 y 20%).....	49
3.1.1. Análisis Termogravimétrico y Diferencial .....	49
3.1.2. Difracción de rayos X.....	52
3.1.3 Análisis textural.....	54
3.1.4. Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa.....	55
3.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX).....	58
3.1.6. Cuantificación del F <sup>-</sup> incorporado en los catalizadores .....	60
3.1.7. Espectroscopia Raman .....	61
3.1.8. Análisis por Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	64
3.2 Resultados de la actividad fotocatalítica de los catalizadores en la degradación del Diclofenaco .....	67
3.2.1 Método cromatográfico para el seguimiento de la degradación del diclofenaco .....	67
3.4. Evaluación fotocatalítica de ZnO y ZnO-F (10, 15 y 20%).....	69
3.6. Análisis estadístico del diseño de experimentos Box-Behnken para la evaluación fotocatalítica de la actividad de los catalizadores de ZnO-F .....	78
3.6.1 Análisis de varianza para la degradación de DCF con ZnO-F.....	79
3.6.2 Análisis del diseño de superficie de respuesta para la mineralización del DCF con ZnO-F. ....	81
3.6.3 Análisis del diseño de superficie de respuesta para la liberación de cloruros en la degradación del DCF con ZnO-F .....	83
3.7 Optimización de los procesos involucrados en la actividad fotocatalítica del ZnO-F.....	84
Capítulo 4 .....	90
CONCLUSIONES.....	90
APÉNDICE A .....	92
A.1. Teoría de bandas.....	92
A.2. Semiconductores (SCs). ....	94
A.3. Interfaz semiconductor – metal (Barrera de Schottky).....	97
REFERENCIAS .....	98

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del diclofenaco.....	13
Figura 2. Trayecto de los productos farmacéuticos hacia el ambiente, tomado y modificado de Stuart M (2012).....	14
Figura 3. Procesos avanzados de oxidación .....	18
Figura 4. Proceso de oxidación fotocatalítica en el semiconductor .....	22
Figura 5. Estructura cristalina wurtzita correspondiente al ZnO .....	25
Figura 6. Termograma del ZnO sintetizado vía sol gel. ....	50
Figura 7. Termograma del ZnO-F (10 y 15%) sintetizado vía sol gel. ....	51
Figura 8. Difractogramas correspondientes a ZnO y ZnO-F (10,15 y 20%) .....	52
Figura 9. Isotherma de adsorción de N <sub>2</sub> del ZnO y ZnO-F (10, 15 y 20%). ....	54
Figura 10. Función de Kubelka-Munk modificada vs Energía para ZnO y ZnO-F (10, 15 y 20%).....	56
Figura 11. Diagrama de los niveles de energía en el catalizador ZnO modificado con F <sup>-</sup> .....	57
Figura 12. Micrografías de a) ZnO y b) ZnO-F20%.....	59
Figura 13. Espectros de emisión por EDS del catalizador ZnO-F 20%. ....	59
Figura 14. Curva de calibración de NaF usando el método espectrofotométrico. ....	60
Figura 15. Espectro Raman de ZnO y ZnO-F. ....	62
Figura 16. Espectro Raman de ZnO-F con los distintos porcentajes de incorporación de F <sup>-</sup> .....	63
Figura 17. Espectros de XPS de ZnO-F20 .....	65
Figura 18. Deconvolución de los picos de XPS para a) Zn2p <sub>3/2</sub> , Zn2p <sub>1/2</sub> , b) O1s y c) F1s .....	66
Figura 19. a) Cromatograma del DCF a 10 mg/L (t <sub>R</sub> = 5min) y b) curva de calibración del DCF (0.5-10mg/L) .....	68
Figura 20. Intermediarios formados durante la fotólisis del diclofenaco .....	71
Figura 21. Degradación del DCF (10mg/L) a) pH=5, b) pH=6.5 y c) pH=8 .....	72
Figura 22. Esquema de la degradación del DCF por a) Fotólisis y b) fotocatalisis heterogenea .....	73
Figura 23 Gráficas de COT vs energía acumulada (kJ/m <sup>2</sup> ) en la degradación del diclofenaco a diferentes cantidades de catalizador y diferentes pH de la solución.....	74
Figura 24. Diagrama de distribución de especies del diclofenaco. ....	75
Figura 25. Evolución de ion cloruro durante la degradación del diclofenaco (10mg/L) .	77
Figura 26. Gráfica de función de deseabilidad para la optimización del porcentaje de mineralización, concentración de Cl <sup>-</sup> y porcentaje de mineralización en el DCF usando como catalizador el ZnO-F20%. ....	86
Figura 27. Resultado de la degradación en las condiciones óptimas (pH 6.5 y 1.0 g/L del catalizador ZnO-F20): a) degradación, b) mineralización y c) liberación de cloruros. ....	88
Figura 28. Estructura de bandas y distribución de electrones. ....	92

Figura 29. Localización de en los SCs intrínsecos, tipo n y tipo p.....	96
---	----

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).....	20
Tabla 2 Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos...	24
Tabla 3 Propiedades del óxido de zinc.....	26
Tabla 4 Mineralización del diclofenaco mediante fotocátalisis .....	32
Tabla 5 Nomenclatura de la síntesis del ZnO-F.....	37
Tabla 6 Superficie de respuesta tipo Box-Behnken para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.....	44
Tabla 7 Tratamiento de los catalizadores modificados con fluoruro.....	47
Tabla 8 Concentración de los estándares de NaF para la curva de calibración.....	48
Tabla 9. Tamaño de cristalito de los catalizadores.....	54
Tabla 10. Valores de área superficial específica de ZnO y ZnO-F. ....	55
Tabla 11. Valores de Eg de ZnO y ZnO-F.....	57
Tabla 12. Porcentaje de fluoruro obtenido por el método espectrofotométrico Zirconilo-SPANDS.....	61
Tabla 13. Condiciones cromatográficas para la determinación del diclofenaco. ....	68
Tabla 14. Parámetros analíticos del método cromatográfico por HPLC. ....	69
Tabla 15. Diseño Box-Behnken y resultados de la evaluación fotocatalítica del ZnO-F para el DCF.....	79
Tabla 16. Análisis del diseño de superficie de respuesta: DEGRADACIÓN vs. pH, % de F <sup>-</sup> y Cantidad de catalizador .....	80
Tabla 17 Resumen del Modelo para la degradación.....	80
Tabla 18. Análisis del diseño de superficie de respuesta: mineralización vs. pH, % de F <sup>-</sup> y Cantidad de catalizador .....	82
Tabla 19 Resumen del Modelo para la mineralización.....	82
Tabla 20. Análisis del diseño de superficie de respuesta: liberación de cloruros vs. pH, % de F <sup>-</sup> y Cantidad de catalizador .....	83
Tabla 21 Resumen del Modelo para la liberación de cloruros .....	84
Tabla 22. Configuración de optimización de respuesta .....	85
Tabla 23. Resultados de la optimización estadística para las tres respuestas.....	87

## NOMENCLATURA

•OH	Radicales hidroxilo
µg	Microgramo
ANOVA	Análisis de varianza
B.C	Banda de conducción
B.V	Banda de valencia
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
Cl-	Ion cloruro
COT	Carbón orgánico total
DCF	Diclofenaco
DTA	Análisis Térmico Diferencial
e <sup>-</sup>	Fotoelectrón
E <sup>0</sup>	Potencial de oxidación
EDS	Dispersión de Energía de Rayos X
E <sub>g</sub>	Energía de banda prohibida
eV	Electrón-volt
FH	Fotocatálisis Heterogénea
g	Gramo
h	Constante de Planck
h <sup>+</sup>	Fotohueco
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
kJ/m <sup>2</sup>	Kilojoule por metros cuadrados
L	Litro
mg	Miligramo
min	Minuto
mL	Mililitro

Mm	Mili Molar
NaF	Fluoruro de sodio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
Nm	Nanómetro
NOM	Norma Oficial Mexicana
O <sub>2</sub>	Oxígeno
O <sub>2</sub> •	Radical superóxido
°C	Grado Celsius
OH <sup>-</sup>	Ion hidroxilo
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
pH	Potencial de hidrógeno
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SPANDS	2(Parasulfofenilazo)1,8-dihidroxi-3,6 naftalendisulfonato de sodio
TGA	Análisis Termogravimétrico
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
t <sub>R</sub>	Tiempo de retención
UV-Vis	Ultravioleta visible
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X
Zn	Zinc
ZnO	Óxido de Zinc
ZrOCl <sub>2</sub> •8H <sub>2</sub> O	Cloruro de zirconilo octahidratado
θ	Teta
λ	Longitud de onda

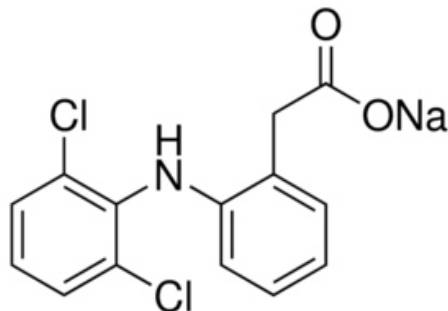
# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

El agua es el componente principal para mantener la vida y el equilibrio ecológico de nuestro planeta, de la totalidad solo el 2.53% es agua dulce apta para el consumo humano, de la cual más del 8% es consumida en la vida cotidiana anualmente<sup>1</sup>. Sin embargo, la escasez del agua es una de las principales problemáticas que enfrenta la humanidad debido a la contaminación, ocasionada por diversos tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Entre los contaminantes más destacados se encuentran los productos farmacéuticos que comúnmente son usados para la prevención y tratamientos de enfermedades en humanos y animales, que son suministrados tanto por prescripción médica, como por venta libre<sup>2</sup>.

Dentro de los productos farmacéuticos más utilizados se encuentran los antiinflamatorios no esteroideos (AINES) como el diclofenaco (Figura 1), del cual cada año se ha reportado su aparición en los diversos medios acuáticos<sup>3,4</sup>, principalmente por su alta prescripción y gran consumo. A pesar de que algunos son descargados en las plantas de tratamiento de aguas residuales, se ha demostrado que muchos productos farmacéuticos no se eliminan completamente usando las técnicas convencionales de tratamiento de aguas residuales, ya que no están diseñadas para eliminar este tipo de compuestos

que son liberados de forma continua en el medio acuático en bajas concentraciones que van desde  $\text{ng} / \text{L}^{-1}$  hasta  $\mu\text{g} / \text{L}^{-1}$ <sup>5</sup>.

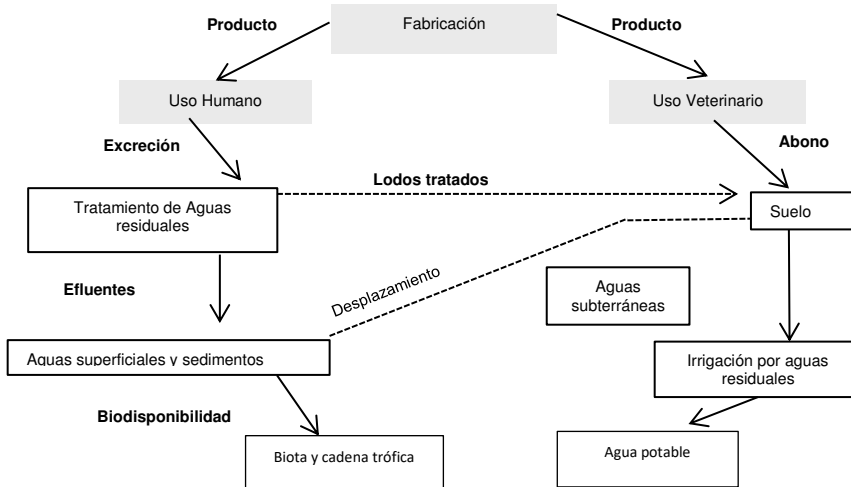


**Figura 1.** Estructura química del diclofenaco

El diclofenaco sódico (2-{2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil}acetato de sodio) es un fármaco ampliamente utilizado<sup>6</sup> y se ha reportado que 74 de 100 países evaluados lo utilizan como antiinflamatorio de primera elección<sup>7</sup>. En otro estudio reportan que en España se ha estimado que el consumo anual es 13,558.5 Kg<sup>8</sup>, mientras que a nivel mundial se ha estimado un consumo de  $1443 \pm 58 \text{ ton}^9$ . En México el diclofenaco (DCF) se encuentra en el cuadro de medicamentos de insumos del Sector Salud para el tratamiento de los grupos de: oftalmología, reumatología y traumatología<sup>10</sup>; debido a su alta prescripción se encuentra en el 4° lugar de consumo total de medicamentos en la Unidad de Medicina Familiar del Estado de México<sup>11</sup>. Por otro lado, en un estudio realizado en el distrito de riego del valle de Tula (Hidalgo, México) se encontraron concentraciones entre  $2.052\text{-}4.824 \text{ ng/L}^{-1}$  de DCF<sup>12,13</sup>.

En la Figura 2 se muestra un esquema de las formas en que el DCF puede llegar al medio ambiente, esto se debe a que después de su administración,

una parte de la sustancia activa es metabolizada, y la otra parte que no es metabolizada es excretada principalmente en la orina, que finalmente es incorporada en las aguas residuales<sup>14, 15</sup>.



**Figura 2.** Trayecto de los productos farmacéuticos hacia el ambiente, tomado y modificado de Stuart M (2012).

La eliminación de los productos farmacéuticos en medios acuosos ha sido investigada utilizando procesos microbiológicos, químicos y fotoquímicos<sup>5</sup>, sin embargo, no en todos los casos es posible llegar a su completa eliminación. Por esto, en los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías como los “Procesos Avanzados de Oxidación” (PAOs); este tipo de procesos implican la formación de radicales hidroxilo (HO•), altamente reactivo y con un elevado potencial de oxidación ( $E^{\circ} = 2.8 \text{ V vs ENH}$ ), actuando como iniciador del proceso del compuesto orgánico. Una ventaja de este proceso oxidativo es que, a



diferencia de otros, ataca directamente al contaminante alterando su estructura química y mineralizando la molécula orgánica a  $\text{CO}_2$ <sup>16</sup>.

Dentro de los principales PAOs se encuentra la fotocatalisis heterogénea (FH), que surge como una tecnología de gran interés para el tratamiento de efluentes contaminados. Uno de los aspectos más importante de la FH consiste en trabajar con un semiconductor que se active con energía UV o visible. El fotocatalizador modelo ampliamente utilizado es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), con una  $E_g = 3.2$  eV. El cual ha sido el más investigado en la degradación de contaminantes orgánicos, debido a su estabilidad fotoquímica, baja toxicidad y bajo costo<sup>17</sup>. Este semiconductor se activa por absorción de luz en el espectro ultravioleta cercano, sin embargo, en la región del visible su eficiencia fotocatalítica es muy baja o nula. Algunos estudios realizados con otro semiconductor como el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) demuestran que éste absorbe más fotones que el  $\text{TiO}_2$ , lo que provoca tener mayor eficiencia fotónica. Por lo tanto, una alternativa viable es el  $\text{ZnO}$ , semiconductor tipo *n* con bandas de energía similares a las del  $\text{TiO}_2$ , que, en algunos casos, presenta mayor eficiencia fotocatalítica en comparación con el  $\text{TiO}_2$ , debido a una mayor eficiencia cuántica<sup>18</sup>.

Uno de los aspectos que influyen en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos es la recombinación electrón-hueco, debido a la poca separación de las cargas fotogeneradas, factor significativo que disminuye la eficiencia del semiconductor; sin embargo, esta situación puede ser disminuida o evitada con

diferentes estrategias una de las cuales es la modificación del semiconductor con iones no metálicos o metales de transición <sup>19,20</sup>.

Por otra parte, algunos estudios han demostrado que las propiedades fisicoquímicas y la actividad fotocatalítica de los semiconductores se deben en gran parte a la técnica de preparación usada en su producción. En este sentido, existen diferentes métodos de síntesis que incluyen técnicas hidrotermal y solvotermal, reacciones de oxidación directa, sonoquímicas, electrodeposición y sol-gel, entre otros. Sin embargo, el proceso sol-gel se ha convertido en el método más utilizado para la síntesis de los semiconductores fotocatalíticos, ya que es un método eficaz para la preparación de óxidos metálicos que puede adaptarse a aplicaciones particulares debido a que un gran número de parámetros pueden ser regulados: por ejemplo, la naturaleza de los precursores, pH, temperatura y tiempo de reacción, concentraciones de reactivos, la naturaleza del catalizador y concentración, la temperatura y tiempo de envejecimiento, la adición de aditivos orgánicos y la cantidad de agua añadida que pueden mejorar la formación de partículas policristalinas con propiedades especiales<sup>21,22</sup>.

La principal ventaja del método sol-gel es la mezcla homogénea a nivel molecular y que durante alguna etapa del proceso es posible incorporar diferentes tipos de impurezas. La incorporación de un dopante activo en el sol durante la etapa de gelificación permite que los elementos de dopaje tengan una interacción directa con el soporte de una manera tal que las propiedades fotocatalíticas del material se puedan mejorar<sup>22,22,22,22,22</sup>.

En este contexto, el método sol-gel, es una técnica muy útil para la síntesis de catalizadores de forma sencilla, y que además ofrece numerosas ventajas, entre ellos: elevada pureza, diversidad de composiciones, alto grado de homogeneidad y baja temperatura de sinterización.

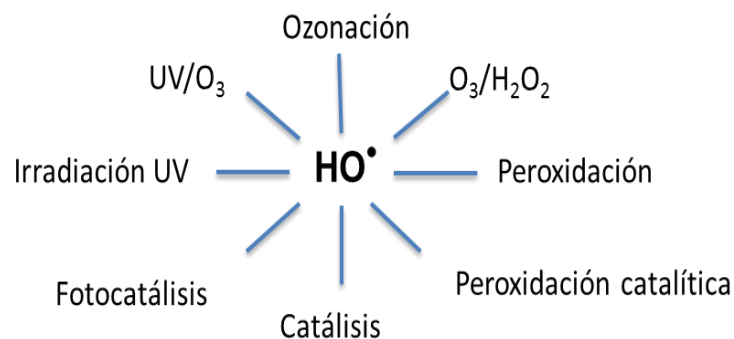
En este trabajo de investigación, para efectos comparativos se sintetizó el ZnO y se realizó la modificación de éste óxido con fluoruro ( $F^-$ ) durante el proceso de síntesis por sol-gel agregando diferentes porcentajes de  $F^-$  (10, 15 y 20%). Una vez obtenidos y caracterizados los catalizadores fueron utilizados en la degradación fotocatalítica del DCF, con la finalidad de encontrar bajo un diseño de experimentos las mejores condiciones de degradación conforme al análisis estadístico de superficie de respuesta tipo Box-Behnken. El seguimiento de la disminución de la concentración del DCF se realizó por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC), el grado de mineralización se determinó mediante la disminución del carbono orgánico total (COT) y por cromatografía iónica se midió la evolución de cloruros liberados durante el proceso fotocatalítico.

## 1.1. ANTECEDENTES

### 1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación

Las Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs) engloban un conjunto de tecnologías de tratamiento de efluentes líquidos, gaseosos y sólidos capaces de transformar contaminantes en sustancias menos nocivas o mineralizarlos a compuestos inorgánicos simples y no tóxicos<sup>23</sup>.

Los PAOs se sustentan en procesos fisicoquímicos cuyo denominador común es generar cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Los principales procesos son mostrados en la Figura 3, ozonación, irradiación UV, peroxidación y catálisis, y sus combinaciones pueden ser aplicadas separadamente o en asociación con otros. Estos procesos tienen algo en común: la generación del radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz UV) o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica debido a su alto potencial de oxidación<sup>24</sup>.



**Figura 3.** Procesos avanzados de oxidación

Dentro de las ventajas de los PAOs sobre los métodos convencionales para tratamiento de contaminantes se encuentran:

- ❖ No sólo cambian la fase del contaminante, sino que además lo transforman químicamente.
- ❖ Normalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- ❖ Son métodos útiles para la eliminación de contaminantes refractarios.
- ❖ Eliminan contaminantes a bajas concentraciones.
- ❖ Generalmente no se forman subproductos de reacción y si se forman es a bajas concentraciones.
- ❖ Mejoran las propiedades organolépticas (sabor, textura, olor) del agua tratada.
- ❖ En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos.
- ❖ Eliminan efectos sobre la salud de los humanos desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

### **1.1.2. Clasificación de los PAOs**

Los PAOs se clasifican en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos, (Tabla 1), en función de cómo se da la generación de las especies oxidantes. Los primeros originan las especies reactivas mediante la transformación de especies químicas o utilizando distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa; mientras que los procesos fotoquímicos generan a las especies potencialmente reactivas por medio de la luz<sup>25, 26</sup>.

**Tabla 1** Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

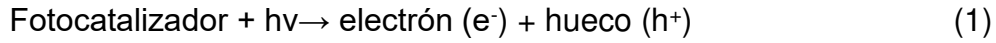
<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación anódica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de Electrones	UV/ $O_3$
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	<b>Fotocatálisis heterogénea</b>

Una de las ventajas al usar los procesos fotoquímicos es que no se limitan al aprovechamiento de los radicales hidroxilos  $HO\bullet$  como oxidante en el tratamiento de agua, como ocurre en los procesos no fotoquímicos. Entre los cuales la fotocátalisis heterogénea (FH) ha sido investigada en el tratamiento de aguas residuales, mostrando resultados satisfactorios en la eliminación de contaminantes en medio acuoso<sup>27</sup>.

### 1.1.3. Fotocatálisis heterogénea

La fotocátalisis heterogénea (FH) es un proceso avanzado de oxidación recientemente utilizado para tratar efluentes contaminados con compuestos

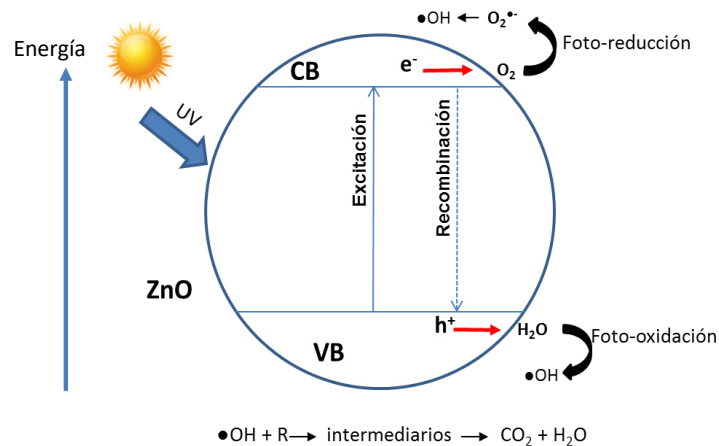
persistentes como los colorantes, pesticidas y fármacos. Se define como la aceleración de una reacción fotoquímica por la presencia de un metal semiconductor que es activado mediante la absorción de radiación con una energía por encima de su ancho de banda <sup>28</sup>. La FH se puede llevar a cabo en diferentes medios: fase gaseosa y/o fases líquidas orgánicas puras o en disoluciones acuosas<sup>27</sup>. En la fotocatalisis heterogénea, los compuestos orgánicos en fase líquida son degradados a sus correspondientes intermediarios y posteriormente son mineralizados a dióxido de carbono y agua. El proceso de la fotocatalisis inicia cuando un fotón de energía mayor o igual a la energía de banda prohibida es adsorbido por el semiconductor dando lugar a la excitación y traslado de un electrón desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), (ver apéndice A sobre teoría de bandas) con la generación simultánea de un hueco con carga positiva ( $h^+$ ) en la banda de valencia, (Figura 4). Los huecos oxidan directamente al contaminante, o bien, al agua y a los grupos ( $OH^-$ ) para producir radicales hidroxilos ( $HO\cdot$ ), mientras el electrón ( $e^-$ ) que se encuentra en la banda de conducción reduce el oxígeno adsorbido ( $O_2$ ) en el semiconductor para producir iones superóxido ( $O_2\cdot^-$ ) que pueden contribuir a la producción de radicales ( $HO\cdot$ ) a través de la formación de radicales  $HO\cdot_2$  la activación del semiconductor puede describirse por las siguientes reacciones<sup>29,30</sup>.



### Reacción oxidativa



### Reacción reductiva



**Figura 4.** Proceso de oxidación fotocatalítica en el semiconductor



En la degradación fotocatalítica de contaminantes, cuando los procesos de reducción de oxígeno y oxidación de contaminantes no avanzan simultáneamente, se debe a la acumulación de electrones en la banda de conducción (BC); causando con ello un incremento en la velocidad de recombinación de los pares de electrón-hueco. Esta recombinación tiene lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. Sin embargo, esta situación puede ser minimizada utilizando diferentes estrategias, tales como la adición de aceptores de electrones y la modificación de la composición y estructura del catalizador<sup>31</sup>.

#### **1.1.4. Materiales para fotocátalisis heterogénea**

Un semiconductor para ser aplicado en la FH debe cumplir con los siguientes requisitos:

- ❖ Ser fotoactivo y absorber luz visible o del UV-cercano.
- ❖ Ser inerte en el medio de reacción, tanto química como biológicamente.
- ❖ No modificarse su estructura física o química bajo irradiación luminosa a la longitud de onda de trabajo, es decir, ser fotoestable.
- ❖ Ser económico.

Existe una variedad de compuestos semiconductores (Tabla 2) que han sido probadas para la degradación de compuestos. La mayoría de los precursores para sintetizar estos materiales son económicamente accesibles y como

propiedad beneficiosa se les ha encontrado que algunos son capaces de absorber en la región del espectro visible, que los hace aptos para el aprovechamiento de la luz solar<sup>32</sup>. Dentro de estos se destacan el TiO<sub>2</sub> y ZnO que son los fotocatalizadores más utilizados en la degradación de compuestos farmacéuticos, debido a que presentan la misma E<sub>g</sub> (3.2 eV), alta fotoactividad, bajo costo y no son tóxicos<sup>32</sup>.

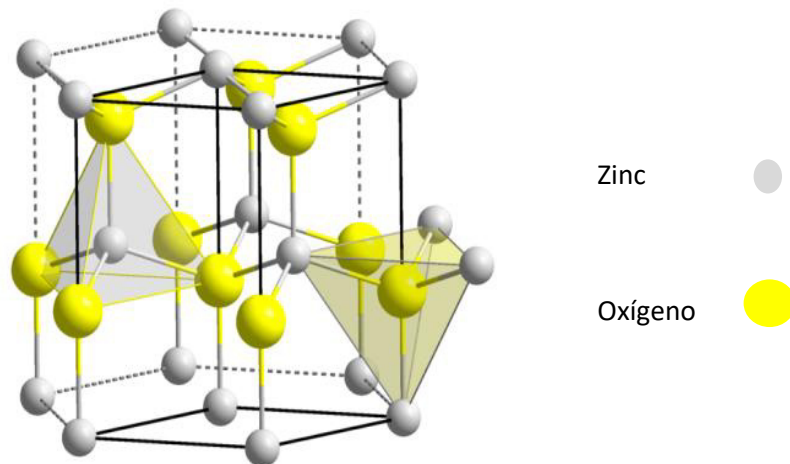
En algunos casos se ha demostrado que el ZnO presenta mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos en comparación con TiO<sub>2</sub>, por lo cual se ha evaluado el óxido de zinc como un semiconductor alternativo para la degradación de contaminantes en el agua<sup>1818, 33, 34, 35, 36,31</sup>.

**Tabla 2** Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos

<b>Compuesto</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>Longitud de onda correspondiente a la E<sub>g</sub></b>
BaTiO <sub>3</sub>	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	565
SnO <sub>2</sub>	3.9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3.4	365
TiO <sub>2</sub>	3.2	387
WO <sub>3</sub>	2.8	443
ZnO	3.2	390

## 1.2. Propiedades del óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc es un compuesto químico sólido de color blanco. Se le conoce también como blanco de zinc. Es poco soluble en agua, pero muy soluble en ácidos. Se encuentra en estado natural en la zincita que es la forma mineral del óxido de zinc. La estructura cristalina del ZnO es hexagonal tipo wurtzita siendo químicamente la más estable, está compuesta por 4 átomos de oxígeno por cada átomo de zinc, en la Figura 5 se observa que la coordinación en este caso es 4:4 de manera tal que tanto el  $O^{2-}$  como el  $Zn^{2+}$  ocupan sitios tetraédricos <sup>37</sup>.



**Figura 5.** Estructura cristalina wurtzita correspondiente al ZnO

Es un semiconductor intrínseco de tipo “n” con un valor de  $E_g$  3.2 eV, es relativamente barato y presenta una baja toxicidad, presenta diversas aplicaciones potenciales y emergentes en el campo de la electrónica y la optoelectrónica dada sus características ópticas y eléctricas como semiconductor. Cuando se encuentra dopado es ópticamente transparente en la región del visible del espectro electromagnético, por lo que este material es

también utilizado para su aplicación en celdas solares. En la Tabla 3 se enlistan algunas de sus propiedades físicas de este semiconductor.

Las aplicaciones fotocatalíticas que ha demostrado, así como su bajo costo gran estabilidad química y abundancia hacen de este semiconductor una alternativa viable para la degradación de compuestos contaminantes en el agua<sup>38</sup>.

**Tabla 3** Propiedades del óxido de zinc

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Fase estable	Wurtzita
Densidad ( $\rho$ )	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Peso molecular	81.39 g/mol
Conductividad térmica	60 W/m·K
Punto de fusión	1977°C
Band gap ( $E_g$ )	3.2 eV
Masa efectiva de electrones	0.24m <sub>0</sub>
Constante dieléctrica estática	8.656
Energía de enlace de excitación	60 meV

### 1.3. Modificación del ZnO con Fluoruro

En los últimos años se ha investigado sobre la modificación de óxido de zinc con fluoruro con la finalidad de mejorar las propiedades ópticas; dentro de estas investigaciones se estudió la formación de partículas del ZnO modificadas con diferentes porcentajes de fluoruro de amonio (1, 3 y 5%), sintetizadas por el método hidrotérmal y caracterizadas por DRX, SEM y reflectancia difusa,

observándose una transformación de estructura wurtzita a simonkolleita  $\text{ZnCl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , debido a la disminución de la concentración de iones de zinc en la solución precursora al aumentar la concentración de fluoruro. De igual manera se presentó un cambio de morfología, así como una absorción en el rango de 320-400nm<sup>39</sup>.

Por otro lado, usando el método de precipitación en presencia de ácido oxálico se sintetizaron nanopartículas de ZnO modificándolo con el 5% de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Por DRX no se observó otra fase diferente a la wurtzita. Sin embargo, con los análisis de reflectancia difusa y fotoluminiscencia se confirmó un desplazamiento hacia la región del visible, asignado al efecto de confinamiento cuántico y al llenado de la banda de conducción del ZnO, generando vacancias de oxígeno debido a la sustitución por átomos de fluoruro<sup>40</sup>.

La modificación del ZnO con fluoruro por el método sol-gel se ha utilizado para la fabricación de recubrimientos de películas delgadas. Los trabajos reportados a la fecha, han llegado a conclusiones similares en el comportamiento del dopaje del ZnO con fluoruro, los análisis de DRX muestran que al incrementar el porcentaje de fluoruro disminuye la cristalinidad y el tamaño de cristalito<sup>41,42</sup>. Por otra parte, los resultados obtenidos por SEM indicaron la formación de partículas uniformes y morfología granular esférica<sup>43</sup>. Otro estudio concluye que la incorporación del fluoruro no afecta las propiedades morfológicas y estructurales del ZnO. Sin embargo, presenta una ligera disminución en la energía de banda prohibida. Mediante la técnica espectroscópica UV-Vis

demuestran que las películas que contienen fluoruro poseen una alta transmitancia óptica en el rango del visible<sup>44</sup>.

Con otra perspectiva Noirfalise X *et al*<sup>45</sup>. estudiaron las propiedades ópticas del ZnO y ZnO dopado con fluoruro, usando el método de pulverización catódica reactiva de corriente directa en presencia de una mezcla de gas de Ar/O<sub>2</sub>/(F<sub>2</sub>), encontrando una disminución de tamaño de cristalito al incrementar el contenido de fluoruro, así mismo mostrando películas amorfas al utilizar por encima del 3% de fluoruro. En relación a los resultados de XPS revelan que una parte de los átomos de oxígeno son sustituidos por átomos de fluoruro, además sugieren la presencia de fluoruro en forma intersticial o de forma absorbida; el análisis por espectroscopia Raman reveló la presencia de un pico a 580 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo vibracional de primer orden A1 que se atribuye a defectos como Zn intersticial, bajas concentraciones de vacancias de oxígeno y/o complejos.

#### **1.4. Metodología sol-gel**

En los últimos años el proceso “sol-gel” ha ganado importancia científica y tecnológica, debido a que ofrece nuevas oportunidades para la síntesis de óxidos de metales de transición, iniciando con la utilización de precursores moleculares que conducen a la formación de una red sólida. La mayoría de las reacciones acontecen en fase líquida a temperatura ambiente, por vía hidrólisis y policondensación, para este propósito se utilizan precursores metal-orgánicos (alcóxidos) o sales inorgánicas (cloruro, nitrato, sulfato, acetato, etc).

Cuando se usan precursores inorgánicos, el grado de hidroxilación es controlado habitualmente por el pH, mientras que la funcionalidad efectiva puede ser controlada con especies aniónicas mono o multidentadas.

El proceso sol-gel ocurre a partir de la preparación de una solución homogénea, seguido por los siguientes pasos:

(a) Transformación de la solución homogénea en un sol (hidrólisis) mediante la adición de agua a los reactivos controlando el pH, para que simultáneamente ocurra la condensación formándose un gel.

(b) Envejecimiento: se refiere al cambio en la estructura después de la gelación, puede llevarse a cabo por los mecanismos de polimerización de los grupos que no han reaccionado aumentando la conectividad de la red; se da la sinéresis o encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada (expulsión del líquido de los poros) y la maduración se refiere al proceso de disolución y reprecipitación debido a las diferencias de solubilidad que hay entre superficies<sup>22</sup>.

(c) Conformación: una vez obtenido el gel deseado este puede ser amoldado en monolitos, películas, fibras y polvos etc.

(d) Tratamiento térmico: los geles se pueden secar bajo condiciones supercríticas obteniendo aerogeles, pero cuando el gel se seca en condiciones ambientales se obtiene un xerogel. El gel es entonces tratado térmicamente para formar el material deseado<sup>46</sup>.

### **1.5. Características del diclofenaco**

El diclofenaco sódico es un polvo cristalino ligeramente amarillento poco higroscópico, su fórmula química  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2Na$  es soluble en agua (50mM), tiene un peso molecular de 318.13g, presenta un  $pK_a= 4$  y un punto de fusión de  $277^{\circ}C$ . Fue sintetizado por primera vez por Ciba geigy en 1973 y fue suministrado por primera vez en el Reino Unido en 1979, es un fármaco que pertenece a la familia de los antiinflamatorios no esteroideos (AINE), además presenta propiedades analgésicas y antipiréticas<sup>47</sup>.

Este fármaco se ha encontrado como contaminante en aguas residuales por su uso en humanos y por el uso de medicamentos veterinarios y no es eliminado antes de que llegue al ambiente, teniendo como efectos adversos la mortalidad de especies acuáticas. Por otra parte, en un estudio fue reportado que entre el 2000 y 2003 se presentó anualmente la mortalidad de buitres de lomo blanco entre el 34 y 95% debido a los problemas de insuficiencia renal causados por la ingesta de agua contaminada con DCF<sup>48</sup>.

### **1.6. Mineralización de diclofenaco mediante fotocátalisis heterogénea**

Diversos estudios que se muestran en la Tabla 4, reportan la mineralización del diclofenaco mediante el uso de algunos semiconductores (CdS,  $TiO_2$  y  $TiO_2$  modificado) llevada a cabo por fotocátalisis, alcanzando porcentajes entre 30-78% en 180 min, sin embargo, no logran más del 80% de mineralización del fármaco<sup>49, 50</sup>.



Al respecto no se han reportado estudios donde utilicen ZnO y ZnO modificado con fluoruro para la mineralización del DCF utilizando luz solar para su activación, por lo cual, en este trabajo se estudió la eficiencia fotocatalítica del óxido de zinc modificado con diferentes porcentajes de fluoruro, con el objetivo de superar el porcentaje de mineralización reportado utilizando luz solar simulada como fuente de radiación.

**Tabla 4** Mineralización del diclofenaco mediante fotocatalisis

Concentración de Diclofenaco (mg/L)	Características FH	Porcentaje y tiempo de mineralización	Resumen
50	TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> -Ag TiO <sub>2</sub> -Pd Irradiadas con luz UV (300-400 nm)	TiO <sub>2</sub> =40% TiO <sub>2</sub> -Ag=75% TiO <sub>2</sub> -Pd 72% 120 min	Ag y Pd facilitan la transferencia de electrones foto inducidos de la banda de conducción del TiO <sub>2</sub> a la del metal, por lo que se reduce la recombinación de cargas, mejorándose el grado de mineralización <sup>51</sup> .
10	TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> -W TiO <sub>2</sub> -WC <sub>0.1</sub> TiO <sub>2</sub> -WC <sub>0.18</sub> pH=7 Luz solar simulada (1500W)	TiO <sub>2</sub> =65% TiO <sub>2</sub> -W=76.2% TiO <sub>2</sub> -WC <sub>0.1</sub> =78.1% TiO <sub>2</sub> -WC <sub>0.18</sub> =82.4% 180 min	Un aumento en el contenido de carbono se tiene mayor eficiencia en la mineralización, debido al estrechamiento de la E <sub>g</sub> , y evitando la recombinación de cargas fotogeneradas <sup>52</sup> .
20	TiO <sub>2</sub> -UVA TiO <sub>2</sub> -UVAH TiO <sub>2</sub> -UVC TiO <sub>2</sub> -UVC pH natural Luz LED (10mW)	TiO <sub>2</sub> -UVA= 31.2% TiO <sub>2</sub> -UVAH= 34.4% TiO <sub>2</sub> -UVC= 37.9% TiO <sub>2</sub> -UVC= 46.1% 180 min	Se estudió el efecto de LEDs con diferentes longitudes de onda en la descomposición fotolítica (5.5-15.3%) y fotocatalítica del DCF. Presentó mayor eficiencia el proceso fotocatalítico con UVC <sup>5050</sup> .
50	CdS Placas de TiO <sub>2</sub> -	CdS= 45% PTN= 42%	La mejor actividad fotocatalítica se obtuvo con las placas modificada con N/CdS,

	N (PTN) Luz visible 420nm (1000W)	CdS/PTN= 68% 360 min	atribuyéndose a la mejor adsorción de luz visible y evitando con el dopaje de N la recombinación de par $e^- h^{+53}$ .
2.02	TiO <sub>2</sub> (0.75 g/L) UVA	Agua desionizada= 67.1% Agua subterránea= 57.8%	El reducido porcentaje de mineralización del DCF en aguas subterráneas comparado con agua ultrapura se debe a las especies orgánicas e inorgánicas naturales presentes en el agua <sup>54</sup> .
10	Degussa P25 TiO <sub>2</sub> (0.5g/L) UVA	Agua desionizada= 73% Agua subterránea= 40% Efluente= 47% 120min	La materia orgánica (principalmente de macromoléculas como ácidos húmicos, fúlvicos, y biopolímeros) y otras especies inicialmente presentes en agua subterránea y efluentes dificultan la mineralización <sup>55</sup> .

## **1.7. HIPÓTESIS**

El dopaje del ZnO con F<sup>-</sup>, mejora la actividad fotocatalítica con luz solar respecto al ZnO sin modificar, mineralizando más del 80% del diclofenaco en solución acuosa.

## **1.8. OBJETIVO GENERAL**

Degradar y mineralizar el diclofenaco bajo irradiación solar utilizando como fotocatalizador el ZnO modificado con F<sup>-</sup> y comparar su actividad fotocatalítica con la del ZnO sin modificar.

## **1.9. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Sintetizar por el método sol-gel los fotocatalizadores ZnO y ZnO-F.
- ✓ Caracterizar los materiales por Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TGA), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopia Raman, así como también evaluar sus características texturales a partir de las isothermas de adsorción con N<sub>2</sub> aplicando el método BET.

- ✓ Determinar la concentración de fluoruro incorporada en los semiconductores por un método espectrofotométrico.
- ✓ Establecer, mediante una superficie de respuesta tipo Box-Behnken las mejores condiciones de degradación (porcentaje del dopante, cantidad de catalizador y pH) para llevar a cabo la degradación del diclofenaco en solución.
- ✓ Realizar las pruebas control correspondientes (adsorción y fotólisis) en la degradación del contaminante con los catalizadores ZnO-F 10, 15 y 20% utilizando las condiciones del diseño de experimentos.
- ✓ Realizar los experimentos de degradación del DCF utilizando como fuente de radiación luz solar simulada en presencia del ZnO-F.
- ✓ Evaluar el grado de mineralización del DCF mediante la determinación de carbono orgánico total (COT) y evolución de cloruros.

## Capítulo 2

### SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD

### FOTOCATALÍTICA DE ZnO-F

#### 2.1. MATERIALES Y MÉTODOS

##### 2.1.1. Reactivos

- Acetato de zinc dihidratado  $\geq 99.0\%$  (Sigma Aldrich).
- Hidróxido de amonio (J.T. Baker) (25-30%).
- Fluoruro de amonio  $\geq 99.9\%$  (Sigma-Aldrich).
- Agua desionizada
- Diclofenaco sódico  $\geq 99.0\%$  (Sigma Aldrich).

#### 2.2 SÍNTESIS SOL-GEL

El ZnO fue sintetizado mediante el método sol-gel, usando como precursor acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ ), agua destilada e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Para obtener 5 g de ZnO se disolvieron 13.48 g de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  en 250mL de agua destilada, se mantuvo en agitación constante y se añadió gota

a gota de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\approx 13\text{mL}$ ) hasta alcanzar un valor de pH de 8.5, medido con un potenciómetro Orión 720 A+ (Thermo Electron Corporation). Después se obtuvo el gel dejándolo envejecer 72 h para posteriormente llevarlo a la etapa de filtrado y seguido por el secado en una estufa a  $80^\circ\text{C}$  obteniendo el sólido denominado gel fresco. Finalmente, el gel fresco se llevó a calcinar a  $450^\circ\text{C}$  durante 4 h con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  para obtener el catalizador ZnO.

### 2.2.1 Modificación de ZnO con Fluoruro

El ZnO se modificó a través de la incorporación de fluoruro de amonio al sistema de reacción como fuente de flúor en el paso de la hidrólisis, justo después de añadir el acetato de zinc a los 250mL de agua destilada. Una vez incorporadas las cantidades necesarias mostradas en la Tabla 5, se procedió a añadir hidróxido de amonio hasta alcanzar pH de 8.5. Los pasos siguientes fueron similares a los empleados en la síntesis de ZnO.

**Tabla 5** Nomenclatura de la síntesis del ZnO-F

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Acetato de Zinc (g)</b>	<b>Fluoruro de Amonio (g)</b>
ZnO-F10%	12.13	0.97
ZnO-F15%	11.46	1.46
ZnO-F20%	10.78	1.94

## **2.3 Caracterización**

Para obtener la mayor información de las características de los catalizadores a usar en la degradación fotocatalítica del DCF se realizaron estudios mediante técnicas instrumentales de análisis fisicoquímico que en conjunto permiten obtener la información necesaria para describir la composición interna, externa y el comportamiento fotocatalítico de los catalizadores a utilizar. Las técnicas empleadas para este fin fueron:

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TGA), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) con reflectancia difusa, difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno usando el método (BET), microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia Raman.

### **2.3.1 Análisis Térmico TGA-DTA**

En el análisis termogravimétrico (TGA) se registra de manera continua, la masa de una muestra, o bien en función de la temperatura, o en función del tiempo, en el primer caso la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada; y en el segundo caso la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. Por otra parte, la representación de la masa o el porcentaje de la masa en función del tiempo o de la temperatura se denominan termograma o curva de descomposición térmica<sup>56</sup>.



El Análisis térmico diferencial (DTA) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras son sometidas al mismo programa de temperatura controlada. Se controla la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la referencia y se representa frente a la temperatura para generar un termograma diferencial<sup>57</sup>.

Los análisis térmicos (DTA y TGA) se realizaron en un equipo LINSEIS-STA PT1600, que consiste en una microbalanza que se inserta en un horno, controlado por un microprocesador (PC) que se programa con una rampa de calentamiento adecuada (10°C/min) hasta la temperatura final del análisis. La microbalanza está compuesta por dos brazos equivalentes, se tara la balanza con dos crisoles de alúmina, se registra esta masa como la inicial y se procede el calentamiento. A medida que aumenta la temperatura ocurrirán distintos procesos sobre la muestra si no es estable térmicamente.

### **2.3.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa**

Esta es una técnica no destructiva que permite el análisis de sólidos finamente pulverizados que tengan una absorción de radiación luminosa en la región UV-Vis (200-800nm), región en la cual los sólidos pueden presentar transiciones fundamentales. Además, a partir de los espectros obtenidos es posible calcular los valores de banda prohibida ( $E_g$ ) característicos de semiconductores usados en fotocatalisis. La medición se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis NICOLET/THERMO SCIENTIFIC-300PC acoplado a una esfera de integración.

### **2.3.3 Difracción de rayos X**

En este método de caracterización, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los Rayos X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se puede predecir la composición de la fase cristalina, y tamaño aproximado de las partículas a analizar. Esta técnica se basa principalmente en el principio del fenómeno de difracción de los rayos X (Ley de Bragg)<sup>58</sup>.

En el momento en el que un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal (a cierto ángulo), una parte se dispersa por la capa de átomos de la superficie, mientras que la otra no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción se dispersa y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a la difractada por una rejilla de reflexión. El análisis se realizó en un equipo BRUKER AXS-D2 PHASER, utilizando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418$  Å) con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  de  $2\theta$ .

### **2.3.4 Análisis Textural**

Para determinar el área superficial de cada catalizador se utilizó el método BET (Brunauer Emmett Teller) a partir de las isothermas de fisisorción de nitrógeno de los catalizadores, en un equipo Quantachrome Instruments modelo AUTOSORB-1. La medición se basa en la adsorción física de un gas (N<sub>2</sub>, -195.8°C) sobre el sólido que se desea analizar a presiones menores de 1atm,

en estas condiciones se pueden adsorber físicamente varias capas de moléculas de este gas en la superficie del sólido, dando lugar a una isoterma de adsorción. La muestra fue degasificada a 200°C para después llevar a cabo la adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77K<sup>59</sup>.

### **2.3.5 Microscopia electrónica de barrido**

Esta técnica es de suma utilidad para el estudio de la microestructura de las muestras. La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio del sólido proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con la muestra. Este equipo permite la observación de la morfología sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo. El equipo consiste de un emisor de electrones que puede ser focalizado con lentes electromagnéticas. Este delgado haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial (5-50kV), es enfocado sobre la muestra mediante un sistema de lentes y se refleja por medio de bobinas de modo que barre la superficie seleccionada de la muestra.

El análisis por microscopía electrónica de barrido acoplada a una sonda de rayos X permite realizar microanálisis cualitativo y cuantitativo para conocer la composición química de los materiales sólidos. Al hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra, este arranca electrones de capas más internas de los átomos con los que interaccionan. El átomo queda en un estado ionizado y un electrón de capas más externas pasa a ocupar el hueco que se generó, el

átomo emite radiación de rayos X para volver a su estado fundamental, esta emisión es característica para cada elemento<sup>60</sup>.

Los catalizadores fueron analizados por microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, con el objetivo de observar la morfología de cada material y analizar su composición elemental; las mediciones se realizaron en un equipo OXFORD JSM-7800 alto y bajo vacío.

### **2.3.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica superficial que se basa en la incidencia de rayos X a una muestra la cual provoca que electrones de diferentes capas del material escapen. Al mismo tiempo se mide la energía cinética de estos, lo cual da información acerca de la estequiometría, estado químico y estructura electrónica de los elementos presentes en la muestra<sup>61</sup>.

Se realizaron análisis por XPS con el propósito de identificar y cuantificar el fluoruro presente en el catalizador modificado; para estos análisis se utilizó un equipo Thermo Scientific XPS K-alpha equipado con radiación monocromática de Al K $\alpha$  ( $h\nu$  1486.6 eV).

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de  $10^{-6}$  torr para alcanzar el ultra-alto vacío cuya operación es lenta, oscilando entre 8 a 10 h. La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un porta muestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser

orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a analizar, todo ello es controlado mediante una cámara de video.

### **2.3.7 Espectroscopia Raman**

Esta técnica registra la luz dispersada por la muestra que se está analizando al hacer incidir sobre ella un haz de luz monocromático. Las dispersiones son características de cada material, ya que se deben a las vibraciones internas que ocurren en las moléculas. El conjunto de dispersiones producidas por la muestra formará el espectro Raman propio de ésta.

Cada espectro Raman está formado por una banda que posee la misma frecuencia de la radiación incidente (correspondiente a la dispersión Rayleigh), y otras bandas de menor intensidad desplazadas respecto a la anterior. Estas bandas corresponden al efecto Raman y forman dos conjuntos diferentes: las bandas Stokes, de frecuencias inferiores al incidente, y las bandas Anti- Stokes, de frecuencias superiores al incidente. Estas bandas Stokes y Anti-Stokes aparecen en pares y de forma simétrica con respecto a la frecuencia central. Sin embargo, las bandas Stokes son considerablemente más intensas que las Anti-Stokes, por lo general son omitidas ya que proporcionan la misma información que las bandas Stokes<sup>62</sup>.

Las muestras se analizaron utilizando un instrumento LabRAM HR Micro-Raman acoplado a un micro OLYMPUS B X41 HORIBA a temperatura ambiente utilizando una longitud de onda de excitación de 632 nm.

## 2.4. Pruebas fotocatalíticas

Se aplicó un diseño de experimentos Box-Behnken para la degradación de DCF con los catalizadores sintetizados. Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor tipo batch en un simulador solar.

Los experimentos en base a este diseño se enlistan en la Tabla 6, estableciéndose como variable de respuesta, degradación, grado de mineralización y concentración de cloruros.

**Tabla 6** Superficie de respuesta tipo Box-Behnken para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados

No ex	Factor 1 % de dopante (F)	Factor 2 pH	Factor 3 Cantidad de catalizador (g/L)
1	10	5	1
2	20	5	1
3	15	5	0.5
4	15	5	1.5
5	10	6.5	0.5
6	20	6.5	0.5
7	10	6.5	1.5
8	20	6.5	1.5
9	15	8	0.5
10	10	8	1
11	20	8	1
12	15	8	1.5
13	15	6.5	1
14	15	6.5	1
15	15	6.5	1

La actividad fotocatalítica de los catalizadores ZnO y ZnO-F (10,15 y 20%) se llevó a cabo a temperatura ambiente. Se prepararon 300mL de solución de DCF

sódico con una concentración de 10mg/L ajustando a diferentes pH (5, 6.5 y 8) con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5% y NaOH 0.1M. De acuerdo a la Tabla 6 se agregó la cantidad de catalizador correspondiente y bajo agitación, la solución se mantuvo en ausencia de luz durante 1 h para permitir la adsorción del contaminante en la superficie del catalizador. Después de haber transcurrido este tiempo, se tomó una alícuota de 18 mL correspondiente a la muestra t=0 para su posterior análisis. En seguida la solución fue irradiada con luz simulada utilizando un simulador solar (ATLAS SUNTEST, XLS ++), se tomaron alícuotas de 18mL cada 50kJ/m<sup>2</sup> de energía acumulada hasta alcanzar los 400 kJ/m<sup>2</sup>. La medición de la energía acumulada recibida en cada corrida experimental es un parámetro esencial para la correcta interpretación de los datos y para su comparación con experimentos fotocatalíticos realizados en días con condiciones ambientales diferentes. Por lo tanto, debido a que la cantidad de radiación proveniente del sol puede variar durante el transcurso de un experimento las muestras fueron tomadas cada 50 kJ m<sup>-2</sup> de energía acumulada (según la intensidad de la radiación en el simulador, ésta cantidad de energía se acumula en aproximadamente 15 min). Durante todo el proceso la solución irradiada se mantuvo en agitación constante, sin burbujeo de oxígeno ni adición de otros oxidantes. Por otra parte, como experimento control, se llevó a cabo la degradación por fotólisis de la solución de DCF a pH 6.5 (pH original del DCF), irradiándose bajo luz solar sin catalizador.

La degradación del DCF se siguió por cromatografía de líquidos HPLC en fase reversa-UV con arreglo de diodos, utilizando una columna C18 Luna (250 X 4.60 mm) y detector PDA ( $\lambda=280$  nm). La fase móvil fue metanol (MeOH):

acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 0.1M (75:25) a 1mL/min. La mineralización fue seguida por la medición del carbono orgánico total (COT) con un analizador Shimadzu TOC-V. La evolución de iones cloruro se midió utilizando el cromatógrafo iónico Dionex X-600 con detección de conductividad. La columna fue Dionex IonPac AG11-HC (4 X 250 mm), caudal de 1mL/min y como fase móvil una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  (4.5/0.8mM)

## **2.6. Determinación de fluoruro en los semiconductores**

Con la finalidad de determinar el contenido de fluoruro incorporado en los catalizadores se implementó el método espectrofotométrico basado en la NMX-AA-077-SCFI-2001 2/19<sup>63</sup>.

La determinación de fluoruros en los catalizadores se realizó empleando el método espectrofotométrico (previa extracción del  $\text{F}^-$  de los sólidos) iniciando con la preparación de las siguientes soluciones:

### **SOLUCIÓN 1**

Para obtener la solución de cloruro de Zirconilo en medio ácido se disolvieron 26.6mg de cloruro de Zirconilo octahidratado ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) en aproximadamente 20 mL de agua desionizada. Se añadieron 20mL de HCl y después la solución se completó hasta 100 mL con agua desionizada.

### **SOLUCIÓN 2**

Para la solución 2(para-sulfofenilazo) 1,8-dihidroxi-3,6 naftalendisulfonato de sodio (SPADNS), se disolvieron aproximadamente 192 mg del reactivo en agua



aforando a 100 mL. Finalmente las soluciones **1** y **2** se mezclaron en volúmenes iguales para producir un complejo coloreado (rojo).

### 2.6.1. Digestión ácida asistida por microondas.

Para la extracción de fluoruro incorporado en los catalizadores se llevó a cabo una digestión ácida asistida por microondas, donde se utilizaron las siguientes condiciones iniciales: 0.1g de semiconductor: 1 mL de HNO<sub>3conc.</sub>, 1 mL de H<sub>2</sub>O y 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para la etapa de digestión se utilizaron las condiciones descritas en la Tabla 7.

**Tabla 7** Tratamiento de los catalizadores modificados con fluoruro

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
Pre-digestión	20	20
Rampa de calentamiento	temperatura ambiente a 200°	15
Digestión	200°	15
Enfriamiento	200° a temperatura ambiente	30

Posteriormente el digerido se completó hasta 10 mL mediante la adición de agua desionizada para el análisis mediante el método espectrofotométrico.

Se tomaron alícuotas de 5 mL de la muestra del digerido para después ser colocadas en un tubo de plástico; posteriormente se adicionaron 0.5 mL de la disolución Zirconilo-SPANDS, se agitó y finalmente se registró la absorbancia a  $\lambda = 570\text{nm}$ .

Se realizó una curva de calibración con los estándares mostrados en la Tabla 8.

**Tabla 8** Concentración de los estándares de NaF para la curva de calibración

Patrón	Concentración de NaF (mg/L)
P1	0.2
P2	0.4
P3	0.6
P4	0.8
P5	1.0
P6	1.2

Se registraron los valores de absorbancia de cada solución con los cuales se construyó la gráfica de la curva de calibración.

## Capítulo 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de ZnO y ZnO-F (10,15 y 20%)

En los siguientes apartados analizaremos los resultados de los estudios realizados para la caracterización de los diferentes catalizadores sintetizados en la presente tesis.

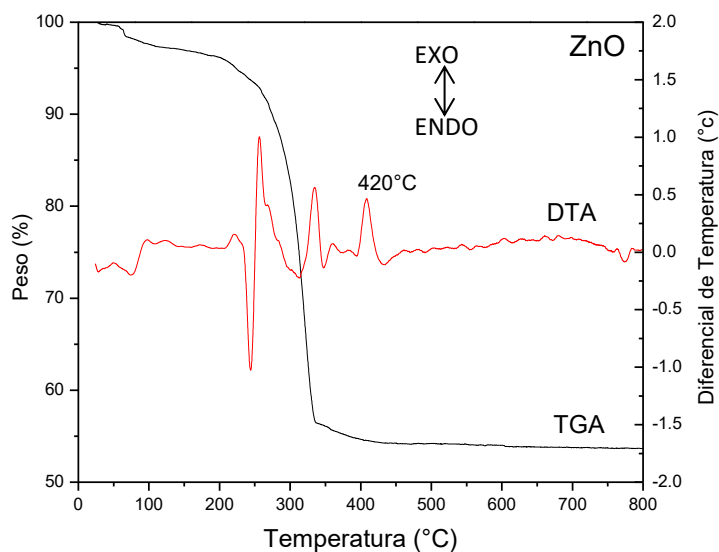
##### 3.1.1. Análisis Termogravimétrico y Diferencial

El análisis se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ).

En la Figura 6 se muestra el termograma correspondiente al catalizador ZnO sin modificar. Se observa una primera pérdida en peso de 5%, asociada a la desorción de agua físicamente adsorbida y corresponde al pico endotérmico observado a  $100^{\circ}\text{C}$  en la curva DTA.

La mayor pérdida en peso de aproximadamente 45% se produce a partir de los  $100^{\circ}\text{C}$ , y se asocia a la descomposición de grupos acetato residuales. Dicho fenómeno se confirma con el pico endotérmico de la curva del DTA aproximadamente a  $336^{\circ}\text{C}$  característico de combustión de residuos orgánicos<sup>39</sup>.

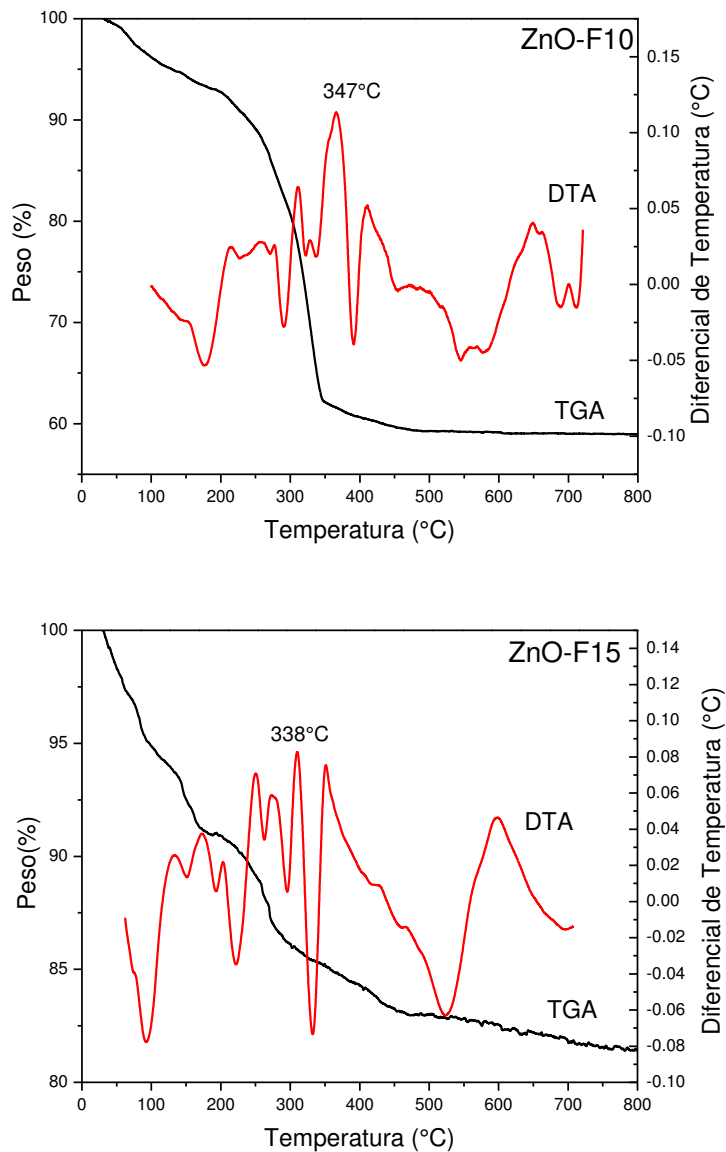
En la curva DTA se observa además un pico exotérmico a 420°C, correspondiente a la transformación de la fase amorfa a la cristalina del ZnO (wurtzita).



**Figura 6.** Termograma del ZnO sintetizado vía sol gel.

En la Figura 7 se presentan los termogramas correspondientes a los catalizadores de óxido de zinc con los diferentes porcentajes de fluoruro incorporado. En ésta se observan los cambios térmicos en la curva del TGA con una tendencia similar al ZnO sin modificar. Sin embargo, en la curva del DTA, el pico correspondiente a la transformación de la fase amorfa a cristalina del ZnO modificado con el 10 y 15% F<sup>-</sup>, se da a menor temperatura (347°C-338°C respectivamente), debido a que el fluoruro suprime el crecimiento de los planos del ZnO al incrementar el porcentaje de este anión propiciando la formación de la fase cristalina.

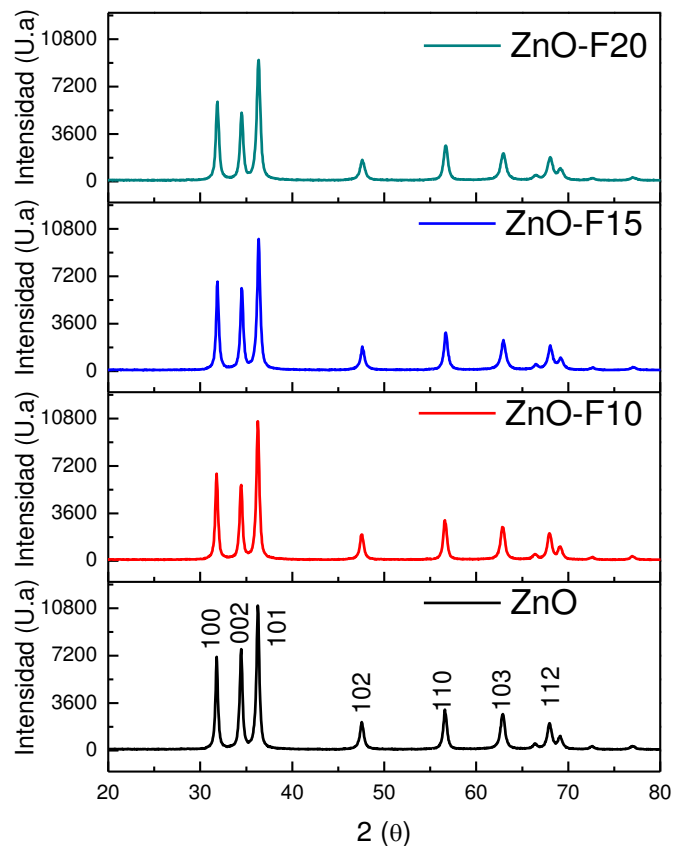
Sin embargo, en la curva del TGA se observa que la mayor pérdida en peso se da aproximadamente a los 450°C y después de ésta el peso permanece casi constante, por lo cual se eligió esta temperatura para calcinar los geles y así asegurar la formación de la fase cristalina y la eliminación total de los residuos orgánicos.



**Figura 7.** Termograma del ZnO-F (10 y 15%) sintetizado vía sol gel.

### 3.1.2. Difracción de rayos X

En la Figura 8 se muestran los difractogramas correspondientes al ZnO y ZnO modificado con los diferentes porcentajes de fluoruro. Éstos presentan los patrones de difracción y las reflexiones características de la fase cristalina wurtzita siendo el tipo de estructura más estable<sup>64</sup>. Se puede observar que la adición de fluoruro no afecta la formación de esta fase; sin embargo, provoca una disminución de la intensidad de los picos, lo cual es atribuido, como ya se dijo anteriormente, a que se suprime el crecimiento de los planos cristalinos de ZnO, debido al surgimiento de tensiones de la red por el aumento en la cantidad del fluoruro sustitucional<sup>42</sup>.



**Figura 8.** Difractogramas correspondientes a ZnO y ZnO-F (10,15 y 20%)

A partir de los datos de cada difractograma de los diferentes catalizadores y tomando en cuenta el pico de mayor intensidad, se calculó el tamaño de cristalito aplicando la ecuación de Scherrer<sup>65</sup>.

$$t = \frac{(K)(\lambda)}{(B)(\cos\theta_B)} \quad (10)$$

Dónde:

$t$  = tamaño del cristalito (nm).

$K$  = constante dependiente de la forma del cristalito (0.89).

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X (nm).

$B$  = anchura del pico de máxima intensidad a media altura.

$\theta_B$  = ángulo de Bragg.

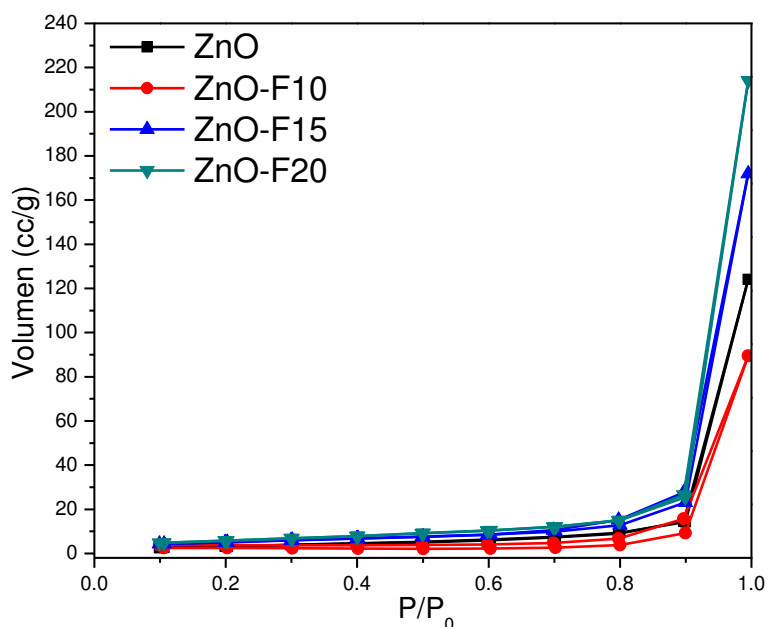
En la Tabla 9 se muestran los valores calculados de tamaño de cristalito para cada catalizador, se observa que para el catalizador ZnO el tamaño de cristalito fue de 26.45nm mientras que los catalizadores con diferentes porcentajes de fluoruro 10, 15 y 20 % presentan un tamaño de cristalito menor; debido en parte al método de síntesis seleccionado, ya que es bien sabido que la síntesis de materiales por el método sol-gel se caracteriza por la formación de cristales de tamaño nanométrico que tienden a aglomerarse. Sin embargo, como ya se mencionó, el aumento en la incorporación de fluoruro también provoca inhibición en el crecimiento de tamaño de cristalito<sup>5</sup>

**Tabla 9.** Tamaño de cristalito de los catalizadores.

Catalizadores	Tamaño de cristalito (nm)
ZnO	26.45
ZnO-F10%	26.80
ZnO-F15%	25.39
ZnO-F20%	21.62

### 3.1.3 Análisis textural

A partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores (Figura 9) se realizó el cálculo de los valores de área superficial mediante el método BET, estas isotermas exhiben un comportamiento semejante a una isoterma de tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, las cuales son características de adsorbentes mesoporosos con afinidad fuerte entre el adsorbente y el adsorbato<sup>66</sup>.



**Figura 9.** Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> del ZnO y ZnO-F (10, 15 y 20%).

Una vez conocida la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido y el área que ocupa cada una de



estas moléculas de gas es posible estimar el área superficial, de esta manera se obtuvieron dichos valores y los resultados se muestran en la Tabla 10.

De acuerdo a los valores obtenidos se observa un incremento del área superficial de los materiales dopados con respecto al ZnO sin modificar, como ya se mencionó anteriormente esto es debido a las imperfecciones que causa el fluoruro, lo que favorece la actividad fotocatalítica de estos semiconductores.

**Tabla 10.** Valores de área superficial específica de ZnO y ZnO-F.

<b>Semiconductor</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
ZnO	12.82
ZnO-F10	17.68
ZnO-F15	18.72
ZnO-F20	21.69

### 3.1.4. Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa

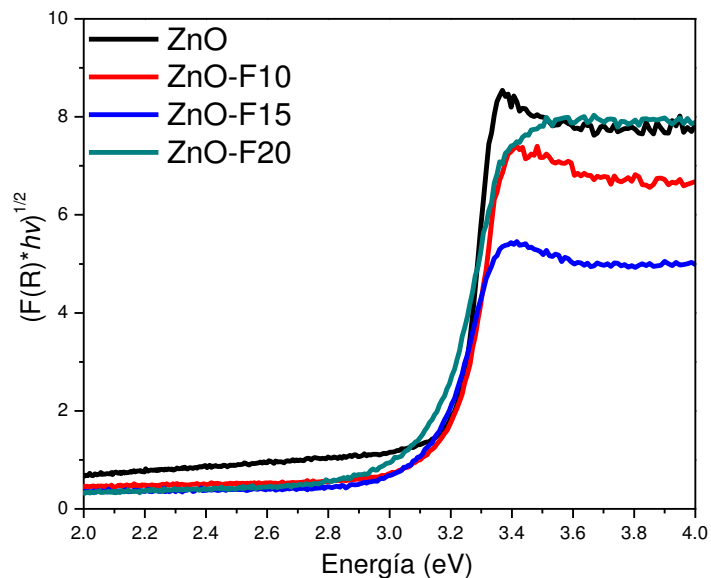
Los espectros UV-Vis con reflectancia difusa del ZnO y ZnO-F son mostrados en la Figura 10, los cuales fueron registrados para determinar el ancho de banda ( $E_g$ ). Las señales producidas se registran en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 800nm y se grafican de acuerdo a la función Kubelka-Munk modificada<sup>67</sup>.

$$F(R) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2(R_\infty)} \quad (11)$$

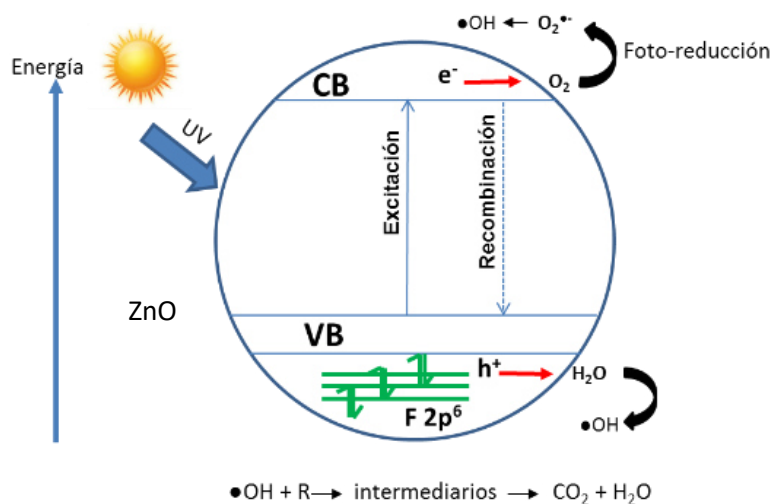
$$((R(F))(E))^{1/2} \quad (12)$$

Siendo  $F(R)$  la función de reflectancia difusa, teniendo en cuenta que cuando la profundidad de la muestra es infinita se define como  $R_{\infty}$ . Los valores de  $E_g$  fueron obtenidos al graficar la función modificada de Kubelka-Munk (Ec. 12) en función de la energía de luz absorbida (eV) extrapolando una línea recta en el cambio de la pendiente hacia el eje de la abscisa.

En los espectros UV-Vis del ZnO y el ZnO modificado con los diferentes porcentajes de  $F^-$  se observa un ligero desplazamiento, con respecto al ZnO sin modificar, en la pendiente que corresponde al borde de absorción. Di Valentin et al<sup>68</sup>, reportaron que la incorporación de fluoruro en  $TiO_2$ , no disminuye el ancho de banda, sin embargo, la diferencia de cargas que ocasiona la sustitución de  $F^-$  por  $O^{2-}$  favorece la formación de un nivel electrónico por debajo de la banda de valencia el cual funciona como trampa de electrones y evita la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  tal como se describe en la Figura 11<sup>68</sup>.



**Figura 10.** Función de Kubelka-Munk modificada vs Energía para ZnO y ZnO-F (10, 15 y 20%).



**Figura 11.** Diagrama de los niveles de energía en el catalizador ZnO modificado con F<sup>-</sup>

En la Tabla 11 se presentan los valores obtenidos de  $E_g$ , en dicha tabla se observa una ligera disminución de la  $E_g$  con respecto al ZnO sin modificar, además se presenta un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda de la región visible del espectro conforme se incrementa el porcentaje de fluoruro en el ZnO, haciéndolos favorables para la fotocatalisis con este tipo de radiación.

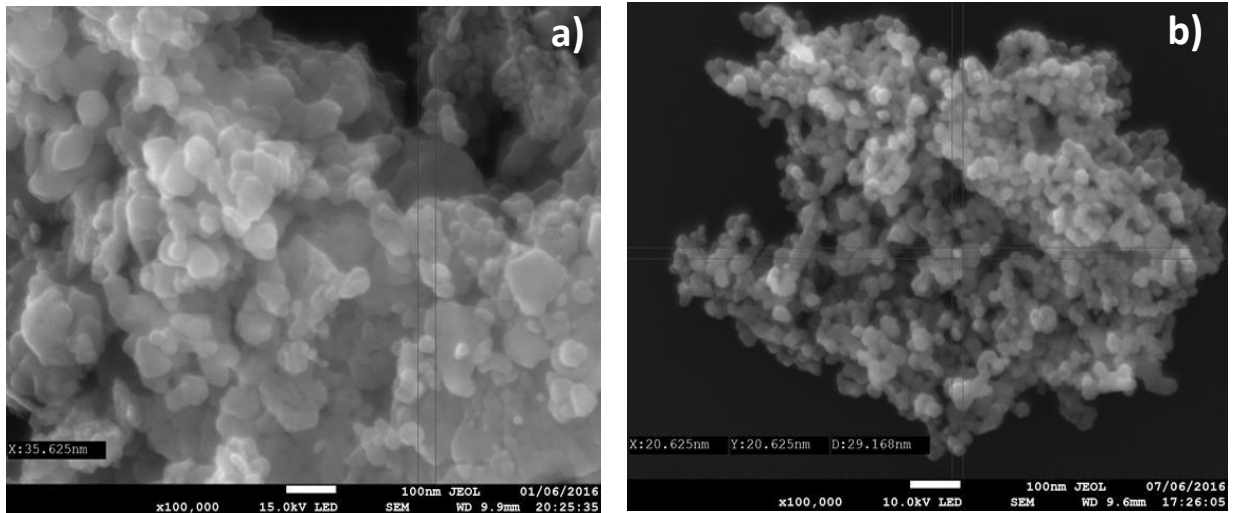
**Tabla 11.** Valores de  $E_g$  de ZnO y ZnO-F

Semiconductor	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
ZnO	3.21	386
ZnO-F10	3.15	394
ZnO-F15	3.09	401
ZnO-F20	3.05	406

### **3.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX)**

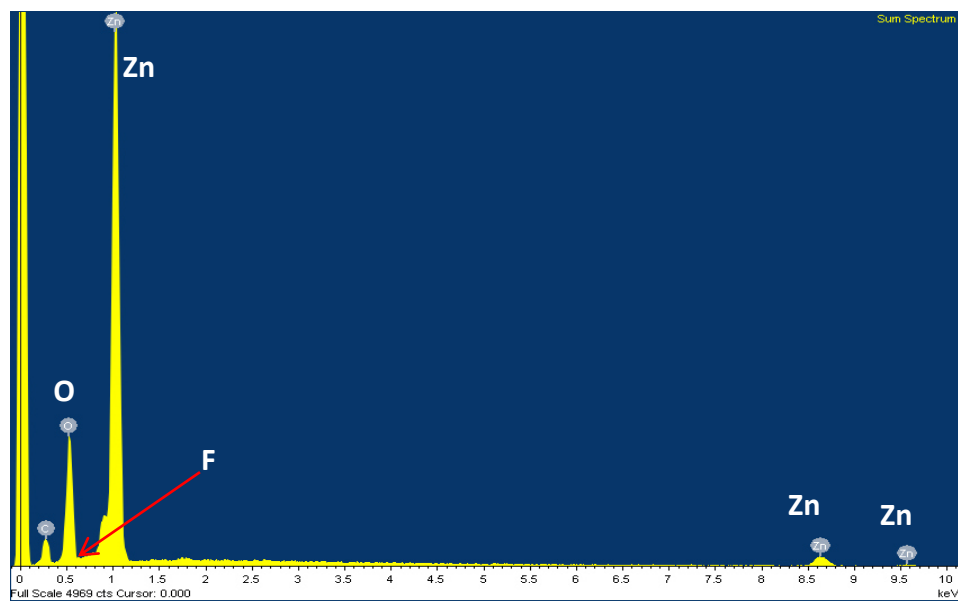
Los catalizadores se analizaron mediante la técnica SEM acoplada a EDS con el fin de conocer su morfología, así como la composición elemental de cada uno de ellos. Se usó una magnificación de 100,00X, tomándose 10 puntos de análisis para cada muestra.

En la Figura 12a) se presenta la micrografía correspondiente al ZnO sin modificar. Se observan partículas de forma irregular con tamaño promedio de 40.5nm. La incorporación de fluoruro, provoca un cambio de morfología de las partículas en todos los catalizadores dopados (10,15 y 20% F<sup>-</sup>), observándose en la Figura 12b) la micrografía para el catalizador dopado con el 20% de F<sup>-</sup> con partículas de forma esféricas y tamaño aproximado de 22.4nm. Este cambio de morfología es atribuido a que el fluoruro provoca que la nucleación y el crecimiento de las partículas se vea impedido, generando partículas de menor tamaño y más uniformes como ya se mencionó anteriormente<sup>43</sup>.



**Figura 12.** Micrografías de a) ZnO y b) ZnO-F20%

Los espectros de emisión de EDS de los catalizadores ZnO y ZnO-F modificados al 10,15 y 20% se presentan en la Figura 13 y solamente presentan las líneas de emisión correspondientes a los átomos de Zn y O. No se logra detectar la señal del flúor debido a que la línea de emisión del oxígeno (0.525keV) está muy cerca a la del flúor (0.677keV) causando interferencia para su determinación.

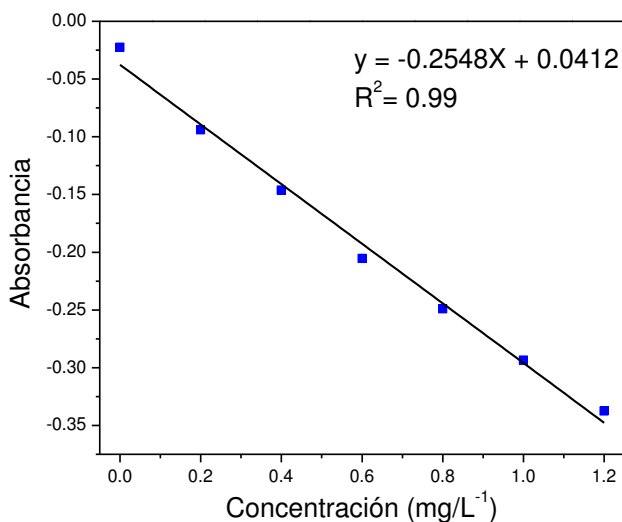


**Figura 13.** Espectros de emisión por EDS del catalizador ZnO-F 20%.

### 3.1.6. Cuantificación del F<sup>-</sup> incorporado en los catalizadores

Debido a que los análisis por DRX y EDS no permitieron la detección del fluoruro en los catalizadores ZnO-F, se determinó el contenido del no metal mediante la técnica espectrofotométrica mencionada en la **sección 2.6**. Este método se basa en la reacción entre los iones fluoruro que destruyen el complejo colorido de Zirconilo-SPANDS (color rojo) para formar un complejo incoloro ( $ZrF_6^{2-}$ ), siendo por lo tanto la absorbancia inversamente proporcional a la concentración de fluoruros debido a que se mide la disminución de color al formarse el complejo incoloro.

En la Figura 14 se muestra la curva de calibración que se realizó con este método, usando soluciones estándar de NaF en un intervalo de 0-1.2 mg/L.



**Figura 14.** Curva de calibración de NaF usando el método espectrofotométrico.

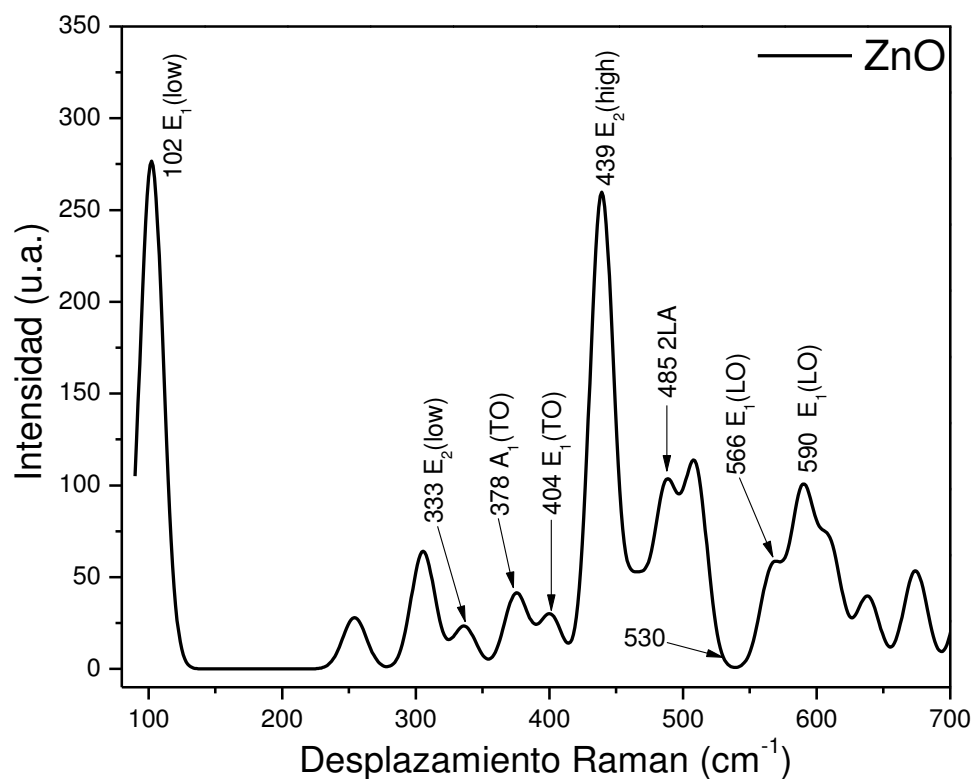
**Tabla 12.** Porcentaje de fluoruro obtenido por el método espectrofotométrico Zirconilo-SPANDS.

<b>Catalizadores</b>	<b>% Teórico</b>	<b>% Experimental</b>
ZnO-F10	10%	7.23 ( $\pm$ ) 0.42
ZnO-F15	15%	8.64 ( $\pm$ ) 0.60
ZnO-F20	20%	9.75 ( $\pm$ ) 1.65

En la Tabla 12 se muestra el porcentaje experimental incorporado de fluoruro en los catalizadores, observándose que se incorpora en una cantidad menor de lo añadido durante la síntesis. A pesar de esto la tendencia de incorporación va en aumento llegando a un máximo aproximado del 10%, esto puede sugerir que al parecer el 10% es la máxima cantidad de F<sup>-</sup> que puede incorporarse en la estructura. Cabe aclarar que a pesar de que el porcentaje real incorporado fue aproximadamente de 7, 9 y 10 % de fluoruro, los catalizadores seguirán nombrándose con las etiquetas de ZnO-F10, ZnO-F15 y ZnO-F20 respectivamente a lo largo de este trabajo.

### **3.1.7. Espectroscopia Raman**

Se utilizó la espectroscopia Raman para identificar los modos vibracionales del ZnO y los cambios en éstos debido a la incorporación de fluoruro. Con respecto a la teoría de grupos, el grupo espacial P6<sub>3</sub>cm describe la simetría de la estructura cristalina hexagonal de la wurtzita ZnO<sup>69</sup>.



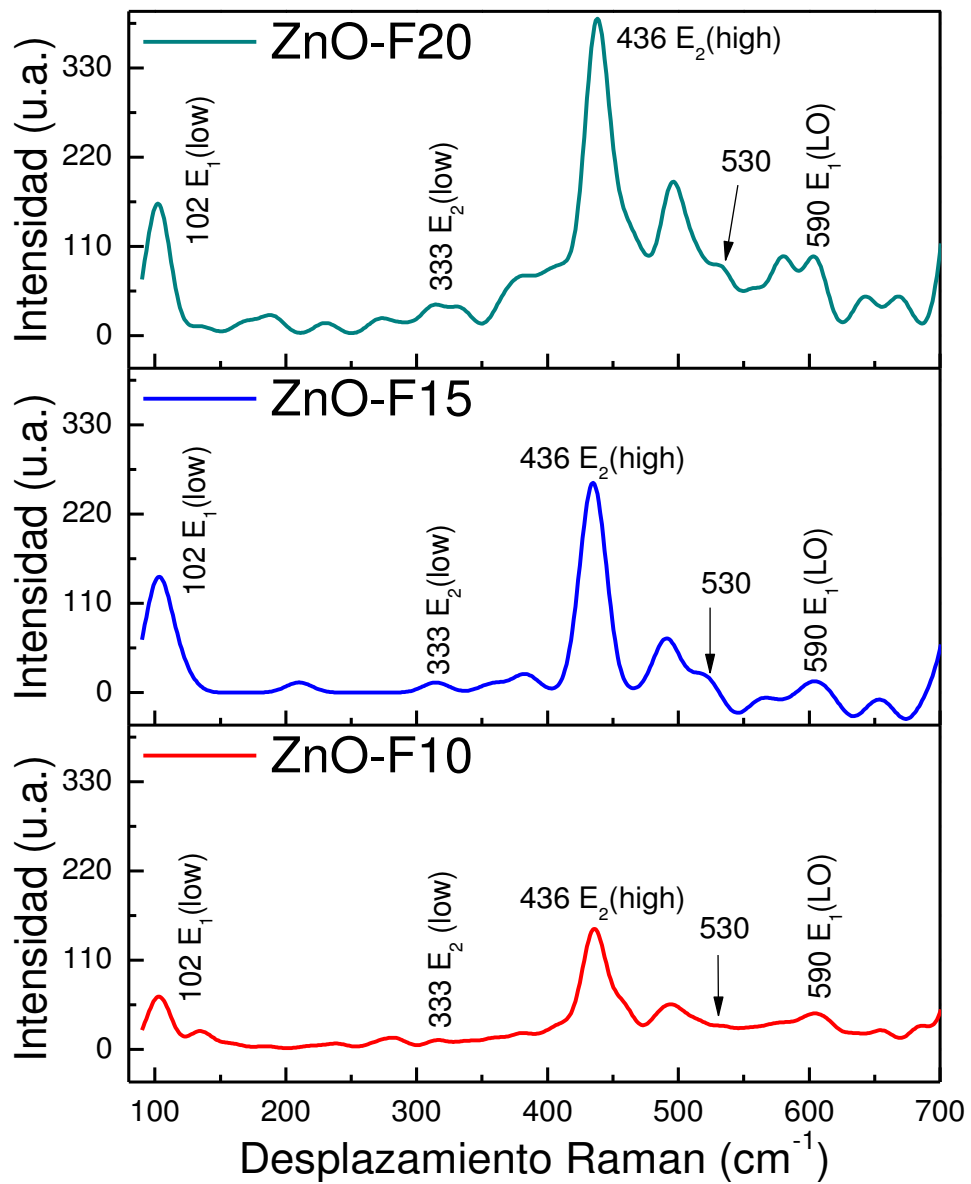
**Figura 15.** Espectro Raman de ZnO y ZnO-F.

De acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman para ZnO sin modificar se observa en la Figura 15 que los principales modos vibracionales del catalizador son: 102  $E_1$ (bajo), 333  $E_2$ (bajo), 378  $A_1$ (TO), 404  $E_1$ (TO), 439  $E_2$ (alto), 485 2LA, 566  $E_1$ (LO) y 590  $E_1$ (LO)  $cm^{-1}$ .

La señal ubicada en  $102\text{ cm}^{-1}$  se asocia con el modo  $E_2$ (bajo), correspondiente a las vibraciones de la sub-red del Zn. El modo  $E_2$ (alto) de alta frecuencia localizado en  $439\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la sub-red del oxígeno el cual también es característico del catalizador atribuido a un fonón óptico no polar de la fase wurtzita del ZnO<sup>70</sup>. El modo localizado en  $333\text{ cm}^{-1}$  es correspondiente al modo de segundo orden  $E_2$ (bajo) debido a procesos multifonónicos que pueden estar contribuyendo a las vibraciones del Zn o del O.  $A_1$ (TO) encontrado en  $378\text{ cm}^{-1}$



es el modo transversal propio del catalizador. En  $485\text{ cm}^{-1}$  el modo 2LA puede ser asignado a un proceso múltifonón de ZnO.  $E_1(\text{LO})$  en  $566\text{ cm}^{-1}$  es el modo longitudinal de segundo orden propio del catalizador y el modo  $E_1(\text{LO})$  en  $590\text{ cm}^{-1}$  es debido a la formación de complejos, las vacancias de oxígeno o Zn intersticial<sup>64</sup>.



**Figura 16.** Espectro Raman de ZnO-F con los distintos porcentajes de incorporación de F<sup>-</sup>

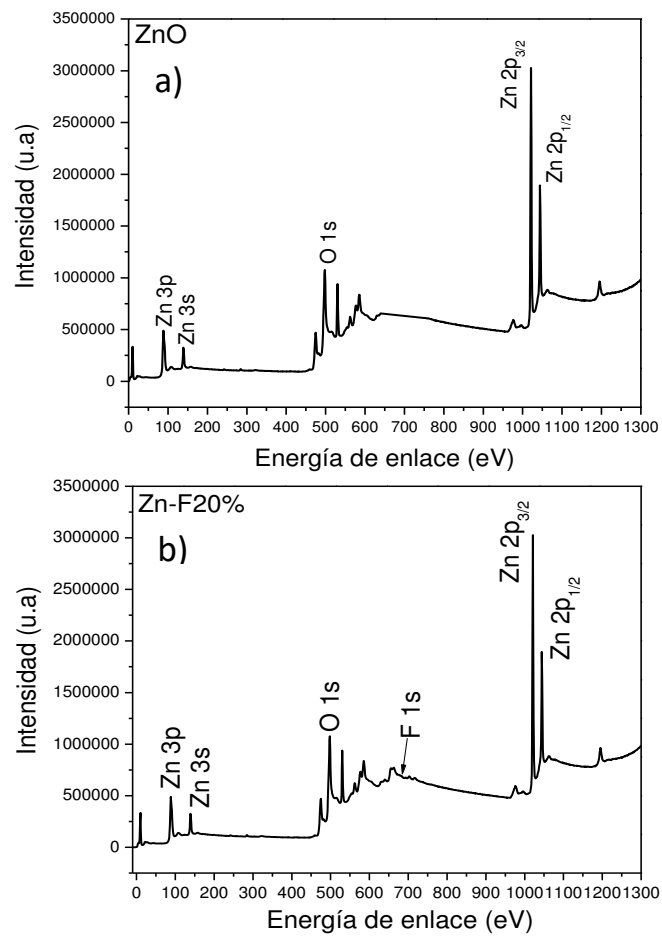
En la Figura 16 se presentan los espectros Raman correspondientes a los catalizadores con los diferentes porcentajes de fluoruro, observándose las principales señales características de la fase wurtzita del ZnO que ya fueron mencionadas, a 102,333, 436, 485 y 590  $\text{cm}^{-1}$ . Además, se encontró una señal a 530 $\text{cm}^{-1}$  que no se observa en el ZnO sin modificar, el cual puede atribuirse a impurezas en la red cristalina o probablemente a un modo activo intensificado por la incorporación de la impureza, en este caso el fluoruro<sup>71</sup>.

### **3.1.8. Análisis por Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Para confirmar la presencia del fluoruro en los materiales modificados y la forma en que éste se incorpora en la estructura del ZnO, se realizó el análisis XPS de los materiales. En la Figura 17a) se muestra el espectro típico XPS del ZnO, observándose los picos característicos de los átomos de Zn y O. El pico más intenso correspondiente a la posición Zn2p se presenta a una energía de enlace de 1023 eV y el pico del O 1s ha sido reportado que se presenta a 529.7 eV<sup>64</sup>; este último es atribuido a los iones  $\text{O}^{2-}$  en la estructura de la wurtzita, correspondiente a los enlaces Zn-O<sup>72,73</sup>. Por otro lado, en la Figura 17b) se muestra el espectro completo del material modificado con el 20% de fluoruro (ZnO-F20) observándose además de los picos característicos de Zn2p y O1s, la señal del F1s a una energía de enlace de 684.7eV<sup>45</sup>.

En la Figura 18a) se muestra la deconvolución del pico Zn2p, de los espectros de todos los catalizadores, en el que se desdoblan dos señales a energías de enlace de 1023 y 1046 eV para Zn2p<sub>3/2</sub> y Zn2p<sub>1/2</sub> respectivamente, las cuales se

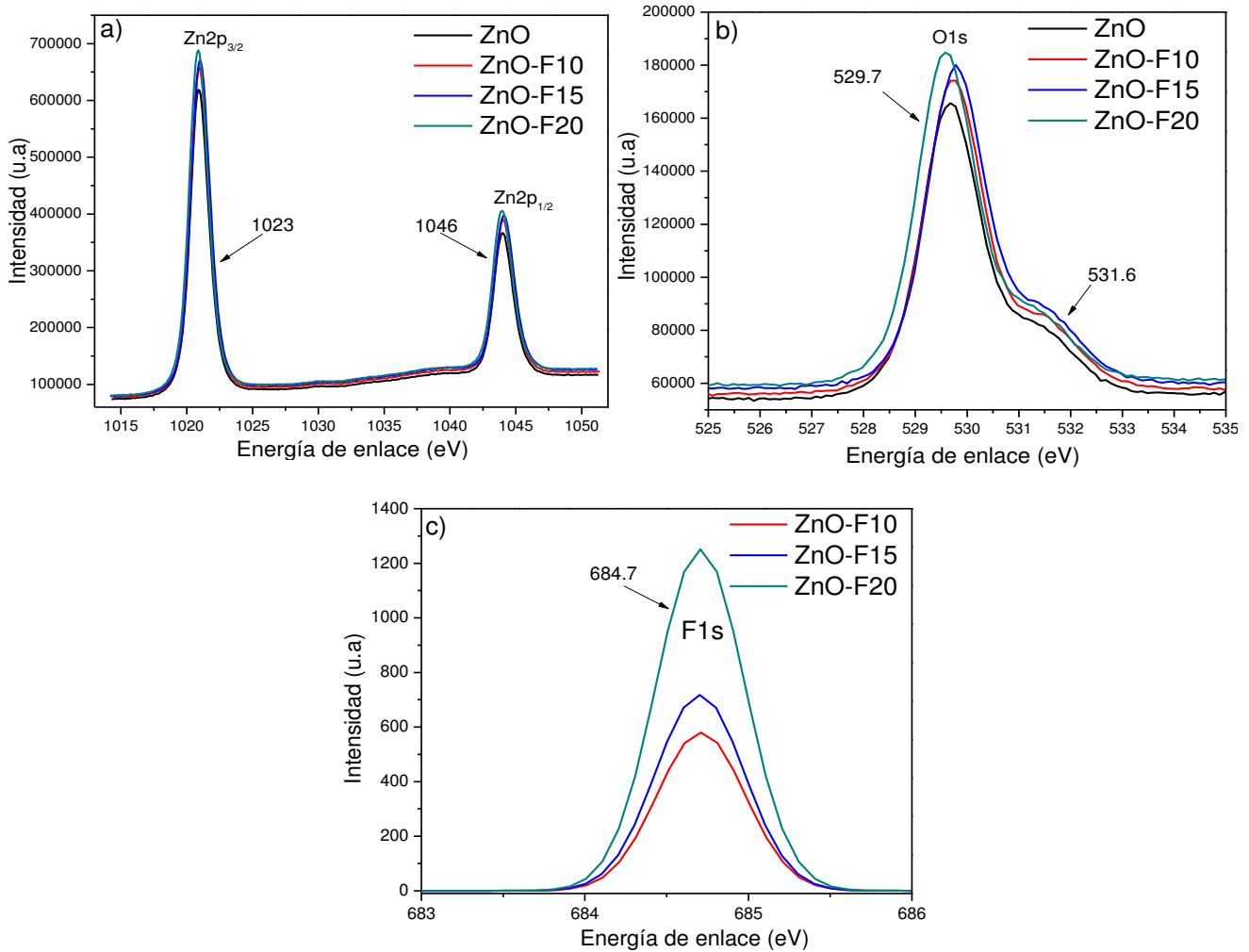
atribuyen al estado de oxidación 2+ del zinc<sup>74</sup>. Dicha señal aumenta ligeramente al incrementar la incorporación del fluoruro debido a la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de F<sup>-</sup>. Ha sido reportado por Zhanchang P et al y Yoon H et al<sup>64,75</sup>, que los radios iónicos del F<sup>-</sup> (1.31 Å) y del O<sup>2-</sup> (1.38Å) son muy semejantes lo cual facilita la sustitución de átomos de oxígeno por el haluro para proporcionar electrones a la banda de conducción del semiconductor ZnO.



**Figura 17.** Espectros de XPS de ZnO-F20

Por otro lado, en la Figura 18b) además del pico del O1s a 529.7 eV correspondiente al enlace Zn-O, se observa un pequeño hombro a 531.6 eV que es asociado al ion O<sup>2-</sup> en regiones deficientes de oxígeno en la matriz del

ZnO. Esta señal aumenta ligeramente cuando se incrementa la cantidad de fluoruro incorporado, indicando que las vacancias de oxígeno aumentan lo cual confirma que más átomos son sustituidos por átomos de F<sup>-64</sup>.



**Figura 18.** Deconvolución de los picos de XPS para a) Zn2p<sub>3/2</sub>, Zn2p<sub>1/2</sub>, b) O1s y c) F1s

En la Figura 18c) se muestra la deconvolución del pico correspondiente al F<sup>-</sup> en los tres catalizadores dopados, observándose la señal a 684.7 eV la cual ha sido reportada que corresponde a F1s sustitucional reemplazando al oxígeno en la red cristalina y es atribuido al enlace Zn-F<sup>76</sup>. Esta señal aumenta de intensidad a medida que se incrementa la cantidad del dopante<sup>64</sup>, de acuerdo a los valores de fluoruro incorporado reportados en la Tabla 11.

### **3.2 Resultados de la actividad fotocatalítica de los catalizadores en la degradación del Diclofenaco**

A continuación, se muestran los resultados correspondientes al análisis de la actividad fotocatalítica del ZnO y ZnO-F, en los que se incluyen el desarrollo del método de análisis cromatográfico del DCF, análisis COT, liberación de cloruros y la aplicación de un diseño experimental para la evaluación de la actividad fotocatalítica.

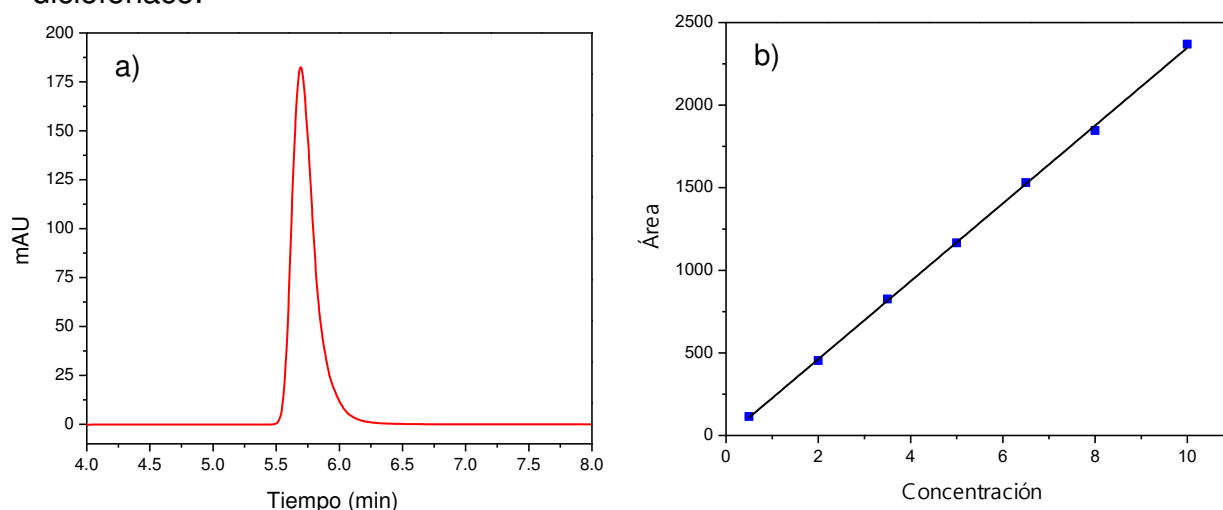
#### **3.2.1 Método cromatográfico para el seguimiento de la degradación del diclofenaco**

En la Tabla 13 se muestran los parámetros analíticos establecidos para implementar el método cromatográfico por RP-HPLC para el seguimiento de la concentración en la degradación fotocatalítica del DCF.

**Tabla 13.** Condiciones cromatográficas para la determinación del diclofenaco.

<b>Columna</b>	Luna C18 (250 X 4.60 mm)
<b>Volumen de inyección</b>	100 $\mu$ L
<b>Fase móvil</b>	MeOH: CH <sub>3</sub> COONa 0.1M (75:25)
<b>Caudal</b>	1 mL/min
<b>Detector</b>	PDA ( $\lambda$ = 280nm)

En la Figura 19 se muestra el pico cromatográfico y la curva de calibración obtenida en base al área del pico en función de la concentración del diclofenaco.



**Figura 19.** a) Cromatograma del DCF a 10 mg/L ( $t_R$ = 5min) y b) curva de calibración del DCF (0.5-10mg/L)

En la Tabla 14 se muestran los parámetros analíticos obtenidos en el desarrollo del método cromatográfico, donde se observa que el valor obtenido del %DSR no sobrepasó el 5% tal como lo recomienda la IUPAC para el método analítico. Además, se determinaron los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) de acuerdo a la IUPAC (Ec 4 y5).

$$\text{LOD} = 3 \text{ Sb/m Ec. (4)}$$

$$\text{LOQ} = 10 \text{ Sb/m Ec. (5)}$$

Dónde:

Sb = Desviación estándar de la lectura de 10 blancos reactivos a la longitud de onda de análisis.

m = Pendiente obtenida de la ecuación de la recta calculada a partir de la curva de calibración.

**Tabla 14.** Parámetros analíticos del método cromatográfico por HPLC.

Parámetros	Valores
Rango de trabajo	0-10 mg/L
Ecuación	$y=235.76x-9.3652$
Coefficiente de correlación ( $R^2$ )	0.9996
%RSD	3.5
LOD	0.55
LOQ	1.84

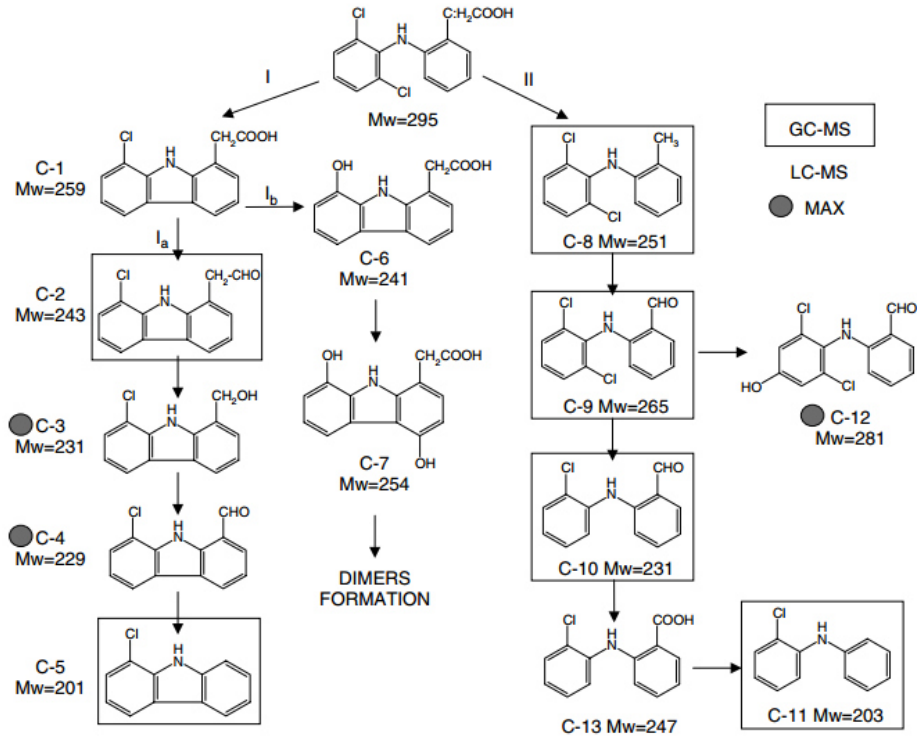
### 3.4. Evaluación fotocatalítica de ZnO y ZnO-F (10, 15 y 20%)

Se realizaron las pruebas planteadas en el diseño de experimentos propuesto en la Tabla 6 utilizando los tres catalizadores modificados con fluoruro a diferentes pH de la solución y con diferentes cantidades de catalizador. Para efectos comparativos también se realizaron pruebas fotocatalíticas con el ZnO sin modificar al pH original del fármaco (6.5) los resultados se muestran más adelante.

Como prueba control primero se realizó un experimento de fotólisis de DCF, el cual consistió en irradiar la solución de diclofenaco bajo radiación solar simulada sin añadir catalizador. El resultado se muestra en la Figura 21b) en la

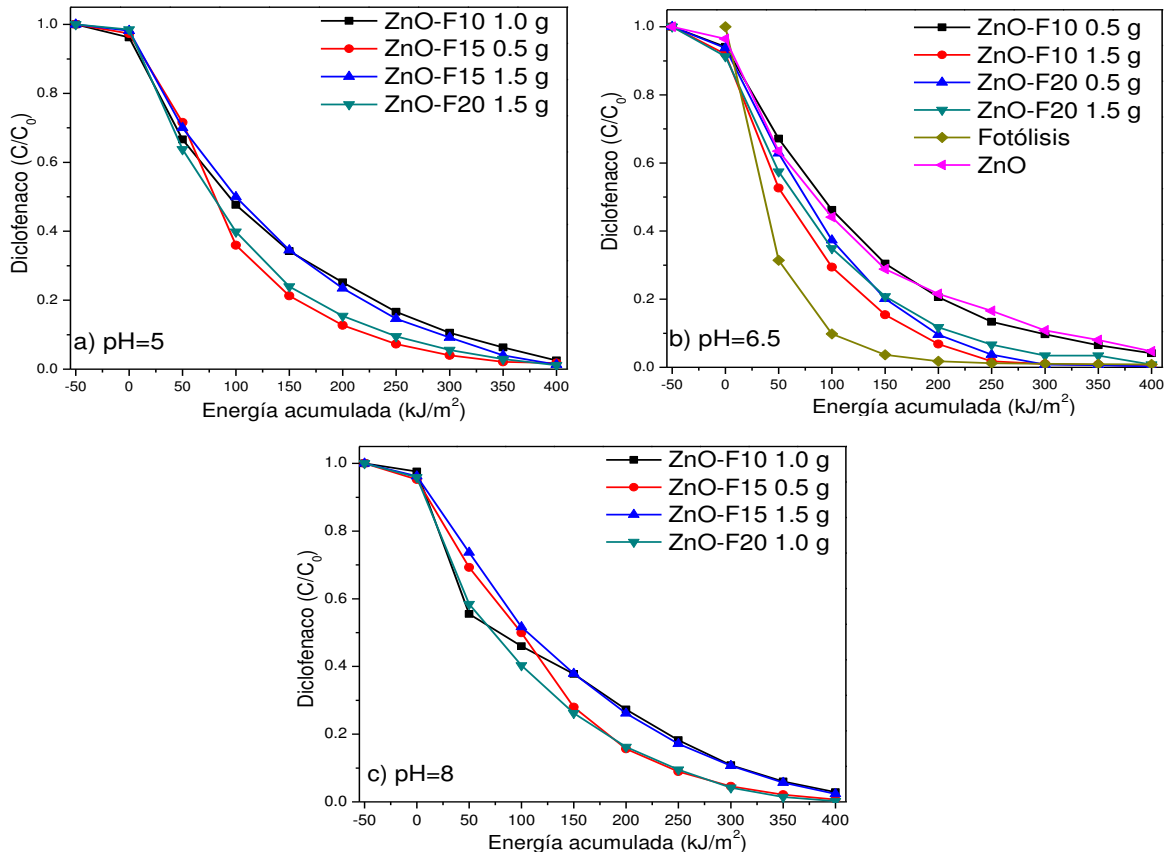
cual se observa que el diclofenaco es rápidamente foto-transformado, alcanzando un 69% de degradación durante los primeros 50kJ/m<sup>2</sup> de energía acumulada, posteriormente se incrementa el porcentaje alcanzando el 100% de degradación a los 300 kJ/m<sup>2</sup> Aunque la degradación del DCF es más rápida por fotólisis que por fotocátalisis usando los catalizadores de estudio, es importante mencionar que estudios previos han reportado que durante la fotólisis del diclofenaco, ocurre la formación de productos intermediarios como carbazoles monohalogenados y/o hidroxilados mostrando algunos de estos en la Figura 20 dando una coloración rojo-marrón a la solución<sup>77</sup>. Dicha coloración se mantiene durante todo el período de la reacción lo que indica que estos intermediarios de degradación no se destruyen con la luz y son más resistentes a la fotodegradación que el diclofenaco mismo. Además, estos intermediarios son más tóxicos que la moléculas original y ha sido demostrado que la presencia de estos productos en cuerpos de agua causan efectos adversos en la biota acuática<sup>78</sup>.





**Figura 20.** Intermediarios formados durante la fotólisis del diclofenaco

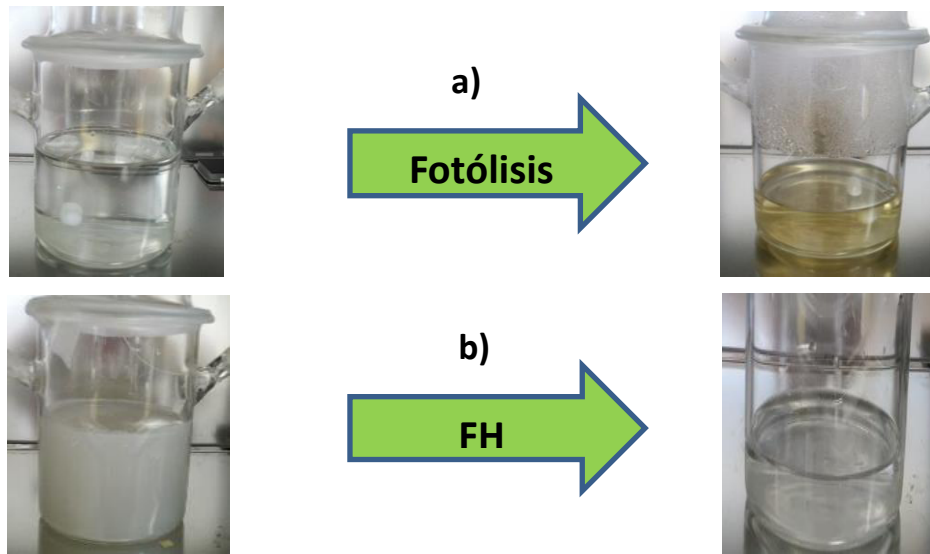
En relación a los resultados de la degradación del diclofenaco a diferentes valores de pH usando los diferentes catalizadores modificados con fluoruro se observó la descomposición más lenta con respecto a la fotólisis a los 150kJ/m<sup>2</sup> de energía acumulada, alcanzando porcentajes de degradación entre 65-78, 69-84 y 62-72% a pH 5, 6.5 y 8, respectivamente, sin embargo, el color rojo marrón desaparece completamente dejando una solución incolora. Después de los 150 kJ/m<sup>2</sup>. El incremento de la degradación mostró comportamiento similar cuando se llevó a cabo a pH 5 y 8 logrando aproximadamente el 100% de degradación en 350 kJ/m<sup>2</sup> (Figura. 21a) y 21c), mientras que para el pH 6.5 (pH original del fármaco en solución) el mismo resultado se obtuvo con menor energía acumulada a los 250 kJ/m<sup>2</sup> (Figura 21b).



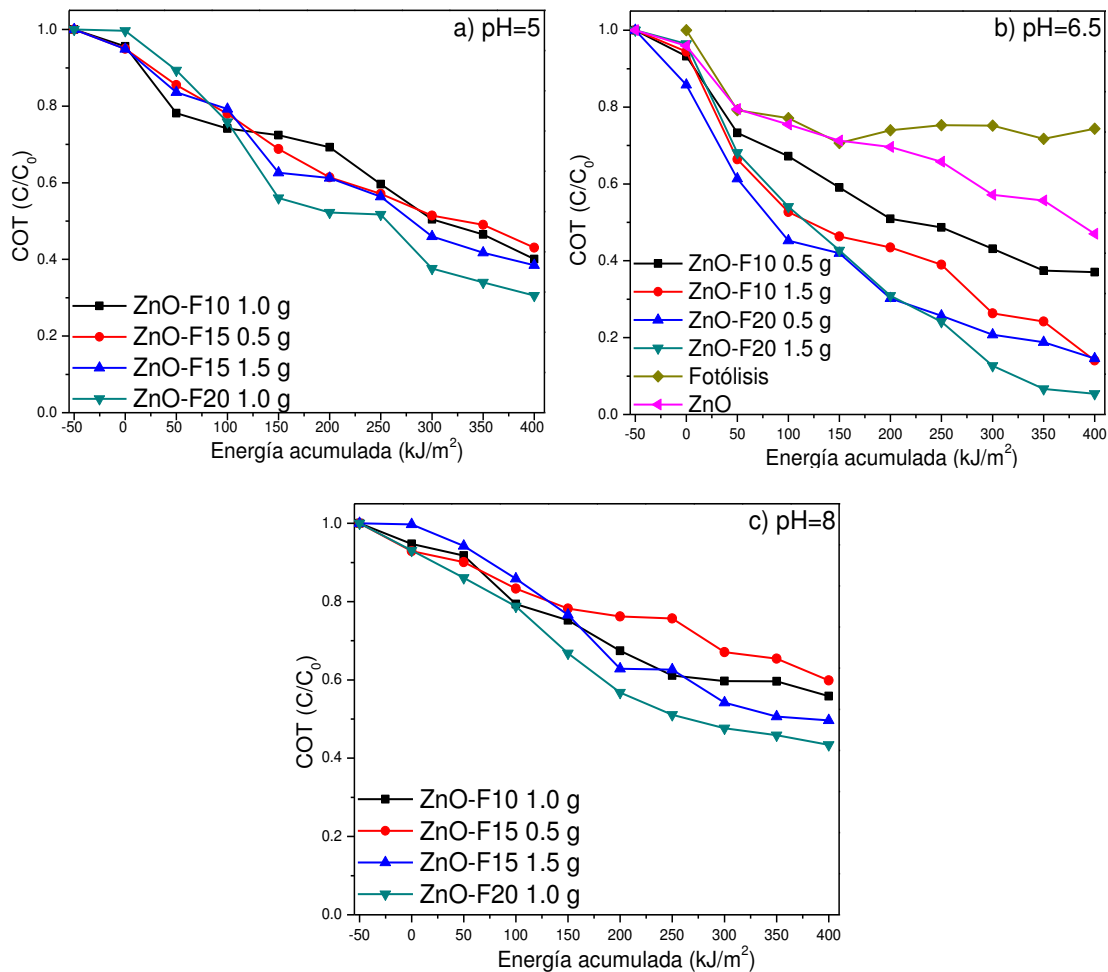
**Figura 21.** Degradación del DCF (10mg/L) a) pH=5, b) pH=6.5 y c) pH=8

A pesar que el ZnO-F presentó un comportamiento similar a los diferentes pH de la solución con respecto a la degradación, la diferencia fue muy notoria en la mineralización del fármaco evaluada mediante la determinación de carbón orgánico total, en la Figura 23b) se observa que por fotólisis la concentración del COT se mantuvo casi constante durante todo el tiempo de la degradación, alcanzando solamente 22% de reducción de COT. Lo que indica una pobre mineralización del fármaco por la acción solamente de la luz y permanece coloreada la solución por la presencia de los intermediarios (Carbazoles). En cambio, cuando se realizó la FH a pH 6.5 con el óxido de Zinc y los catalizadores modificados con fluoruro se da una mineralización mucho mayor

que en la fotólisis y la coloración rojo-marrón desaparece (Figura 22a,b), lográndose el mayor porcentaje de mineralización con el catalizador etiquetado como ZnO-F20% observado en la Figura 23b).



**Figura 22.** Esquema de la degradación del DCF por a) Fotólisis y b) fotocatalisis heterogénea



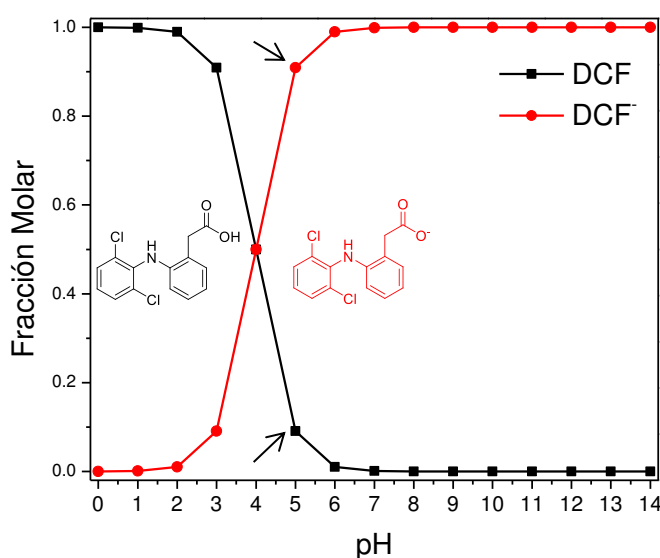
**Figura 23** Gráficas de COT vs energía acumulada (kJ/m<sup>2</sup>) en la degradación del diclofenaco a diferentes cantidades de catalizador y diferentes pH de la solución

Es importante hacer notar que cuando la solución se ajusta a pH 5 y 8 la actividad de los catalizadores modificados disminuye (Figuras 23a y 23c). Este comportamiento se atribuye a la relación que hay entre el pKa del DCF, el pH de la solución y el punto de carga cero del ZnO (PZC). El punto de carga cero se refiere al pH en el cual la carga superficial del fotocatalizador es neutra.

Debido a que el diclofenaco tiene un pKa  $\approx 4.0$  es posible encontrar diferentes especies según el pH de la solución. En la Figura 24 se muestra el diagrama de

distribución de las especies del DCF y se puede observar que a pH= 5, 6.5 y 8, la especie predominante es la aniónica.

Por otro lado, el punto de carga cero reportado para el ZnO se encuentra entre 8.6 y 9.5<sup>2121,79</sup>, por lo que a pH< 8.6 predominan las cargas positivas en la superficie del catalizador, mientras que a pH> 8.6 la carga superficial predominante sería la negativa.



**Figura 24.** Diagrama de distribución de especies del diclofenaco.

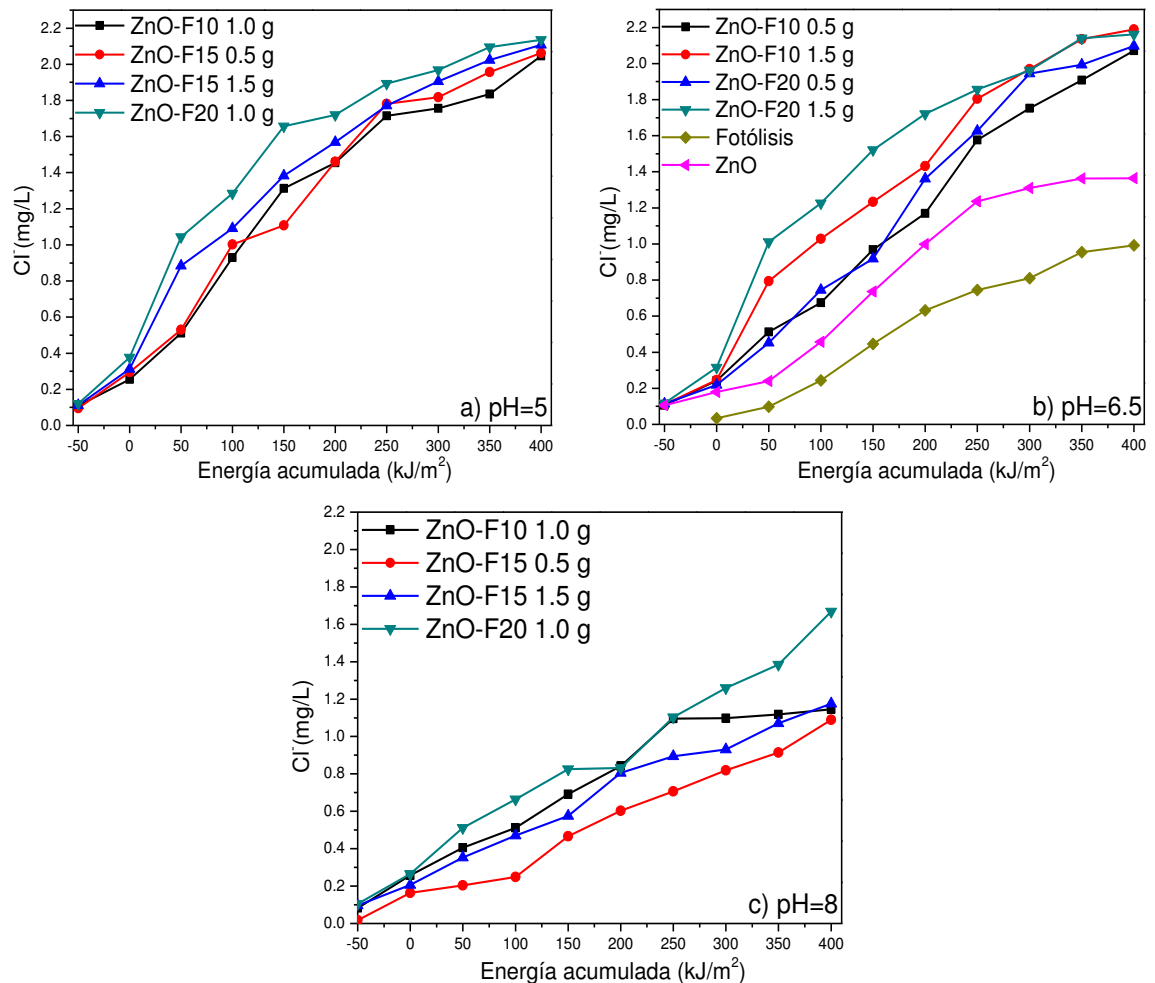
En cuanto a la atracción electrostática o la repulsión entre la superficie del catalizador y el compuesto orgánico, dependen de la forma iónica de la molécula (aniónica o catiónica) y en consecuencia se mejora o se inhibe la eficiencia en la degradación fotocatalítica<sup>80</sup>. En este caso a pH 5 la carga superficial del catalizador que predomina es la positiva y el DCF de acuerdo al diagrama una parte se encuentra en su forma protonada y otra en la forma negativa por lo cual sólo las especies negativas serán adsorbidas en el

catalizador para su degradación. Para el caso del pH 8 éste es muy cercano al punto de carga cero del catalizador por lo tanto no será favorecida la adsorción de la especie aniónica del DCF. En cambio, a pH 6.5 tanto la especie aniónica del DCF como la carga superficial del catalizador (predominan las cargas positivas) propician una adecuada interacción mejorando así la degradación y, por lo tanto, la mineralización.

Por otra parte, la cantidad de catalizador utilizada es también importante ya que la eficiencia fotónica puede ser inhibida cuando se añade en exceso disminuyendo los sitios activos y por ende la eficiencia fotocatalítica. Los resultados de la Figura 23a) indican que a pH 5 las cantidades de catalizador más eficientes para la degradación fueron las de 1.0 y 1.5 g/L. El mismo comportamiento se observó a pH 8, mientras que para pH 6.5 el uso de 1.5 g/L mostró mejor rendimiento. De forma global el mayor porcentaje de mineralización se alcanzó cuando se utilizó ZnO-F20 usando 1.5g/L y un pH de 6.5 logrando 94.6% de mineralización. En la **sección 3.7** se podrá esclarecer los resultados óptimos para estos parámetros mediante el diseño experimental de análisis superficie de respuesta.

En los experimentos realizados la cantidad de DCF utilizada fue de 10 mg/L que corresponde a una concentración total de cloruros de 2.2 mg/L. Para tales experimentos se siguió el monitoreo de la liberación de los iones cloruro durante todo el proceso de degradación utilizando ZnO modificado con los diferentes porcentajes de fluoruro dando como resultado una concentración de iones Cl<sup>-</sup> liberados de 2.18mg/L al aplicar una energía acumulada de 400 kJ/m<sup>2</sup> a

pH=6.5. Sin embargo, cuando se realizó la fotólisis se libera una concentración de 0.99 mg/L, por fotocatalisis con ZnO se libera 1.36 mg/L de Cl<sup>-</sup>, con ZnO-F a pH 5 la liberación fue de 2.13 mg/L y con ZnO-F a pH 8 se liberaron 1.66 mg/L. Los resultados de la evolución de cloruros provenientes de la descomposición del DCF se muestran en la Figura 25; estos valores corresponden a la deshalogenación de la molécula del diclofenaco, los cuales junto con la determinación de COT confirman el grado de mineralización del fármaco siendo mayor el obtenido a pH 6.5 por las razones ya explicadas anteriormente.



**Figura 25.** Evolución de ion cloruro durante la degradación del diclofenaco (10mg/L)

### **3.6. Análisis estadístico del diseño de experimentos Box-Behnken para la evaluación fotocatalítica de la actividad de los catalizadores de ZnO-F**

Una vez evaluada la actividad fotocatalítica de los catalizadores, se procedió a analizar los resultados obtenidos para las condiciones experimentales que corresponden a los tres factores evaluados empleando el diseño de experimentos Box-Behnken (Tabla 15).

Las variables de respuesta que se evaluaron para el diseño fueron: % degradación (sólo se determina la disminución de la concentración de la molécula origina), liberación de cloruros y % mineralización (disminución de COT). La determinación se realizó a energía acumulada de 200 kJ/m<sup>2</sup> en el caso de la degradación y liberación de cloruros, mientras que para la mineralización fue se evaluó a 400 kJ/m<sup>2</sup>, esta elección fue realizada porque las dos primeras respuestas se encontraban en su mayor resultado sin diferencias significativas. El análisis estadístico de los datos se realizó con el software Minitab 17 determinando el análisis de varianza para evaluar el efecto de los factores estudiados.



**Tabla 15.** Diseño Box-Behnken y resultados de la evaluación fotocatalítica del ZnO-F para el DCF

No exp	Factor 1 % de dopante (F)	Factor 2 pH	Factor 3 Cantidad de catalizador (g/L)	%Degradación (200 KJ/m <sup>2</sup> )	Liberación de Cl (mg/L) (200 KJ/m <sup>2</sup> )	%COT (400 KJ/m <sup>2</sup> )
1	10	5	1	81.77	1.45	59.9
2	20	5	1	90.47	1.71	69.7
3	15	5	0.5	73.85	1.46	56.8
4	15	5	1.5	84.33	1.56	61.4
5	10	6.5	0.5	79.43	1.46	62.9
6	20	6.5	0.5	90.40	1.36	85.4
7	10	6.5	1.5	93.17	1.43	85.9
8	20	6.5	1.5	88.26	1.72	94.59
9	15	8	0.5	92.70	0.66	40.1
10	10	8	1	74.81	0.80	44.1
11	20	8	1	85.31	0.84	58.5
12	15	8	1.5	85.31	0.83	50.3
13	15	6.5	1	81.52	1.46	84.6
14	15	6.5	1	81.74	1.30	85.1
15	15	6.5	1	80.72	1.36	84.9

### 3.6.1 Análisis de varianza para la degradación de DCF con ZnO-F.

En la Tabla 16 se muestra un resumen del análisis de varianza (ANOVA), donde se describe la significancia de los factores estadísticos en el diseño Box-Behnken para la degradación de DFC, con un nivel significativo de  $\alpha = 0.05$ . En este caso para la degradación no se observa ningún factor significativo, la falta de ajuste ( $p=0.006$ ) no fue significativa, es decir aún se necesita estudiar más factores que puedan influir en el comportamiento del modelo, y con la ecuación se puede predecir el valor de la degradación introduciendo los valores de los factores deseados.

**Tabla 16.** Análisis del diseño de superficie de respuesta: DEGRADACIÓN vs. pH, % de F<sup>-</sup> y Cantidad de catalizador

**Análisis de Varianza**

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	Valor F	Valor p
Modelo	9	386.712	42.968	1.38	0.377
Lineal	3	56.221	18.740	0.60	0.640
pH	1	0.040	0.040	0.00	0.973
%F-	1	44.707	44.707	1.44	0.284
Cant Cat	1	11.473	11.473	0.37	0.570
Cuadrado	3	245.547	81.849	2.64	0.161
pH*pH	1	125.802	125.802	4.05	0.100
%F-*%F-	1	8.002	8.002	0.26	0.633
Cant Cat*Cant Cat	1	92.960	92.960	2.99	0.144
Interacción de 2 factores	3	84.944	28.315	0.91	0.498
pH*%F-	1	21.901	21.901	0.71	0.439
pH*Cant Cat	1	0.013	0.013	0.00	0.985
%F-*Cant Cat	1	63.030	63.030	2.03	0.213
Error	5	155.211	31.042		
Falta de ajuste	3	154.627	51.542	176.62	0.006
Error puro	2	0.584	0.292		
Total	14	541.922			

**Tabla 17** Resumen del Modelo para la degradación

		R- cuadrada	R- cuadrada
D. Estandar	R.cuadrada	Ajustado	predicción
5.57155	71.36%	19.81%	0.00%

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$\text{DEGRADACIÓN} = -54.7 + 38.5 \text{ pH} + 2.32 \%F^- - 18.2 \text{ Cant Cat} - 2.59 \text{ pH}^* \text{pH} + 0.059 \%F^- * \%F^- + 20.1 \text{ Cant Cat} * \text{Cant Cat} - 0.312 \text{ pH} * \%F^- - 0.07 \text{ pH} * \text{Cant Cat} - 1.59 \%F^- * \text{Cant Cat}$$

### **3.6.2 Análisis del diseño de superficie de respuesta para la mineralización del DCF con ZnO-F.**

De acuerdo con los resultados del ANOVA para el análisis de la superficie de respuesta en el COT, en la parte lineal del modelo observamos que los únicos factores que fueron significativos son el % de fluoruro ( $p=0.007$ ) y cantidad de catalizador ( $p=0.042$ ), respectivamente, en cuanto a la parte cuadrática los factores significativos fueron  $\text{pH}*\text{pH}$  ( $p=0.001$ ) y cantidad de catalizador \* cantidad de catalizador ( $p=0.044$ ), por último en la interacción de dos factores el  $\text{pH}*\%F$  también fue significativo ( $p=0.025$ ), lo que quiere decir que todos los factores influyen en el proceso de mineralización del diclofenaco empleando el fotocatalizador ZnO-F (Tabla 18).

Además se presentó un buen ajuste del modelo ( $R^2_{aj}= 86.39\%$ ). A pesar de que todos los factores influyen en el modelo, de nuevo se observa que la falta de ajuste ( $p=0.001$ ) indica que se requieren de la evaluación de otros factores que puedan influir en el proceso de mineralización.

**Tabla 18.** Análisis del diseño de superficie de respuesta: mineralización vs. pH, % de F<sup>-</sup> y Cantidad de catalizador

**Análisis de Varianza**

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	Valor F	Valor p
Modelo	9	4711.62	523.51	10.87	0.009
Lineal	3	1301.85	433.95	9.01	0.018
pH	1	5.56	5.56	0.12	0.748
%F-	1	939.18	939.18	19.51	0.007
Cant Cat	1	357.11	357.11	7.42	0.042
Cuadrado	3	2889.19	963.06	20.01	0.003
pH*pH	1	2357.81	2357.81	48.98	0.001
%F-*%F-	1	160.96	160.96	3.34	0.127
Cant Cat*Cant Cat	1	345.98	345.98	7.19	0.044
Interacción de 2 factores	3	520.58	173.53	3.60	0.101
pH*%F-	1	482.46	482.46	10.02	0.025
pH*Cant Cat	1	0.12	0.12	0.00	0.963
%F-*Cant Cat	1	38.01	38.01	0.79	0.415
Error	5	240.70	48.14		
Falta de ajuste	3	240.56	80.19	1112.15	0.001
Error puro	2	0.14	0.07		
Total	14	4952.32			

**Tabla 19** Resumen del Modelo para la mineralización

		R- cuadrada	R- cuadrada
D. Estandar	R.cuadrada	Ajustado	predicción
6.93832	95.14%	86.39%	22.27%

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$\text{COT} = -285.4 + 123.3 \text{ pH} - 14.04 \%F^- + 107.8 \text{ Cant Cat} - 11.23 \text{ pH}^* \text{pH} + 0.264 \%F^- * \%F^- - 38.7 \text{ Cant Cat} * \text{Cant Cat} + 1.464 \text{ pH}^* \%F^- + 0.23 \text{ pH}^* \text{Cant Cat} - 1.23 \%F^- * \text{Cant Cat}$$

### 3.6.3 Análisis del diseño de superficie de respuesta para la liberación de cloruros en la degradación del DCF con ZnO-F

En la Tabla 20 se muestra la parte lineal del modelo para la liberación de cloruros, resultando significativo los tres factores con valor p por debajo de valor de  $\alpha=0.05$ , en la parte cuadrática el factor significativo solamente fue pH\*pH ( $p=0.002$ ) y en las interacciones ningún factor resultó significativo. De este modo ya que todos los factores influyen en el modelo y el modelo no presentó falta de ajuste ( $p=0.595$ ) con un buen ajuste al modelo ( $R^2_{aj}= 95.21\%$ ).

**Tabla 20.** Análisis del diseño de superficie de respuesta: liberación de cloruros vs. pH, % de F y Cantidad de catalizador

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	Valor F	Valor p
Modelo	9	1.65900	0.18433	31.90	0.001
Lineal	3	1.40267	0.46756	80.92	0.000
pH	1	1.20901	1.20901	209.23	0.000
%F-	1	0.07605	0.07605	13.16	0.015
Cant Cat	1	0.11761	0.11761	20.35	0.006
Cuadrado	3	0.23618	0.07873	13.62	13.62
pH*pH	1	0.21120	0.21120	36.55	0.002
%F-*%F-	1	0.01481	0.01481	2.56	0.170
Cant Cat*Cant Cat	1	0.00136	0.00136	0.23	0.649
Interacción de 2 factores	3	0.02015	0.00672	1.16	1.16
pH*%F-	1	0.01323	0.01323	2.29	0.191
pH*Cant Cat	1	0.00490	0.00490	0.85	0.399
%F-*Cant Cat	1	0.00202	0.00202	0.35	0.580
Error	5	0.02889	0.00578		
Falta de ajuste	3	0.01582	0.00527	0.81	0.595
Error puro	2	0.01307	0.00653		
Total	14	1.68789			

**Tabla 21** Resumen del Modelo para la liberación de cloruros

		R- cuadrada	R- cuadrada
D. Estandar	R.cuadrada	Ajustado	predicción
0.0760153	98.29%	95.21%	83.26%

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$Cl = -1.78 + 1.191 \cdot pH - 0.0157 \cdot \%F - 0.042 \cdot Cant \cdot Cat - 0.1063 \cdot pH \cdot pH + 0.00253 \cdot \%F \cdot \%F - 0.007 \cdot Cat \cdot Cat \cdot Cant \cdot Cat - 0.00767 \cdot pH \cdot \%F + 0.0467 \cdot pH \cdot Cant \cdot Cat + 0.0090 \cdot \%F \cdot Cant \cdot Cat$$

### 3.7 Optimización de los procesos involucrados en la actividad fotocatalítica del ZnO-F

Una vez que se evaluó el efecto de los factores se procedió a realizar la optimización de los procesos de degradación, mineralización y liberación de cloruros durante el proceso fotocatalítico de degradación de DFC empleando los catalizadores de ZnO-F. Ya que las respuestas no pueden separarse durante la degradación de DFC, es necesario realizar una optimización conjunta de estas tres respuestas para tratar de maximizarlas al mismo tiempo empleando la función de deseabilidad.

En el programa estadístico Minitab<sup>81</sup> se describe que la función de deseabilidad: “evalúa la efectividad con la que una combinación de variables de entrada satisface las metas que se hayan definido para las respuestas. La deseabilidad individual (d) evalúa cómo la configuración optimiza una respuesta individual; la deseabilidad compuesta (D) evalúa cómo la configuración optimiza

un conjunto de respuestas en general. La deseabilidad tiene un rango de cero a uno. Uno representa la situación ideal; cero indica que una o más respuestas están fuera de los límites aceptables”.

La optimización se realizó usando el programa Minitab con las siguientes características que se muestran en la Tabla 22.

**Tabla 22.** Configuración de optimización de respuesta

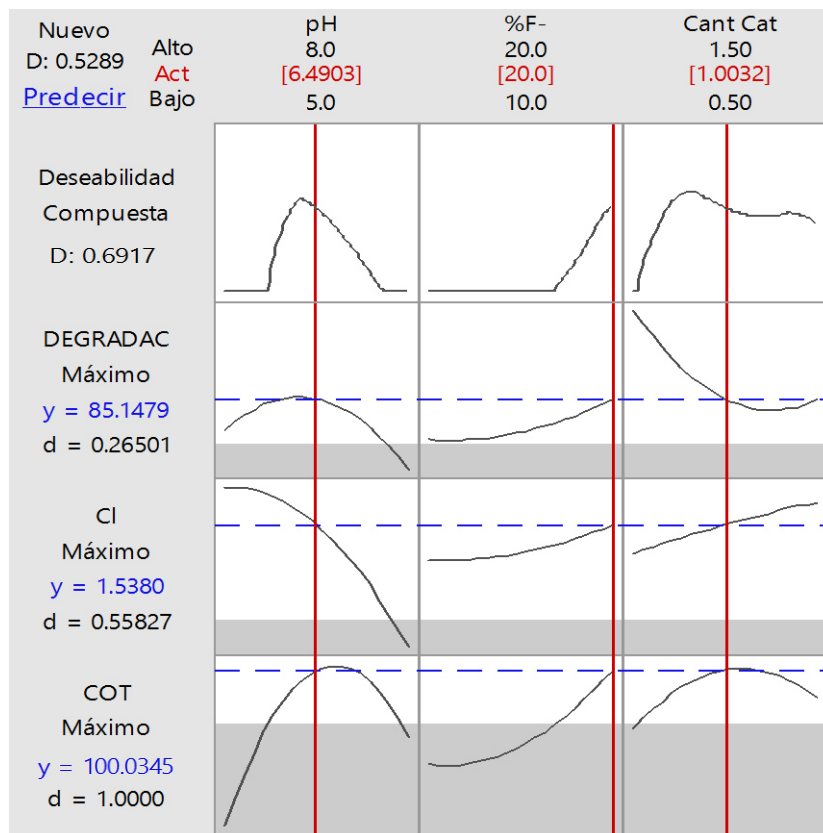
Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
DEGRADACIÓN	Maximizar	85	90	90	2	1
Cl <sup>-</sup>	Maximizar	0.6	1.72	1.72	2	1
COT	Maximizar	90	100	100	2	1

En la Figura 26 se reportan los valores para el óptimo de los tres factores, los cuales corresponden a los siguientes valores:

pH= 6.5, catalizador ZnO-F20 y Cantidad de Catalizador= 1 g/L

El porcentaje de degradación y concentración liberada de Cl<sup>-</sup> del DCF fueron medidos a una radiación acumulada de 200kJ/m<sup>2</sup> obteniendo porcentajes de degradación de 87.2% y concentración de la liberación de cloruros de 1.52mg/L, mientras que con respecto al COT medido después de acumular 400kJ/m<sup>2</sup> se obtuvo el 100% de mineralización.

Con estos valores predichos a través del análisis de las variables se obtuvo un valor de deseabilidad (D) de 0.6917 que es cercano a uno, es decir, se acerca a la situación ideal, y que las respuestas están dentro de los límites aceptables.



**Figura 26.** Gráfica de función de deseabilidad para la optimización del porcentaje de mineralización, concentración de Cl<sup>-</sup> y porcentaje de mineralización en el DCF usando como catalizador el ZnO-F20%.

Después se procedió a realizar por triplicado los experimentos sugeridos por la optimización y los resultados obtenidos experimentalmente se describen en la Tabla 23.



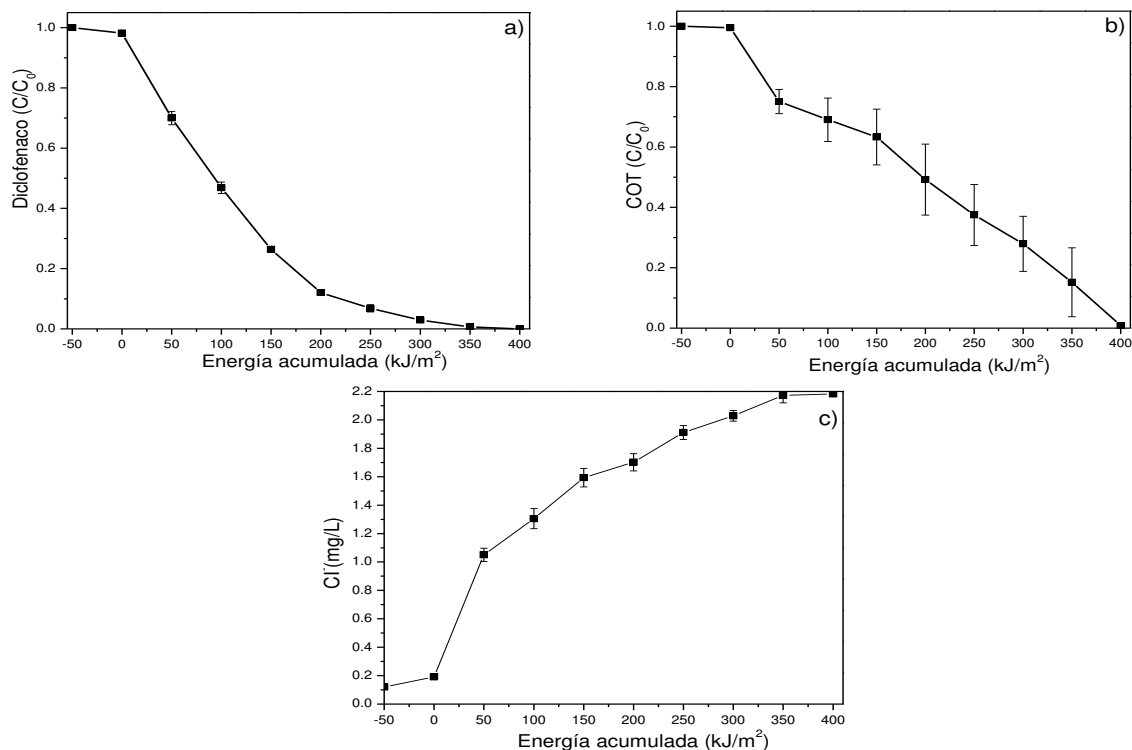
**Tabla 23.** Resultados de la optimización estadística para las tres respuestas

Factor	Resultado Optimizado*	Resultado experimental**
Degradación (%)	87.23	88.16 ( $\pm 0.23$ )
Liberación Cloruros (mg/L)	1.52	1.74 ( $\pm 0.06$ )
Mineralización (%)	100	99.22 ( $\pm 0.51$ )

\*Obtenido del análisis del diseño (Minitab)

Comparando con los resultados optimizados, los resultados experimentales fueron consistentes en cuanto a la degradación con un mejoramiento del 1.07% y la liberación de cloruros fue mejorada en 14.47%, pero para la mineralización se obtuvo un resultado ligeramente menor al esperado (-0.78%), esto puede ser debido a los errores experimentales en las determinaciones.

En la Figura 27 se observan los gráficos de las réplicas del punto óptimo, mostrándose una total degradación, mineralización y liberación de cloruros (2.2 mg/L teórico). Este resultado se obtuvo utilizando el catalizador etiquetado como ZnO-F20 ya que teóricamente fue añadido el 20% de F<sup>-</sup>, pero experimentalmente se comprobó que contiene aproximadamente 9.75%.



**Figura 27.** Resultado de la degradación en las condiciones óptimas (pH 6.5 y 1.0 g/L del catalizador ZnO-F20): a) degradación, b) mineralización y c) liberación de cloruros.

La mejor actividad presentada por éste catalizador se le atribuye a que presentó un valor de  $E_g$  menor con respecto al ZnO sin modificar, correspondiente a la región del visible, favoreciéndose la formación del nivel electrónico por debajo de la banda de valencia lo cual suprime la recombinación del par  $e^-/h^+$  mejorando el proceso. Así mismo este catalizador presentó menor tamaño de cristalito y de partícula debido a la formación de una mayor cantidad de defectos causados por la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de fluoruro, lo que contribuye a una mejora en la actividad fotocatalítica del catalizador.

Por otra parte, comparando los resultados de esta investigación con trabajos realizados en relación a la degradación de DCF por fotocátalisis heterogénea, se ha encontrado en un estudio realizado por Cordero G. et al<sup>52</sup>, que reporta la mineralización del DCF (10mg/L) mediante el uso del catalizador de  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  dopado con diferentes concentraciones de carbono bajo luz solar simulada. Los mejores resultados obtenidos fueron con el catalizador mixto dopado con 0.18 % de Carbono ( $\text{TiO}_2\text{-WC}_{0.18}$ ) alcanzando 82.4% de mineralización con una energía acumulada de  $400\text{kJ/m}^2$ . Mientras que en otro estudio Achilleos A. et al<sup>55</sup>, reportaron un máximo del 73% de mineralización del DCF (10mg/L) preparado en agua bidestilada usando como catalizador  $\text{TiO}_2$  P-25, y luz UVA proveniente de una lámpara como fuente de energía. Como se puede observar en ninguno de estos dos trabajos fue reportada la mineralización completa de la solución de 10mg/L de DCF, sin embargo, en este trabajo se logró con el catalizador ZnO-F20, no sólo la degradación completa del fármaco sino que también se destruye totalmente la molécula lográndose la mineralización completa la cual fue confirmada por la liberación total de los cloruros correspondientes a la concentración inicial de la solución de DCF y por el alto porcentaje de la disminución de TOC (100%).

## Capítulo 4

### CONCLUSIONES

- A través del método sol-gel se logró la incorporación de fluoruro en la estructura del óxido de zinc usando como precursor acetato de zinc y como fuente del dopante fluoruro de amonio.
- La incorporación de fluoruro en la estructura de ZnO, causó modificaciones en el patrón de difracción de Rayos X de la wurtzita, producidas por los cambios en el tamaño de cristalito provocando una menor intensidad de los picos. Adicionalmente, esta incorporación de F- ocasionó una ligera disminución de los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) desplazándose hacia la región del visible.
- Mediante SEM se observó que la incorporación de fluoruro da como resultado una morfología esférica y más homogénea además de menor tamaño de partícula comparada con el ZnO sin modificar.
- Mediante el método analítico espectrofotométrico basado en la reacción con Zirconilo-SPANDS y por espectroscopia Raman se confirmó la presencia de fluoruro como dopante en el ZnO.

- Por la técnica de XPS se confirmó la incorporación del F<sup>-</sup> y se determinó que este anión se encuentra incorporado en la estructura cristalina del ZnO sustitucionalmente.
- Se obtuvieron las mejores condiciones de operación para la degradación en batch del diclofenaco utilizando ZnO-F20, con un pH 6.5 de la solución y con una cantidad de catalizador de 1 g/L, para una concentración de diclofenaco de 10 mg/L, lográndose la liberación completa de cloruros (2.2 mg/L).; además se logró el 100 y 99% de degradación y mineralización, respectivamente, a una energía acumulada de 400kJ/ m<sup>2</sup>, que en el simulador representa un tiempo aproximado de 180 min.
- El catalizador ZnO-F modificado con el 10% de fluoruro, es un material que demostró en este estudio ser eficiente para la degradación de un contaminante emergente como el diclofenaco, por lo cual esta investigación establece las bases para el desarrollo de nuevas tecnologías sustentables basadas en el uso de un recurso natural como es la energía solar.

## APÉNDICE A

### A.1. Teoría de bandas

Las propiedades electrónicas de los sólidos se describen normalmente mediante el denominado “modelo o teoría de bandas”, en el cual un electrón es considerado moviéndose en el campo generado por los núcleos y por el resto de electrones. Cuando los átomos aislados se ensamblan para formar moléculas, sus orbitales atómicos dan lugar a la formación de orbitales moleculares. A medida que la atomicidad de la molécula aumenta, se incrementa el número de orbitales moleculares y de energías permitidas para los electrones que se ubican en ellos. La formación de una red cristalina tridimensional puede interpretarse como un caso límite de esta situación, en el cual el número de átomos que componen la molécula tiende a infinito.

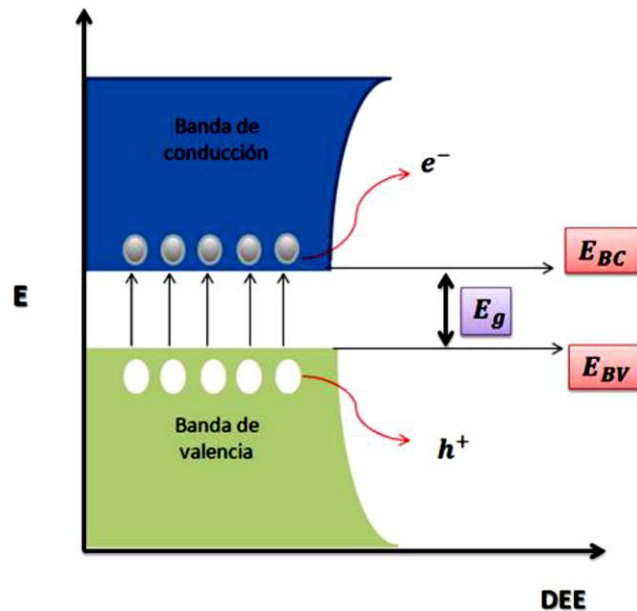


Figura 28. Estructura de bandas y distribución de electrones.

De esta forma, se origina una configuración electrónica con un gran número de estados deslocalizados con energías permitidas muy parecidas. Este alto grado de superposición de niveles energéticos da lugar a la formación de bandas continuas. Los orbitales llenos forman la banda de valencia (**BV**), de menor energía, y los orbitales vacíos dan origen a la banda de conducción (**BC**), de mayor energía. Estas bandas están separadas por una región de energías prohibidas o banda prohibida, cuyo ancho es la diferencia de energía ( $\Delta E_g$ ) entre el mínimo de la BC ( $E_{BC}$ ) y el máximo de la BV ( $E_{BV}$ ) Figura 28. Este salto energético se denomina ancho inter banda o *band gap* ( $E_g$ )<sup>82</sup>.

## A.2. Semiconductores (SCs).

Son materiales que se comportan como un conductor o como aislante dependiendo de diversos factores, como el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre. Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales <sup>83,84</sup>.

- **Semiconductores intrínsecos:**

Son materiales que poseen baja conductividad eléctrica que es intermedia entre la de un conductor y un aislante. Esta conductividad aumenta marcadamente con el aumento de la temperatura. Para un semiconductor, la zona prohibida es lo suficientemente estrecha como para que los electrones puedan ser promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción mediante el calor. Por lo tanto, para que haya conducción eléctrica debe haber electrones ( $e^-$ ) en la BC y huecos ( $h^+$  ausencia de electrones) en la BV.

Los electrones de un sólido se ajustan a la estadística de Fermi; en este marco, se denomina energía Fermi ( $E_F$ ) a la energía del nivel con probabilidad de  $\frac{1}{2}$  de ser ocupado.

Todos los niveles con energía menor que a la  $E_F$  estarán ocupados por electrones, mientras que todos los niveles con energía mayor a la  $E_F$  que estarán desocupados. La posición de la  $E_F$  con respecto a las bandas de

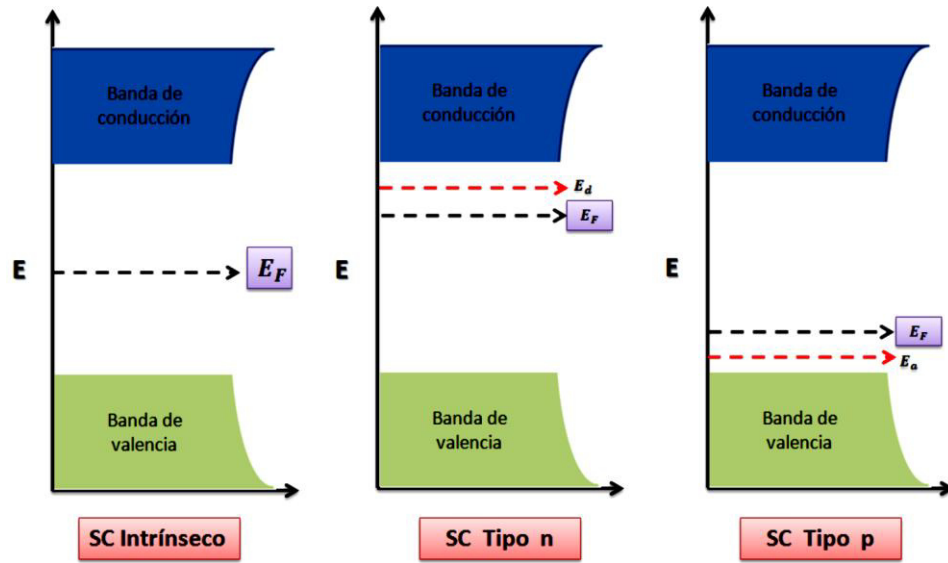


conducción y de valencia permite distinguir, de una forma precisa, a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros la  $E_F$  se localiza dentro de la banda de conducción, mientras que, para los semiconductores y aislantes, se ubica en la región de la energía de banda prohibida.

Los semiconductores descritos hasta ahora, cuyo número de transportadores de carga ( $e^-$  y  $h^+$ ) disponibles en las bandas de conducción y de valencia depende de la excitación térmica, se denominan semiconductores intrínsecos; para estos semiconductores que la  $E_F$  se ubica en el centro de la banda prohibida.

- **Semiconductores extrínsecos:**

Otra forma de introducir electrones y huecos en un semiconductor es agregándole pequeñas cantidades de donadores o aceptores de electrones, es decir átomos con exceso o defectos de electrones respecto de los que constituyen la red del SCs. La sustitución de algunos átomos del sólido por estas impurezas genera niveles localizados cuya energía cae en la región del *band gap*. Los SCs de este tipo se denominan extrínsecos o degenerados.



**Figura 29.** Localización de en los SCs intrínsecos, tipo n y tipo p.

Cuando se introduce un átomo donador, sus electrones en exceso se ubican en estados localizados con energía  $E_d$ , levemente menor a la correspondiente al borde inferior de la banda de conducción. Estos átomos pueden oxidarse, inyectando electrones en la banda de conducción. Los SCs de esta clase se denominan de **tipo n** y sus portadores de carga son mayoritariamente electrones. En forma análoga, cuando se introduce una impureza aceptadora, se generan niveles localizados vacíos de energía  $E_a$ , ligeramente mayor a la correspondiente al límite superior de la banda de valencia. Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la BV y aumentando la densidad de huecos de la misma. En esta clase de SCs, los portadores de carga mayoritarios son los huecos y se denominan de **tipo p** Figura 29.

### **A.3. Interfaz semiconductor – metal (Barrera de Schottky)**

Cuando un semiconductor tipo n y un metal se ponen en contacto, ocurre la transferencia de electrones iniciándose desde el semiconductor al metal. Dando como consecuencia la diferencia de energía de los niveles de Fermi de ambos sólidos y siendo mayor el trabajo del metal que la del SC, teniendo como consecuencia que los electrones en el metal sean menos energéticos, y siendo más estable que en el SC. La transferencia de los electrones se da cuando los niveles de Fermi del metal y del semiconductor se igualan.

Por lo tanto, el metal queda cargado negativamente, mientras que en el semiconductor adquiere carga positiva. El resultado de este proceso, de acuerdo a la convención utilizada (a potencial más negativo mayor energía), la energía de la banda de conducción ( $E_{bc}$ ) del semiconductor es mayor que la energía de Fermi del metal ( $E_{Fm}$ ). Esta diferencia energética se define como barrera de Schottky<sup>85</sup>.

## REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> UNESCO y OMS. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. Agua para todos, agua para la vida (2003). Disponible en : <http://www.un.org/esa/sustdev/sdissues/water/WWDR-spanish-129556s.pdf>.
- <sup>2</sup> Sun S., Wang Y., Engel B., & Wu P. (2016). Effects of virtual water flow on regional water resources stress: A case study of grain in China. *Science of the Total Environment*, 550, 871–879.
- <sup>3</sup> Weigel S., Kallenborn R., Hünerfuss H. (2004). Simultaneous solid-phase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples and ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1023, 183-195.
- <sup>4</sup> Rigobello E.S., Di Bernardo D.A., Di Bernardo L., Vieira E. (2013). Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbón filtration. *Chemosphere*, 92, 184-191.
- <sup>5</sup> Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239, 229–246.
- <sup>6</sup> Arzate Salgado S Y (2015). Degradación de diclofenaco por el proceso de oxidación avanzada tipo fenton con el sistema escoria–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–luz solar. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
- <sup>7</sup> McGettigan P., Henry D. Use of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs That Elevate Cardiovascular Risk: An Examination of Sales and Essential Medicines Lists in Low-, Middle-, and High-Income Countries. *PLoS Med* 10(2) 2013. e1001388. Disponible en: <http://www.plosmedicine.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pmed.1001388>. Último acceso: agosto, 2016.
- <sup>8</sup> Ortíz G S., Pinto P G., García E P., Irusta M R (2013). Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. *Science of the Total Environment* 444, 451-465.
- <sup>9</sup> Lonappan L., Kaur Brar S., Kumar Das R., Verma M., Surampalli R Y. (2016) . Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environment International* 96, 127–138.

---

<sup>10</sup> CSG., Consejo de Salubridad General (2013). Cuadro Básico y Catálogo de Medicamentos. Comisión Interinstitucional del Cuadro Básico y Catálogo de Insumos del Sector Salud. México, 646.

<sup>11</sup> Gómez-Oliván L.M., Cuero-Villalva C., Galar-Martínez M., Neri-Cruz N (2010). Estudio de Farmaco vigilancia de Diclofenaco en el Instituto Mexicano del Seguro Social (UMF No 222) de la Ciudad de Toluca, Estado de México. *Respyn. Revista Salud Pública y Nutrición*, 1, sp.

<sup>12</sup> Chavez A., Maya C., Gibson R., Jiménez B (2011). The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution* 159, 1354-1362.

<sup>13</sup> Gibson R., Durán-Álvarez J.C., León Estrada K., Chávez A., Jiménez Cisneros B (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valey, México. *Chemosphere* 81, 1437-1445.

<sup>14</sup> Murray K.E., Thomas S.M., Bodour A.A (2010). Review. Prioritizing research for trace pollutants and emerginig contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution* 158, 3462-3471.

<sup>15</sup> Stuart M., Lapworth D., Crane E., Hart A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment* 416, 1–21.

<sup>16</sup> Van Doorslaer X., Dewulf J., Maerschalk J., Van Langenhove H., Demeestere K. (2015). Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in hospital effluent: Effect of selected matrix constituents. *Chemical Engineering Journal* 261, 9–16.

<sup>17</sup> Chu W., Wong C.C. (2004). The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Research* 38, 1037–1043.

<sup>18</sup> Chakrabarti S, Dutta B.K.,(2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials* B112, 269–278.

<sup>19</sup> Dewoolkar K D., Jayaram R V. (2004). The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Research* 38, 1037–1043.

- 
- <sup>20</sup> Shinde S.S., Bhosale C.H., Rajpure K.Y. (2012). Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 113, 70–77.
- <sup>21</sup> Benhebal H., Chaib Messaoud., Salmon T., Geens J., Leonard A., Lambert S D., Crine M., Heinrichs B. (2013). Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process. *Alexandria Engineering Journal* 52, 517–523.
- <sup>22</sup> Aracely H R., Medina-R. (2015). *Photocatalytic Semiconductors. Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Switzerland: Springer International Publishing.
- <sup>23</sup> Fernández T., J. J., (2012). *Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub>*. Buenos Aires, Argentina: Biblioteca Digital FCEN-UBA.
- <sup>24</sup> Fenoll J., Hellín P., Flores P., Martínez CM., Navarro S. (2013). Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as photocatalyst under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 251, 33– 40.
- <sup>25</sup> Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R.(1999). Advanced oxidation processes for wáter purification and recovery, *catalysis Today* 53, 51-59.
- <sup>26</sup> Huang C. P., Dong C., Tang Z. (1993).Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management* 13, 361-177.
- <sup>27</sup> Borges M.E., Sierra M., Cuevas E., García R.D., Esparza P. (2016). Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> loaded on a natural material for wastewater treatment. *Solar Energy* 135 , 527–535.
- <sup>28</sup>. Munoz-Batista M J., Kubacka A., Hungria A B., Fernandez-Garcia M. (2015). Heterogeneous photocatalysis: Light-matter interaction and chemical effects in quantum efficiency calculations. *Journal of Catalysis* 330,154–166.
- <sup>29</sup> Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J. (2006). The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7, 127–144.

- 
- <sup>30</sup> Nan Chong M., Jin B., Chow C W.K., Saint C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44(10), 2997-3027.
- <sup>31</sup> Dewoolkar Karan D., Jayaram Radha V., (2013). Photocatalytic Degradation of Diclofenac. *International Journal of Research in Chemistry and Environment* 3, 94-99.
- <sup>32</sup> Yu L., Wang C., Chen F., Zhang J., Ruan Y., Xu J. (2016). . Investigating the synergistic effects in tourmaline/TiO<sub>2</sub>-based heterogeneous photocatalysis: Underlying mechanism insights. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 411, 1–8.
- <sup>33</sup> Sapkal R T., Shinde S S., Mahadik M A., Mohite V S., Waghmode T R., Govindwar S P., Rajpure K Y., Bhosale C H. (2012). Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 114, 102–107.
- <sup>34</sup> Bohdziewicz J., Kudleka., Dudziak M. (2014). Influence of the catalyst type (TiO<sub>2</sub> and ZnO) on the photocatalytic oxidation of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Desalination and Water Treatment*, 1-12.
- <sup>35</sup> Da cruz L H., Henning F G., dos Santos A B., Peralta-Zamora P. (2010). Degradacao fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solucao aquosa. *Quim Nova*, 33 (6), 1270-1274.
- <sup>36</sup> Pollmann K, Marquard A, Raff J. (2008). Enhanced photocatalytic activity of S-layer supported ZnO- nanoparticles. Institute of radiochemistry. Annual report, 28.
- <sup>37</sup> Henao Granada V. (2010). Producción y caracterización de películas semiconductoras de zno sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (cbd). Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia SEDE Manizales.
- <sup>38</sup> García Gutiérrez A P. (2013). Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono. Tesis licenciatura. Universidad Carlos III de Madrid.
- <sup>39</sup> Kerli S., Alver U., Yaykasli h., Avar B., Tanriverdi a., Kursun C. (2013). Synthesis of Fluorine Doped Zinc Oxide Particles by Hydrothermal Method. *Asian Journal of Chemistry* 25, 7539-7542.

- 
- <sup>40</sup> Gonzalez-Hernandez R., Martinez Arturo I., Falcony C., Lopez A.A., Pech-Canul M.I., Hdz-Garcia H.M. (2010.). Study of the properties of undoped and fluorine doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Letters* 64, 1493–1495
- <sup>41</sup> Mo Nam G., Seok Kwon M.(2011). F-Doped ZnO by Sol-Gel Spin-Coating as a Transparent Conducting Thin Film.. *Electronic Materials Letters*. 7, (2), 127-131.
- <sup>42</sup> Ian Y., Bu Y. (2014). Sol-gel production of wrinkled fluorine doped zinc oxide through hydrofluoride acid. *Ceramics International* Vol 40, (9), 4589–14594.
- <sup>43</sup> Fahri Keskenler E., Turgut G., Aydin S., Dogan S. (2012).Effects of fluorine incorporation on the microstructure and optical properties of ZnO thin films synthesized by Sol-gel technique *Scientific Research and Essays* 7(44), 3816-3822.
- <sup>44</sup> Erdem S., ennika., Süleyman K., Ümit A., Zafer Ziya Ö. (2015). Effect of fluorine doping on the NO<sub>2</sub>-sensing properties of ZnO thin films. *Sensors and Actuators B* 216, 49–56.
- <sup>45</sup> Noirfalise X., Godfroid T., Guisbiers G., Snyders R.(2011). Synthesis of fluorine doped zinc oxide by reactive magnetron sputtering. *Acta Materialia* 59, 7521–7529.
- <sup>46</sup> Niederberger M, Pinna N (2009) *Metal oxide nanoparticles in organic solvents. Synthesis, formation, assembly and application.* Springer, London.
- <sup>47</sup> Reyes García J G. (2003). Actividad antinociceptiva de las vitaminas B1, B6 y B12 solas o en combinación con diclofenaco sódico en modelos de dolor inflamatorio. (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional, México.
- <sup>48</sup> Ayala Vergara N. (2011). Propuesta para el tratamiento de medicamentos caducos que se acumulan en casa habitación. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- <sup>49</sup> García-Araya J F., Beltrán F J., Aguinaco a. (2010). Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO<sub>2</sub> catalysed processes. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology* 85(6) 798–804.
- <sup>50</sup> Eskandarian M.R., Choi M., Fazli M., Rasoulifard M.H. (2016). Effect of UV-LED wavelengths on direct photolytic and TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of emerging contaminants in water. *Chemical Engineering Journal* 300, 414-422.
- <sup>51</sup> Espino-Estévez M R., Fernández-Rodríguez C., González-Díaz O M., Araña J., Espinós J P., Ortega-Méndez J A., Doña-Rodríguez J M. (2016). Effect of



---

TiO<sub>2</sub>-Pd and TiO<sub>2</sub>-Ag on the Photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol. *Chemical Engineering Journal* 298, 82–95.

<sup>52</sup> Cordero-García A., Guzmán-Mar J.L., Hinojosa-Reyes L., Ruiz-Ruiz E., Hernández-Ramírez a (2016). Effect of carbon doping on WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> coupled oxide and its photocatalytic activity on diclofenac degradation. *Ceramics International* 42, 9796–9803.

<sup>53</sup> Shi J W., Wang Z., He C., Wang H., i Chen J W., Fu M L., Li G., Niu C. (2015). CdS quantum dots modified N-doped titania plates for the photocatalytic mineralization of diclofenac in water under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 399 (2015) 79–85.

<sup>54</sup> Vasilis C., Sarasidis Konstantinos V., Plakas Sotiris I., Patsios Anastasios J., Karabelas. (2014). Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. *Chemical Engineering Journal* 239.299–311.

<sup>55</sup> Achilleos A.; Hapeshi E.; Xekoukoulotakis NP., Mantzavinou D.; Fatta-Kassinos D. (2010). Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 161.53–59.

<sup>56</sup> Solis Maldonado C. (2011). Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno (TCE). Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León.

<sup>57</sup> Leyva A G. (2007). Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de General San Martín Comisión Nacional de Energía Atómica Instituto de Tecnología.

<sup>58</sup> Vilardy J M., Salleg J., Torres R., Torres Moreno C. (2006). obtención experimental y simulación digital de la ley de bragg por medio de la óptica de Fourier. *Revista Colombiana de Física*, Vol. 38, No. 2.

<sup>59</sup> Schneider, P (1995). Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solid revisited. *Applied Catalysis A: General*, 129, 157-165.

<sup>60</sup> Reimer I., (1985). *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*. New York: Ed. Springer, 45.

<sup>61</sup> Feliu S.(1993). Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales, *Revista de Metalurgia de Madrid* 29, 5.

<sup>62</sup> Nakamoto K., (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds*. Ed. Wiley, 6° edición, 5-15.

---

<sup>63</sup> NMX-AA-077-SCFI-2001. análisis de aguas - determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas (cancela a la NMX-AA-077-1982).

<sup>64</sup> Pan Z., Zhang P., Tian X., Cheng G., Xie Y., Zhang H., Zeng X., Xiao C., Hu G., Wei Z. (2013). Properties of fluorine and tin co-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds* 576, 31–37.

<sup>65</sup> Keskenler E-F., Turgut G, Aydin S., Dogan S. (2012). Effects of fluorine incorporation on the microstructure and optical properties of ZnO thin films synthesized by Sol-gel technique. *Scientific Research and Essays Vol. 7(44)*, 3816-3822.

<sup>66</sup> Thommes M., Kaneko K., Neimark A V., Olivier J P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., S.W K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). IUPAC Technical Report.

<sup>67</sup> López R., Gómez R. (2012). “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 61.

<sup>68</sup> Di Valentin C., Pacchioni G. (2013). Trends in non-metal doping of anatase TiO<sub>2</sub>: B,C,N and F. *Catalysis Today* 206, 12- 18.

<sup>69</sup> Ashkenov N., Mbenkum B. N., Bundesmann C., Riede V., Lorenz M., Spemann D., Kaidashev E.M., Kasic A, Schubert M., Grundmann M., Wagner G., Neumann H., Darakchieva V., Arwin H., Monemar B. (2004) Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films, *Journal of Applied Physics*, 93, 126–134.

<sup>70</sup> Bi C., Pan L., Xu M., Yin J., Guo Z., Qin L., Zhu H., Xiao J.Q.(2009) Raman spectroscopy of Co-doped wurtzite ZnS nanocrystals, *Chemical Physics Letters*, 481, 220–223.

<sup>71</sup> Schumm M., Mergentheim B. (2008). ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures. Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

<sup>72</sup> Caglar Y., (2013). Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies, *Journal of Alloys and Compounds*, 560, 181–188.

- 
- <sup>73</sup> Chen W., Wang J., Wang M. (2007). Influence of doping concentration on the properties of ZnO:Mn thin films by sol–gel method, *Vacuum*, 81, 894–898.
- <sup>74</sup> Zhang W., Yu W., Zhang L., Yang H., Fu W., Li M., Li Y. (2012). Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> nanotube arrays on fluorine-doped tin oxide glass substrates. *Superlattices and Microstructures* 52, 653–661.
- <sup>75</sup> Yoon H., Choi H., Young J. (2014). Optimizing the Optical Properties of Fluorine-doped ZnO Thin Films Deposited by Sol-gel Spin-coating. *Journal of the Korean Physical Society* 65, No. 4, 509-514.
- <sup>76</sup> Carroll J P., Myles A., Quilty B., McCormack D E., Fagan R., Hinder S J., Dionysiou D D., Pillai S C. (2015). Antibacterial properties of F-doped ZnO visible light photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof.
- <sup>77</sup> Aguera A., Pérez Estrada L A., Ferrer I., Thurman E M., Malato S., Fernández-Alba A R. (2005). Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. *Journal of Mass Spectrometry* 40, 908–915.
- <sup>78</sup> U.S. EPA. Health and Environmental Effects Profile for Carbazole. U.S. Environmental Protection Agency, W., D.C., EPA/600/X-86/334 (NTIS PB88218789).
- <sup>79</sup> López Vázquez A. (2015). Crecimiento de nanoalambres de óxido de zinc verticalmente alineados usando el método sol-gel hidrotermal. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla Pue.
- <sup>80</sup> Wei L., Shifu C., Wei Z., Sujuan Z., (2009). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials* 164, 154–160.
- <sup>81</sup> Minitab 17. Software
- <sup>82</sup> Franco Arias L M. (2012). “Efecto de la nitruración y el recocido en la actividad fotocatalítica de Películas de TiO<sub>2</sub> crecidas por la técnica de pulverización catódica. Cali, Colombia: s.n.
- <sup>83</sup> Candal R J., Bilmes Sara A., Blesa Miguel A Semicontuctores con actividad fotocatalítica. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo cyted 1(4), 79-101.
- <sup>84</sup> Giuseppe Grosso., Giuseppe Pastori Parravicini.(2014). Solid State Physics. Printed and bound in Great Britain. ( 2) 1-851.

---

<sup>85</sup> Gupta K M.,Gupta N. (2016). Advanced Semiconducting Materials and Devices Springer ,Switzerland.