

**DESARROLLO DE FOTOCATALIZADORES DE ZnO PARA LA
DEGRADACIÓN DE CARBAMAZEPINA EN AGUA**

Tesis de Maestría

presentada por

Ing. KAROLTH ROCÍO ESPINOSA JIMÉNEZ

ante la

Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata



para acceder al grado académico de

MAGISTER EN INGENIERÍA

Dirección de tesis:

Directora: Prof. Dra. Paula Caregnato

Codirectora: Dra. Paula I. Villabrille

Jurado de tesis:

Dra. Marcela V. Martin

Prof. Dra. Mercedes Muñoz

Prof. Dr. Pedro M. David Gara

Fecha de la defensa oral y pública: 29 de agosto de 2024

A mi amado padre, quién desde el cielo me guía y protege.

Te dedico este logro, porque cada obstáculo superado, lleva impreso tu ejemplo y tu amor incondicional. Siempre serás mi inspiración y guía.

La verdadera perseverancia es avanzar, aun cuando el corazón se sienta pesado por la ausencia de quién siempre fue nuestra fortaleza.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todos aquellos que me apoyaron en este largo camino.

A mi madre, mi pilar incondicional. Gracias mami por tu inmenso amor, por tu paciencia infinita y por ser siempre mi roca. Tu fortaleza me ha inspirado a seguir adelante y a superar cada obstáculo.

A mi hermano, mi mejor amigo y confidente. Mi gordito, gracias por cada voz de aliento, por creer en mí y por animarme a seguir adelante en cada paso de este proceso.

A mi pareja, Andrés, por su cariño incondicional. Agradezco al destino el haber cruzado nuestros caminos, y valoro que permanecer juntos haya sido una decisión que tomamos con amor y convicción. Sin ti, nada de esto hubiese sido posible, gracias por animarme en los momentos más difíciles y apoyarme en este proceso.

A mis directoras, Paula Caregnato y Paula Villabrille, por su guía y dedicación. Sin su apoyo y orientación, esto no hubiese sido posible. Gracias a ambas por su paciencia, por creer en mi trabajo y brindarme las herramientas necesarias para poder culminarlo.

A la Universidad Nacional de La Plata, a la Escuela de Posgrado Facultad de Ingeniería, al INIFTA y al CINDECA, por proporcionar los recursos y el entorno necesario para llevar a cabo este proyecto. Estoy muy agradecida por la oportunidad para crecer académica y personalmente en esta institución.

Agradezco el financiamiento de la UNLP, con el proyecto X835 y a la Agencia I+D+i, con el proyecto PICT 2016 – 0372. Gracias a estas entidades que mediante su apoyo financiero fue posible llevar a cabo esta investigación, para alcanzar los objetivos propuestos.

A todos aquellos que, de una manera u otra, contribuyeron a la realización de esta tesis, esto es el resultado de un gran esfuerzo y la suma de muchos apoyos invaluable.

“Los obstáculos no son más que escalones en el camino hacia el éxito”.

RESUMEN

El presente trabajo presenta los resultados obtenidos en la tesis titulada “DESARROLLO DE FOTOCATALIZADORES DE ZnO PARA LA DEGRADACIÓN DE CARBAMAZEPINA EN AGUA” realizada para optar al título de Magíster en Ingeniería.

Se realizó la síntesis de óxido de zinc y óxido de zinc dopado con cerio mediante el método *sol-gel*, variando el medio (ácido o básico) en la obtención de los dopados. Se realizó la caracterización de los materiales mediante diversas técnicas fisicoquímicas para determinar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas, entre otras.

Se evaluó la eficiencia de los óxidos para su uso como fotocatalizadores, en la degradación de carbamazepina utilizando fuente de radiación visible. De igual manera se ajustó el pH de la solución para evaluar el efecto de la fotocorrosión de los mismos.

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

La presente tesis se encuentra dividida en cuatro capítulos. El Capítulo 1 presenta una introducción, enmarcando los objetivos del presente trabajo en su respectivo estado del arte.

En el capítulo 2 se describe el procedimiento de síntesis de los materiales desarrollados utilizando el método *sol-gel* y los resultados de la caracterización de los mismos, con especial énfasis en las microscopías, espectroscopías y propiedades ópticas.

En el capítulo 3, se presenta la evaluación de la actividad fotocatalítica para la degradación de un contaminante emergente en agua, con una descripción detallada del proceso. También se incluyen los resultados de los estudios de fotocorrosión.

Finalmente, en el capítulo 4, se presentan las conclusiones del trabajo, resumiendo las principales contribuciones de este, y los posibles experimentos que darían continuidad al trabajo actual.

NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

PAOs	Procesos avanzados de oxidación
CBZ	Carbamazepina
Ce	Cerio
CE	Contaminantes emergentes
CeZnOa	Óxido de zinc dopado con cerio sintetizado en medio ácido
CeZnOb	Óxido de zinc dopado con cerio sintetizado en medio básico
DTA	Análisis termogravimétrico diferencial
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ICP	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
PL	Fotoluminiscencia
SEM	Microscopía electrónica de barrido
STEM	Microscopía electrónica de transmisión con unidad de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
TOC	Carbono orgánico total
UV	Ultravioleta
Zn	Zinc
ZnO	Óxido de zinc

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES	10
1.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	13
1.3. MATERIALES COMO FOTOCATALIZADORES	16
1.4. ESTADO DEL ARTE	17
1.5. OBJETIVOS	20
1.5.1. Objetivo general	20
1.5.2. Objetivos específicos	21
CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES	22
2.1. METODOLOGÍA	22
2.1.1. Síntesis del catalizador de ZnO	22
2.1.2. Síntesis de los catalizadores de ZnO dopados con Ce	24
2.1.3. Descripción de las técnicas y equipos	25
2.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN	30
2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)	30
2.2.2. Espectroscopía Raman	31
2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)	32
2.2.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	33
2.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)	35

2.2.6.	Fotoluminiscencia (PL)	42
2.2.7.	Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	43
2.3.	CONCLUSIONES PARCIALES	46
CAPÍTULO 3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA		47
3.1.	DISEÑO EXPERIMENTAL	47
3.2.	RESULTADOS	51
3.3.	CONCLUSIONES PARCIALES	56
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS		58
4.1.	CONCLUSIONES GENERALES	58
4.2.	PROYECCIÓN Y TRABAJOS FUTUROS	60

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

El agua, sin lugar a duda, es el recurso natural más importante, ya que es la base de toda forma de vida. A pesar de que el agua conforma aproximadamente el 70% de la superficie de nuestro planeta, este se considera un recurso limitado. Solo el 3% corresponde a agua dulce, y la mayor parte de esta fracción se encuentra en forma de hielo en glaciares y casquetes polares, lo que la hace inadecuada para el consumo directo y para su aplicación en la agricultura o en la industria [1]. Únicamente alrededor del 0,02% del agua de nuestro planeta está disponible superficialmente para su consumo, destacando que se requiere de un proceso de potabilización previo para eliminar minerales y microorganismos [2].

Al considerar el uso desmedido que se da tanto en los hogares como en la industria y la agricultura, producto del gran crecimiento demográfico, la progresiva industrialización y el aumento de nuevos usos de las tierras, se hace indispensable no solo adelantar programas de concientización para utilizar de forma racional este recurso, sino también avanzar en la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento del agua que permitan eliminar los diferentes contaminantes que se pueden detectar.

En los últimos años, diferentes organismos internacionales y centros de investigación están dedicando esfuerzos significativos no solo para alertar sobre las problemáticas relacionadas con el agua, sino también para mejorar y encontrar alternativas que garanticen una mejor calidad del agua en diferentes regiones del mundo. Un ejemplo es la Red Interamericana de Academias de Ciencias (IANAS), que lidera un esfuerzo conjunto a través de su comité del agua y el Programa Internacional de Hidrología de la UNESCO para abordar estos desafíos. En su informe del 2019, se presenta un análisis por países sobre la calidad del agua en las Américas, en el que se resalta el deterioro de la calidad del agua y su intensificación como producto de los cambios en las actividades humanas [3]. Así mismo, se destaca en este informe como la presencia de

contaminantes generan un impacto directo tanto en la salud humana como en los ecosistemas.

En este sentido, es importante entender que las formas de contaminación de las fuentes hídricas pueden ser muy variadas; como microorganismos, desechos orgánicos, sedimentos, sustancias químicas inorgánicas, sustancias orgánicas sintéticas, desechos radioactivos, entre otros. En su mayoría, estos contaminantes se generan a causa de la liberación de residuos por el hombre. Es necesario resaltar que algunos de estos contaminantes son altamente persistentes; y, a pesar de los tratamientos convencionales efectuados, logran llegar a ríos, lagos y mares. Dentro de este grupo cabe destacar a los denominados contaminantes emergentes (CE).

El término CE hace referencia a productos químicos sintéticos o naturales de uso cotidiano, como cosméticos, productos de limpieza, medicamentos, entre otros, que pueden llegar a causar daño ambiental y/o a la salud humana, incluso al encontrarse en muy bajas concentraciones [4]. Sin embargo, a pesar del potencial impacto de los CE, actualmente no existen legislaciones locales vigentes que exijan estrictamente un control de los mismos. Es por esto que se destaca la importancia de encontrar tratamientos eficientes, que permitan eliminar estos contaminantes en los diferentes efluentes.

Instituciones internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección del Medio ambiente (EPA) y la Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA) han trabajado activamente durante los últimos años en cuantificar el impacto causado por los CE y en determinar límites permisibles de estos contaminantes en vertimientos [5]. Además, estas organizaciones destacan la importancia de la reutilización de aguas residuales como medida para mitigar el incremento en la demanda de agua para los próximos años.

La naturaleza de los residuos de las industrias farmacéuticas y hospitalarias representan un problema de salud pública, ya que son una fuente relevante de CE en el medio ambiente [6]. Se ha identificado que la contribución de CE de origen farmacéutico en las descargas domésticas no solo se debe a los fármacos que son desechados tras su vencimiento en sanitarios, sino también se debe a

que en los seres humanos no siempre ocurre una metabolización completa de los mismos [7, 8].

En el caso particular de la Argentina, se ha detectado la presencia de fármacos en diferentes cuerpos acuíferos como el Río de la Plata, en la cuenca del Río Suquía de Córdoba y en lagunas de la región pampeana. Estos resultados se relacionan de forma directa con los volúmenes de comercialización/consumos locales. Dentro de los compuestos que se encontraron con mayor frecuencia se encuentran el ibuprofeno, la carbamazepina, el atenolol y el diclofenaco, entre otros [8, 9, 10]. Un dato preocupante, es que se ha detectado la presencia de atenolol y carbamazepina en músculos de tres especies de peces característicos de la Cuenca del Río de la Plata (*Megaleporinus obtusidens*, *Salminus brasiliensis* y *Prochilodus lineatus*) los cuales son de importancia para el consumo humano [8, 9, 11].

La carbamazepina (CBZ), o 5H-dibenzo-[b,f]-azepina-5-carboxamida (Figura 1), es un fármaco antiepiléptico usado ampliamente para el tratamiento de diferentes enfermedades psiquiátricas como el trastorno bipolar, así como de trastornos convulsivos, neuralgia trigeminal (una afección que provoca dolor del nervio facial), entre otras [12].

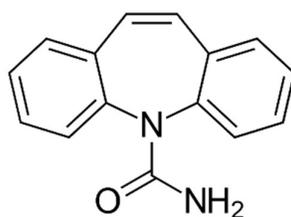


Figura 1. Estructura molecular de la carbamazepina

Es altamente persistente y resistente a la biodegradación, se ha detectado en plantas de tratamiento de aguas residuales a una concentración de hasta 6,3 mg.L⁻¹. El consumo mundial de CBZ se estima en más de mil toneladas al año, además el efecto de la CBZ en la vida acuática, tales como bacterias, algas, y peces se ha evaluado como peligroso [13–15]. Cabe destacar que la

carbamazepina es uno de los contaminantes farmacéuticos que se detectan con mayor frecuencia en las cuencas fluviales en todo el mundo, con una frecuencia de detección del 62% de los ríos monitoreados [16].

Por todo lo anterior, se evidencia la importancia de aplicar un tratamiento eficiente que permita eliminar este contaminante del medio ambiente acuático.

1.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs), son una alternativa interesante que se emplea como pre-tratamiento (antes de un método biológico) para el caso de contaminantes resistentes a la biodegradación o post-tratamiento para realizar un pulido de las aguas antes de la descarga a cuerpos receptores. Estos métodos pueden usarse individualmente, combinados entre ellos o junto con métodos convencionales, permitiendo ser aplicados a contaminantes en el agua en diferentes procesos industriales como también a contaminantes en el aire y en los suelos [17, 18].

Si se habla de PAOs, el término incluye muchas técnicas diferentes que comparten una característica química común, la capacidad de utilizar las especies reactivas generadas, especialmente los radicales hidroxilo (OH^{\bullet}), que participan a través de reacciones de oxidación en la eliminación total o parcial de contaminantes orgánicos altamente resistentes [19–21]. Los PAOs pueden ser tanto fotoquímicos como no fotoquímicos, algunos de ellos se presentan en la Figura 2. Los procesos no fotoquímicos conducen a la generación de especies reactivas a través de distintas formas de energía diferentes a la irradiación luminosa. Por su parte, los PAOs fotoquímicos emplean la luz para tal fin [22].

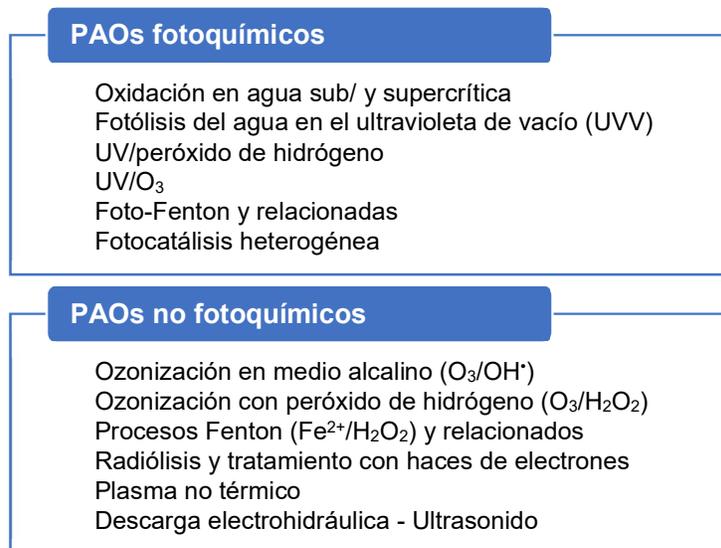


Figura 2. Clasificación de diferentes tipos de PAOs

Los PAOs fotoquímicos actúan con la radiación directa o también pueden ser impulsados con la activación de un fotocatalizador - Fotocatálisis heterogénea. Cuando se utilizan semiconductores como fotocatalizadores la reacción de oxidación ocurre sobre la superficie del mismo, activada con luz, bien sea UV, visible o solar [23–25]. Estos procesos son una alternativa cuando el contaminante no puede capturar fotones por su cuenta.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso potencialmente efectivo para el tratamiento de aguas residuales, que involucra la transformación química de contaminantes, el mecanismo se observa en la Figura 3. La propiedad fundamental de los semiconductores para este proceso es el bandgap, determinando su capacidad para absorber luz y generar pares electrón-hueco (e⁻/h⁺). El bandgap se define como, la diferencia de energía entre la banda de valencia (allí los electrones se encuentran a un estado de energía más bajo) y la banda de conducción (dónde los electrones pueden moverse libremente) [25].

Este proceso inicia cuando un material semiconductor absorbe fotones de luz, con energía mayores al bandgap del semiconductor para que pueda excitar los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción [25]. La

absorción de fotones crea pares electrón-hueco en el semiconductor, el electrón es promovido a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia. Estos pares electrón-hueco deben separarse y migrar a la superficie del semiconductor sin recombinarse, ya que esta recombinación dentro del material reduce la eficiencia del proceso fotocatalítico.

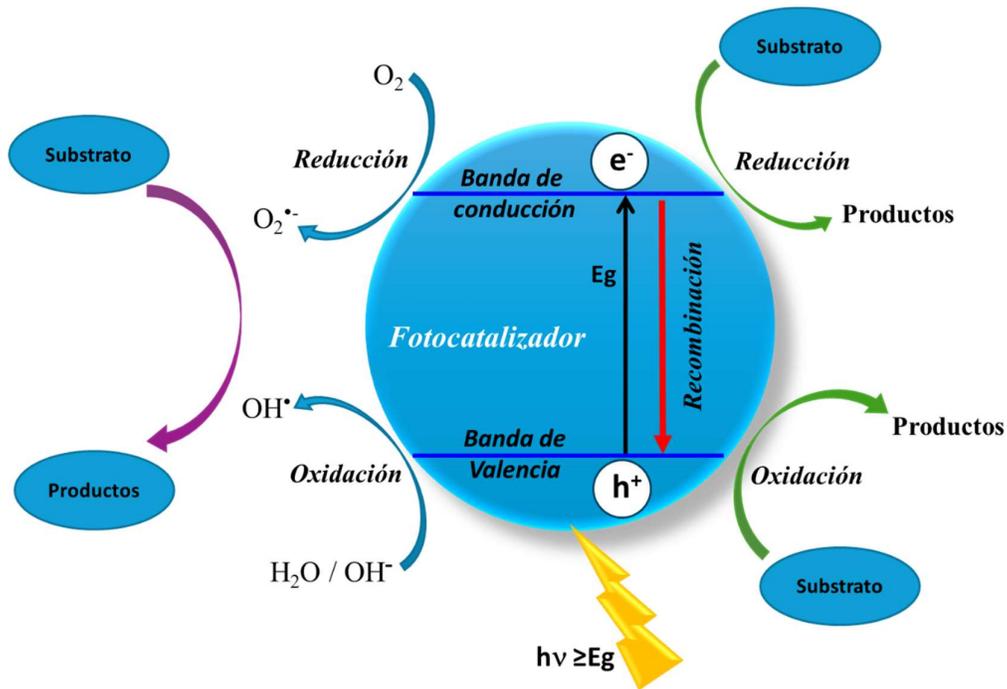


Figura 3. Mecanismo de fotocatalisis heterogénea

En la superficie del semiconductor, los electrones y huecos reaccionan con las moléculas adsorbidas (agua, oxígeno, contaminantes). Los electrones en la banda de conducción pueden reducir especies adsorbidas, mientras que los huecos en la banda de valencia pueden oxidarlas. Por otro lado, los radicales hidroxilo y anión superóxido generados por reacción del hueco y electrón con agua y oxígeno adsorbidos, respectivamente, son altamente reactivos y pueden oxidar y llegar a mineralizar contaminantes orgánicos e inactivar microorganismos en la superficie del semiconductor.

1.3. MATERIALES COMO FOTOCATALIZADORES

Uno de los mayores desafíos en la fotocatalisis heterogénea es la selección del fotocatalizador. Estos materiales son semiconductores que poseen una estructura electrónica característica.

El ZnO es un material semiconductor de amplio bandgap, es no tóxico y relativamente económico [26, 27]. Sin embargo, la recombinación de portadores de carga en el ZnO es relativamente alta [28–30]. Por otro lado, la fotocorrosión del ZnO también es una limitante en la estabilidad del catalizador debido a la degradación del mismo y a la contaminación secundaria del agua con iones de zinc (Zn^{2+}), lo que representaría una complicación ambiental.

Para superar las limitaciones mencionadas anteriormente, se han adoptado métodos como el dopaje del ZnO con metales o no metales resultando en una alternativa efectiva para reducir su bandgap, mejorar la separación de portadores de carga y cambiar el umbral de longitud de onda de la luz absorbida a la zona visible, además de minimizar la recombinación de cargas fotogeneradas en la superficie del semiconductor.

El dopaje con algunas tierras raras ha sido estudiado para mejorar las propiedades fotocatalíticas de ZnO, disminuyendo en muchos casos su bandgap. El cerio es un elemento de la serie de los lantánidos, que puede existir en dos estados de oxidación estables: Ce^{3+} y Ce^{4+} , esto facilita la transferencia de electrones y mejora la actividad fotocatalítica al promover la separación de pares electrón-hueco generados por la absorción de luz. Además, el Ce es químicamente estable lo que puede mejorar la estabilidad del ZnO, evitando que el material fotocatalítico se degrade durante la reacción. Particularmente cuando el Ce está presente en partículas de ZnO, aumenta la capacidad de absorción de luz visible, mejora la conductividad eléctrica y las propiedades fotocatalíticas del ZnO.

El método *sol-gel* es una técnica muy versátil utilizada en la síntesis de materiales tales como óxidos inorgánicos, [32, 33]. En este proceso, se forma una dispersión coloidal de partículas en un líquido (sol), seguido de la formación

de un gel a través de la polimerización y la agregación de las partículas. Finalmente, la calcinación posterior del gel conduce a la formación del material sólido deseado. Además, la elección del medio de preparación (ácido o básico) puede afectar las propiedades finales del material debido a los diferentes efectos de la solución del medio en la formación del sol y la posterior agregación de partículas [34].

1.4. ESTADO DEL ARTE

De acuerdo con un reciente trabajo de revisión de Trognon *et al.* [35] las investigaciones de los últimos años muestran un incremento significativo en la eliminación de CBZ mediante PAOs con respecto a procesos convencionales, los cuales presentan una eliminación inferior al 25%. En este informe, se identifican algunos subproductos de transformación que resultan tóxicos para organismos acuáticos.

De los trabajos científicos publicados en los que proponen el uso de fotocatalizadores de ZnO para degradar contaminantes en agua destacamos los siguientes:

Khalid *et al.* [36] investigaron las capacidades de degradación fotocatalítica de nanopartículas de ZnO y ZnO dopado con Cu para la eliminación de contaminantes como azul de metileno (MB). Para el ZnO sin dopar, se encontró una relación directa entre la degradación del MB y el pH, con un 65%, 80%, 85% y 90% de degradación a pH 4, 6, 8 y 10, respectivamente, indicando que la condición alcalina favorece la degradación del contaminante. Las nanopartículas de ZnO dopadas con Cu mostraron una actividad fotocatalítica mejorada, la cual puede asociarse a los sitios activos adicionales.

En un estudio de Zhang *et al.* [37] en el que se usan nanohilos de ZnO para la degradación fotocatalítica de cefalexina bajo luz solar simulada, se evidencia al igual que en el caso anterior un incremento de su degradación con el incremento del pH. Se menciona que los huecos fotogenerados pueden atacar los enlaces Zn-O y disociar los iones Zn^{2+} , acelerando la disolución del sólido. En

condiciones alcalinas, la mayor concentración de OH^- fue beneficiosa para la producción de radicales hidroxilo (OH^\bullet). En este trabajo no se evalúa la estabilidad del catalizador bajo luz solar prolongada.

Shewale *et al.* [38] sintetizaron nanoesferas de ZnO mediante un método hidrotérmico simple utilizando alginato de sodio, estudiaron la fotodegradación de los fármacos diclofenaco (DCF) y cloranfenicol (CHL) con irradiación UV-A durante 3 horas el contenido de carbono orgánico total (TOC) de DCF y CHL se redujo a 12,8% y 6,8%, respectivamente, después del tiempo de irradiación.

Majumder *et al.* [39] sintetizaron un fotocatalizador microporoso híbrido a base de ZnO dopado con aluminio y modificado con hierro (Al-ZnO/Fe). El dopaje de aluminio ayuda a prevenir la recombinación de electrones y huecos, y la modificación con hierro facilita la separación. Este material resultó ser eficiente para la degradación de CBZ utilizando radiación UV-A. Sin embargo, la síntesis demostró ser compleja y costosa.

Bachambi *et al.* [31] demostró que el dopaje con Ce puede mejorar la actividad fotocatalítica de ZnO, atribuyendo esto a la disminución del tamaño de los cristales y la reducción del bandgap, ya que permite la transferencia de carga entre la banda de valencia del ZnO y el nivel 4f del ión Ce. El dopaje con Cerio contribuye al desplazamiento hacia el rojo de la absorción, en comparación en el ZnO puro.

En el trabajo de Rossi *et al.* [26], se modificó ZnO con Ce mediante método sol-gel asistido por microondas. En los experimentos de fotocátalisis utilizando luz visible el porcentaje de degradación de la CBZ fue $\geq 50\%$. En lo referente a la determinación del bandgap no se observó un cambio en el valor respecto al óxido sin modificar. Sin embargo, a pH neutro la lixiviación del ZnO fue menor para el material modificado.

Fabrizi *et al.* [40], sintetizaron dos catalizadores, Ce-ZnO y TiO_2 , y compararon su desempeño con TiO_2 -P25 (TiO_2 comercial) para degradar una mezcla de siete contaminantes emergentes bajo luz UV-A. Los resultados mostraron una buena eficacia en la eliminación para casi todos los contaminantes examinados,

incluyendo CBZ. Los mejores rendimientos para la degradación de ibuprofeno y carbamazepina se lograron en presencia de Ce-ZnO y TiO₂. En cuanto a la carbamazepina, se redujo significativamente su concentración con ambos catalizadores en un 50% en agua pura y un 24% para un efluente de aguas residuales.

De los trabajos citados, solo en un caso se menciona el efecto de la irradiación en la estabilidad del ZnO (fotocorrosión). Esta resulta ser una variable importante ya que limita el uso del material en varios ciclos y es, además, una fuente adicional de contaminación del agua.

Por otro lado, en la mayoría de los trabajos se utiliza luz UV en los procesos fotocatalíticos, lo que representa un costo energético adicional comparado con la radiación visible y/o solar.

Aunque la implementación y mantenimiento de la fotocatalisis heterogénea puede ser en algunos casos más costosa con respecto a los procesos convencionales, tiene ventajas para el tratamiento de contaminantes presentes en agua en bajas concentraciones, los contaminantes se transforman químicamente, y es posible llegar a una mineralización completa debido a una oxidación no selectiva. Por estos motivos consideramos que el estudio y síntesis de fotocatalizadores dopados con cerio resulta ser una ruta interesante para el tratamiento de contaminantes farmacéuticos como la CBZ y es por esto, que se proponen los siguientes objetivos como desafío.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es desarrollar materiales semiconductores con propiedades fisicoquímicas aptas para el uso de éstos como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes emergentes presentes en agua, en particular de fármacos.

Se propone sintetizar y caracterizar ZnO debido a su baja toxicidad, bajo costo relativo y amplio bandgap. Así mismo preparar materiales de ZnO dopados con Ce, con el fin de superar las limitaciones de absorción de luz visible y la alta recombinación de cargas, así como la fotocorrosión del mismo.

1.5.2. Objetivos específicos

En el marco del objetivo general de esta tesis, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar el catalizador de ZnO sin dopar y dopado con cerio por el método *sol-gel*, con el fin de obtener el catalizador más eficiente. Se propone como variable de síntesis el medio de reacción para un % atómico nominal de Ce del 5%.
- Caracterizar por diferentes técnicas fisicoquímicas los catalizadores sintetizados, para evaluar sus principales propiedades estructurales, superficiales y ópticas.
- Evaluar la eficiencia de los materiales preparados como fotocatalizadores con irradiación visible, para la degradación de carbamazepina, un antiepiléptico altamente persistente y resistente a la biodegradación.
- Identificar las propiedades de los materiales obtenidos que contribuyen a lograr una mayor eficiencia de la fotodegradación del contaminante en estudio.

CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

2.1. METODOLOGÍA

2.1.1. Síntesis del catalizador de ZnO

La síntesis del ZnO se realiza por el método *sol-gel* utilizando como precursor acetato de zinc dihidratado (SIGMA 99%), ácido oxálico dihidratado (CICARELLI Pro análisis) y etanol absoluto (SORIA Pro análisis) como solvente. La elección de este método de síntesis se basó en investigaciones reportadas por otros autores [33, 41] y se modificó tal como se describe a continuación.

- **Preparación de la solución precursora:** Se disolvieron 25 mmol (5,5 g) de acetato de zinc en 150 mL de etanol absoluto en un balón de dos bocas de 500 mL, manteniendo en agitación a 200 rpm. Se conectó un refrigerante y se colocó el balón en baño de agua a 65 °C hasta lograr la disolución total (60 minutos).
- **Formación del sol:** Se agregaron 100 mL de una solución etanólica de ácido oxálico (0,5 M) a 2,8 mL/min con agitación continua (350 rpm) y a 65 °C. El sol se mantuvo en esas condiciones durante 60 minutos.
- **Envejecimiento y secado:** Después de 180 minutos, se cortan la agitación y el calentamiento. Luego se dejó por 24 horas, después de las cuales el gel se separó por centrifugación, se lavó tres veces y se secó en un baño de arena a 85 °C por 5 horas.
- **Tratamiento térmico:** El xerogel blanco se molió y se calcinó a 500 °C durante 1 hora (velocidad de calentamiento de 5° min⁻¹).

En la Figura 4 se presentan fotografías del montaje experimental y de cada etapa de síntesis.

	
Preparación de la solución precursora	Adición de ácido oxálico
	
Envejecimiento	Centrifugado y obtención de gel



Figura 4. Esquema de secuencia de síntesis ZnO

2.1.2. Síntesis de los catalizadores de ZnO dopados con Ce

Para el ZnO dopado con Ce se realizó la síntesis de dos maneras distintas, la primera similar al procedimiento descrito para el ZnO, en medio ácido con ácido oxálico; y la segunda en medio básico utilizando hidróxido de sodio (ALDRICH Pro análisis).

En ambos casos se utilizó nitrato de cerio (III) hexahidratado (SIGMA 99%) en una cantidad que alcanzó el 5,0% atómico nominal (at%) de Ce. Se prepararon 30 ml de solución etanólica del precursor de Ce ($7,8 \times 10^{-2}$ M) se mezcló con la solución precursora de Zn bajo agitación continua antes de la formación del sol.

Para el caso de la síntesis en medio básico, se preparó una solución 2M de NaOH en etanol absoluto. Posterior a la formación del sol, se agregó lentamente por goteo un total de 27 mL de solución. Se mantuvieron las condiciones (agitación de 350 rpm y baño de agua a 65 °C). Para esta síntesis el tiempo de envejecimiento fue de 40 horas en total.

Los materiales dopados se denominaron como CeZnO_a y CeZnO_b de acuerdo con la preparación del medio, **ácido** y **básico**, respectivamente.

2.1.3. Descripción de las técnicas y equipos

Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis TGA y DTA dos herramientas esenciales en la caracterización de materiales que se emplean para investigar las propiedades térmicas de determinadas sustancias y la composición de las mismas. El TGA mide la variación del peso de una muestra en función de la temperatura, la muestra se somete a un aumento controlado de temperatura, y se registra la pérdida de peso en función de este incremento. Este método es especialmente útil para determinar la cantidad de materiales volátiles presentes en una muestra y para evaluar su estabilidad térmica [42].

El DTA, por otro lado, mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia mientras ambas se someten a un cambio de temperatura controlado. La referencia actúa como un estándar de comparación que no experimenta cambios significativos durante el experimento. El DTA permite detectar cambios endotérmicos (absorción de calor) o exotérmicos (liberación de calor) en una muestra en función de la temperatura [42]. Se utiliza para identificar transiciones de fase, cambios de cristalinidad y reacciones químicas, ya que los eventos térmicos conllevan cambios en la capacidad térmica de la muestra.

En este trabajo las mediciones se realizaron con una unidad Rigaku Evo Plus II a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de aire calentando hasta 850°C.

Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La SEM es una técnica de caracterización que utiliza un haz de electrones para producir una imagen en 3D de la superficie de una muestra. La muestra se recubre con una fina capa conductora para asegurar la conductividad y reducir la acumulación de carga eléctrica en la muestra, facilitando la interacción de los

electrones incidentes durante la observación. Con la muestra preparada correctamente, se coloca el portamuestra en la cámara del equipo, donde se somete a un haz de electrones que realizan un patrón de barrido sobre la superficie de la muestra. Los electrones que se dispersan de la muestra se recogen y se utilizan para crear una imagen en 3D de la superficie de la muestra. El resultado es una representación visual altamente detallada que permite explorar la topografía, la textura y las características microscópicas de la muestra con una alta resolución.

La TEM, por otro lado, se utiliza para analizar la estructura interna de los materiales a nivel micro y nanométrico. Esta técnica utiliza un haz de electrones altamente penetrante que atraviesa la muestra y genera una imagen de la estructura interna. Esto permite un análisis en profundidad de la morfología y la estructura a una escala mucho menor, lo que es especialmente valioso para la caracterización de nanomateriales y la investigación en nanotecnología.

La EDS se emplea en combinación con la microscopía electrónica para determinar la composición elemental de materiales a escala micro y nanométrica. El fundamento de la EDS radica en la excitación de los electrones de capa interna de los átomos de la muestra mediante el haz de electrones dirigido hacia esta. Como consecuencia de esta excitación, los electrones se desplazan a niveles de energía superior y, al regresar a su estado original, emiten rayos X característicos. La intensidad y energía de estos rayos X proporcionan información sobre los elementos presentes en la muestra y sus concentraciones.

Esta técnica, al combinarla con el análisis SEM, permite determinar la composición elemental de los fotocatalizadores, lo que resulta esencial para optimizar su rendimiento. [43].

La morfología y composición de las muestras fueron analizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 con analizador de dispersión de energía (ESEM-EDS). En cuanto al análisis TEM se llevó a cabo utilizando un microscopio FEI TALOS 1162. El mismo microscopio también se utilizó en modo de microscopía electrónica de transmisión con unidad de barrido (STEM), y las imágenes se adquirieron utilizando un detector de campo oscuro de alto ángulo

anular (HAADF). Los espectros EDS se registraron en áreas seleccionadas de las imágenes HAADF utilizando un detector Si(Li) Jeol con corrección continua de deriva.

Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman, se ha convertido en una técnica analítica fundamental en la investigación y análisis de materiales. Esta técnica se basa en la dispersión inelástica de la luz, lo que significa que, al incidir un láser de alta energía en una muestra, los fotones de la luz dispersada cambian su energía en función de las vibraciones moleculares y los enlaces químicos presentes en la muestra. Una de las características notables de la espectroscopía Raman es su capacidad para proporcionar información detallada sobre la estructura molecular y la composición de los materiales. Al medir la energía de la luz dispersada en diferentes ángulos y longitudes de onda, se pueden obtener espectros Raman que revelan picos característicos asociados con las vibraciones moleculares [44].

Los espectros Raman fueron generados con un espectrofotómetro Raman Confocal Horiba Jobin Yvon T64000, equipado con un haz láser que emite a 647 nm (láser de criptón), con una potencia de salida de 150 mW, registrando los espectros en el rango de 100 a 1600 cm^{-1} . Se midieron los espectros de las muestras sólidas, con exposición de 60 s.

Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX es una técnica esencial en la caracterización de materiales cristalinos, se basa en la interacción de los rayos X con la estructura cristalina del material, permitiendo identificar las fases cristalinas presentes, determinar la estructura y tamaño de los cristales y la tensión en la red cristalina. Esta técnica es especialmente relevante en el estudio de fotocatalizadores porque la eficiencia de estos materiales depende en gran medida de su estructura cristalina y de las fases presentes. Un fotocatalizador con una estructura cristalina bien definida y

homogénea suele mostrar una mayor eficiencia en la separación de pares electrón-hueco, lo cual es crucial para mejorar su actividad fotocatalítica [44].

Las muestras se midieron en un difractómetro Panalytical X'Pert PRO a 45 Kv y 45 mA. Los difractogramas se obtuvieron en el rango angular 10-70° (2theta) con un paso de 0,02° y un tiempo por paso de 1s. La radiación CuKalfa (1,542 Å) fue monocromatizada con monocromador de grafito. El difractómetro se encuentra equipado con una rendija de divergencia de 1° y una rendija de dispersión de 1/2°.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La FTIR es una técnica analítica que se basa en la absorción de radiación infrarroja por la muestra, lo que permite obtener información detallada sobre su composición química y estructura molecular. En el proceso de FTIR, se dirige radiación infrarroja hacia la muestra y se cuantifica la cantidad de radiación absorbida en función de la longitud de onda. Esta radiación es especialmente sensible a las vibraciones moleculares y a los enlaces químicos en la muestra, lo que la convierte en una herramienta fundamental para el análisis de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Los espectros resultantes son como huellas dactilares espectrales, que proporcionan información relevante sobre la composición y las estructuras moleculares del material. La espectroscopía FTIR es ampliamente utilizada en la identificación de grupos funcionales en moléculas. Al observar los picos característicos en el espectro, se pueden determinar la presencia de enlaces químicos específicos y grupos funcionales, lo que facilita la caracterización de muestras. Además de la identificación de grupos funcionales, la FTIR es fundamental en la detección de impurezas.

Los espectros FTIR se registraron a temperatura ambiente en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando un espectrómetro BRUKER Vertex 70. Antes del análisis, se prepararon pastillas de KBr de las muestras.

Fotoluminiscencia (PL)

La PL es una técnica fundamental para estudiar las propiedades ópticas de los materiales semiconductores. Durante la medida, se ilumina la muestra con una longitud de onda específica y se mide la cantidad de luz emitida en respuesta. Esta técnica se utiliza para determinar espectros de emisión, rendimientos de emisión, entre otras.

Se utilizó un espectrómetro Jobin-Yvon Spex Fluorolog FL3-11 equipado con una lámpara de excitación XBO de 450 W y un detector sensible Hamamatsu R928 PMT. Se tomaron espectros de emisión a λ_{exc} 325 nm de suspensiones acuosas de 0,1 g/L de cada material a temperatura ambiente.

Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

La DRS es una técnica de caracterización empleada en el análisis de propiedades ópticas de materiales sólidos y en polvo, especialmente en fotocatalizadores. Permite obtener información de las bandas de absorción y de la estructura electrónica de los materiales.

En la espectroscopia de reflectancia difusa, se recoge y analiza la radiación electromagnética reflejada por superficies opacas. Esta interacción es el resultado una combinación de los fenómenos de reflexión, refracción y difracción de la luz incidente [45].

Con esta técnica es posible detectar cambios en las propiedades ópticas debido al dopado o modificación de la superficie del catalizador y calcular el bandgap del material. Se utilizó un espectrómetro PG Instruments Modelo T90UV con accesorio de esfera integradora para medir los espectros de las muestras sólidas.

2.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN

2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

Se utilizó esta técnica para determinar la temperatura de calcinación del tratamiento térmico final de los fotocatalizadores. Se tomó como referencia el ZnO sin dopar. Las curvas de TGA y DTA del ZnO secado a 80 °C se muestran en la Figura 5.

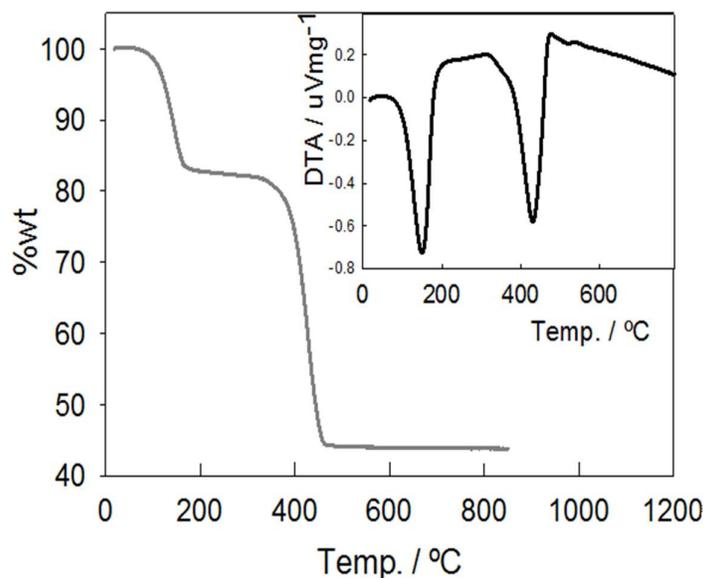


Figura 5. Curvas de TGA y DTA para el ZnO

La muestra de ZnO experimentó una pérdida inicial de peso del 18,22%, hasta los 200°C, lo cual se atribuye a la pérdida de moléculas de agua adsorbida y retenidas, y residuos orgánicos [46]. La segunda región, de 200 °C hasta 420°C, mostró una pérdida de peso del 37,84%. Lo que podría deberse principalmente a la descomposición de los componentes orgánicos de los precursores utilizados en la síntesis y de hidróxidos y carbonatos de zinc [47].

De acuerdo con estos resultados se selecciona la temperatura de 500 °C para la calcinación de todos los xerogeles obtenidos.

2.2.2. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los fotocatalizadores de ZnO, dopados con Ce y sin dopar, se presentan en la Figura 6.

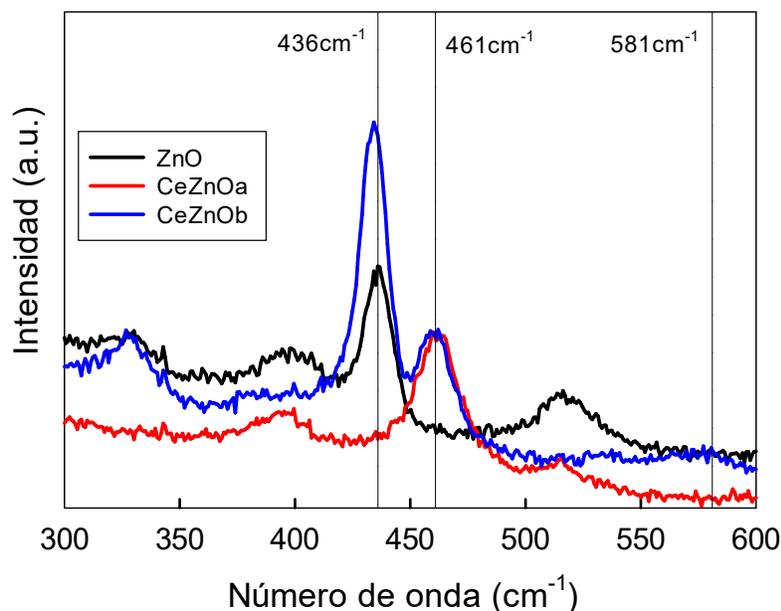


Figura 6. Espectro Raman de los catalizadores ZnO, CeZnOa y CeZnOb.

Se puede observar que el espectro correspondiente a la muestra de ZnO presenta una banda de mayor intensidad centrada en 436 cm⁻¹. Esta también aparece en el espectro de la muestra CeZnOb, aunque con una posición levemente corrida a menor frecuencia. Esta banda se asigna al modo de vibración de la fase hexagonal wurtzita del ZnO [48- 50], lo que indica que ambos sólidos son cristalinos. El corrimiento de la banda podría atribuirse a una distorsión de la red [49]. En el caso del espectro de CeZnOa, no hay evidencia de la formación de ZnO cristalino.

Por otro lado, las muestras de CeZnOa y CeZnOb exhiben una banda alrededor de 461 cm⁻¹, característica de la estructura cúbica de fluorita del CeO₂ [31]. Además, hay una banda débil adicional en la curva de CeZnOb ubicada alrededor de los 582 cm⁻¹, que se puede asignar a la formación de diferentes

defectos, como vacancias de oxígeno y/o zinc en sitios intersticiales [31]. De estos espectros se concluye que, en los materiales dopados con Ce, el metal no es incorporado en su totalidad dentro de la estructura del ZnO, apareciendo la fase segregada de CeO₂.

También se observa una banda débil alrededor de 534 cm⁻¹ que podría atribuirse a modos vibracionales asociados con defectos estructurales o impurezas en la red de ZnO. En particular, bandas en esta región pueden estar relacionadas con la presencia de vacancias de oxígeno o zinc, así como con exceso de zinc e impurezas superficiales. Estos defectos pueden ser introducidos durante el proceso de síntesis [51].

Se observa otra débil banda aproximadamente en 400 cm⁻¹ en los espectros de ZnO y CeZnOa, la cual podría estar asociada con modos vibracionales de la fase wurtzita del ZnO que son menos intensos o menos probables en la estructura cristalina [51]. También podría ser indicativa de una pequeña cantidad de otra fase o de defectos en la red cristalina. En el caso de los materiales dopados con Ce, estas bandas débiles pueden reflejar la presencia de interacciones entre el ZnO y las fases de CeO₂, que pueden inducir modos vibracionales adicionales [52].

2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 7 se presentan los gráficos correspondientes al análisis DRX del ZnO, el CeZnOa y el CeZnOb. Se confirma la presencia de ZnO con su estructura hexagonal tipo wurtzita, evidenciada por los picos en 31.7°, 34,4° y 36.2° [52] en ZnO y CeZnOb. Por otro lado, se observan picos característicos de CeO₂ en 33.1°, 47.5° y 56.3° solamente en CeZnOa, lo que sugiere la formación de una fase secundaria de óxido de cerio.

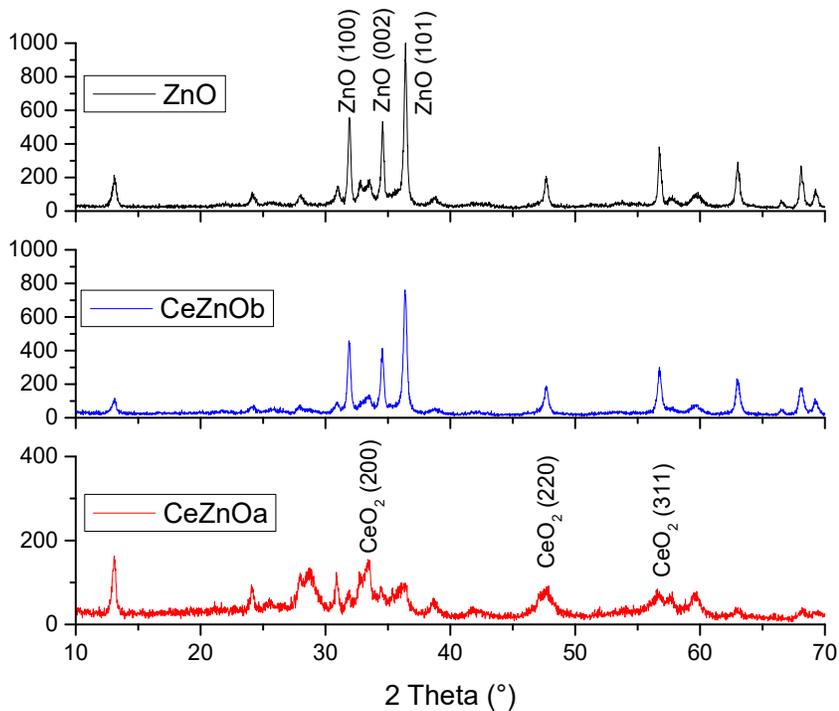


Figura 7. Gráfico de DRX de los catalizadores ZnO, CeZnOa y CeZnOb

La presencia de los picos de CeO_2 podría indicar un límite en la solubilidad del Ce en la red de ZnO, resultando en la cristalización del CeO_2 [52].

2.2.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de los sólidos obtenidos se muestran en la Figura 8.

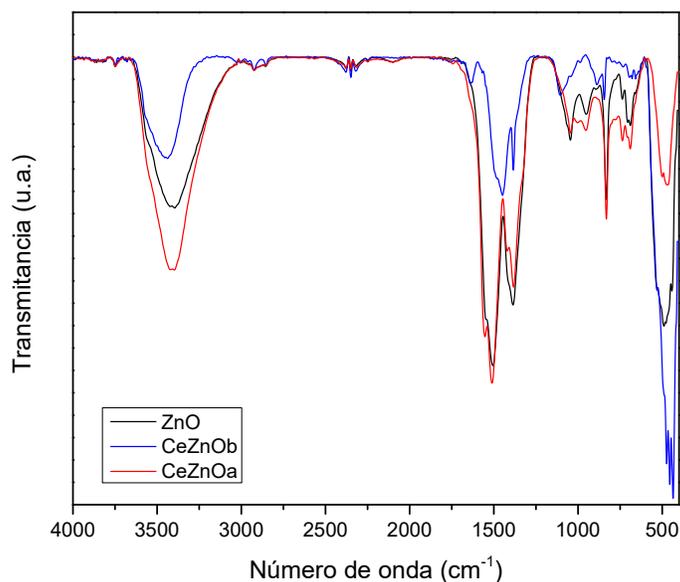


Figura 8. Espectro FTIR de los catalizadores ZnO, CeZnOa y CeZnOb

En todos los espectros se observa una banda amplia e intensa en el rango de 600 a 400 cm^{-1} . Esta banda se asigna a las contribuciones de los modos de estiramiento de Zn-O y Ce-O [53–56]. En el caso de CeZnOa y CeZnOb, esa banda de absorción se desplaza con respecto a la correspondiente al ZnO. El cambio de posición podría ser causado por una perturbación de la red Zn-O-Zn en los fotocatalizadores dopados [57].

La banda amplia que aparece alrededor de 3400 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento O-H [57], podría corresponder a H_2O fisisorbido o a grupos superficiales Zn-OH o Ce-OH [53, 54, 58].

Las bandas en 1380 y 1500/830 cm^{-1} en los tres espectros son características de las vibraciones de estiramiento simétricas de C=O y C-O y se pueden asignar a la presencia de iones de carbonato [59–61]. La correspondiente vibración de flexión de "tijera" de H-O-H ocurre cerca de 1630 cm^{-1} [62]. Esta banda se

observa claramente en los espectros de CeZnOb y se superpone con la banda de estiramiento de carbonato en los otros espectros.

2.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

En la Figura 9 se presentan imágenes SEM obtenidas al analizar la muestra de ZnO sin dopar. La misma se puede describir compuesta por partículas esféricas parcialmente aglomeradas con un tamaño promedio estimado de 110 ± 34 nm.

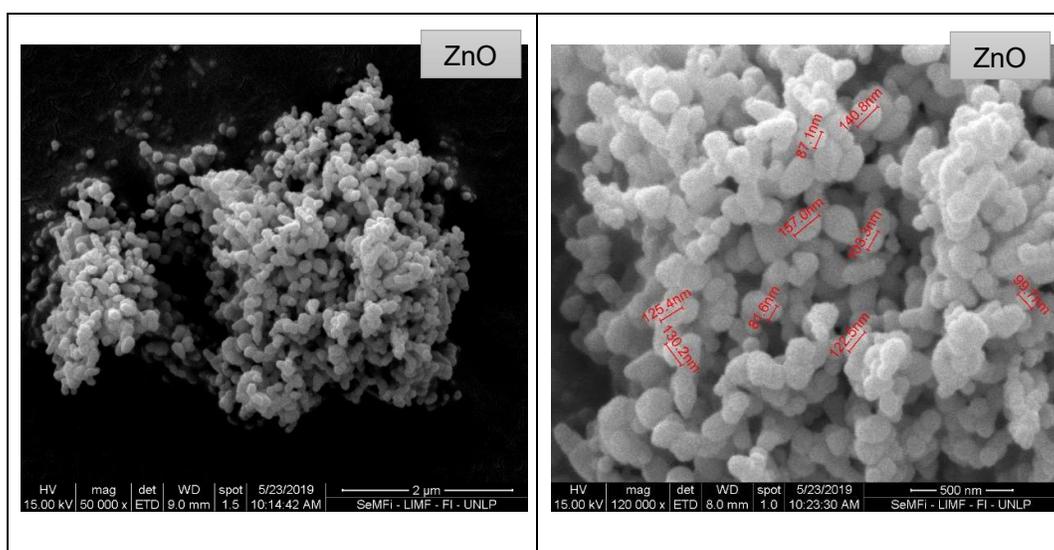


Figura 9. Imágenes SEM de la muestra de ZnO

Las imágenes obtenidas para los fotocatalizadores dopados con Ce se muestran en las Figuras 10 y 11. El tamaño de las partículas disminuye hasta 87 ± 19 nm para CeZnOa y hasta 51 ± 10 nm para CeZnOb, y la aglomeración aumenta en ambos casos respecto al ZnO.

Los análisis SEM-EDS indicaron presencia de Zn, Ce y O, con un contenido de cerio (at%) de 3,4 % para el CeZnOa y de 0,4% para el CeZnOb.

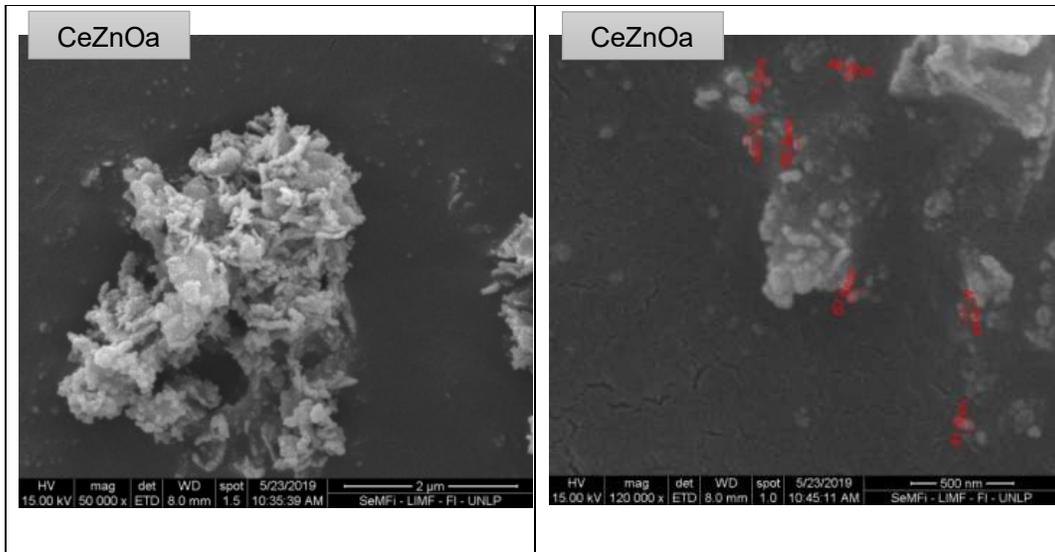


Figura 10. Imágenes SEM de la muestra de ZnO dopada con Ce en medio ácido

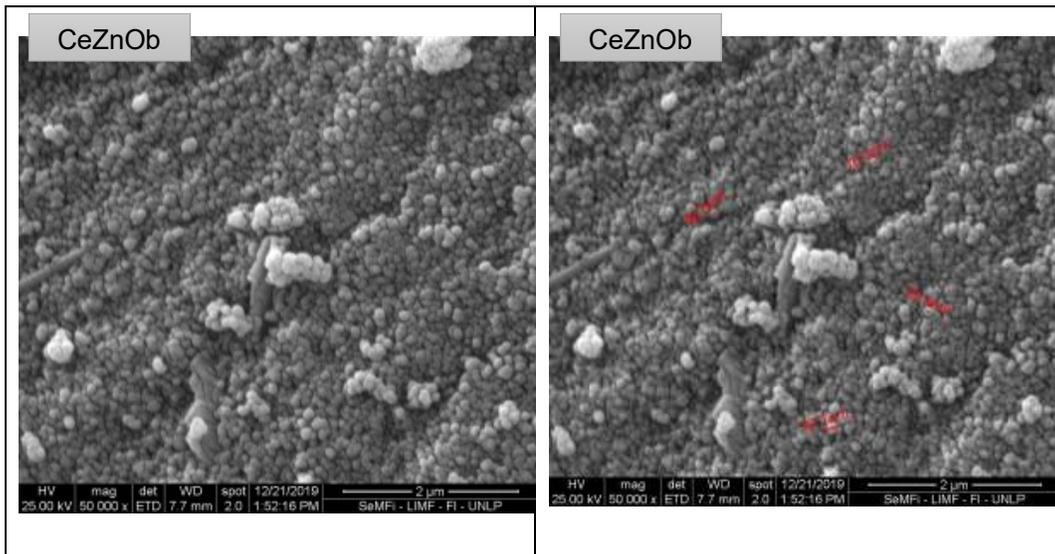


Figura 11. Imágenes SEM de la muestra de ZnO dopada con Ce en medio básico

En la Figura 12 se presentan imágenes TEM correspondientes a la muestra de ZnO, las cuales exhiben principalmente partículas poliédricas con tamaños en el rango de 100-50 nm. Los patrones de difracción indican una naturaleza esencialmente cristalina de las partículas. Por su parte en la Figura 13, complementario a esto se presenta el mapeo para el ZnO indicando la distribución de Zn, así como la de O.

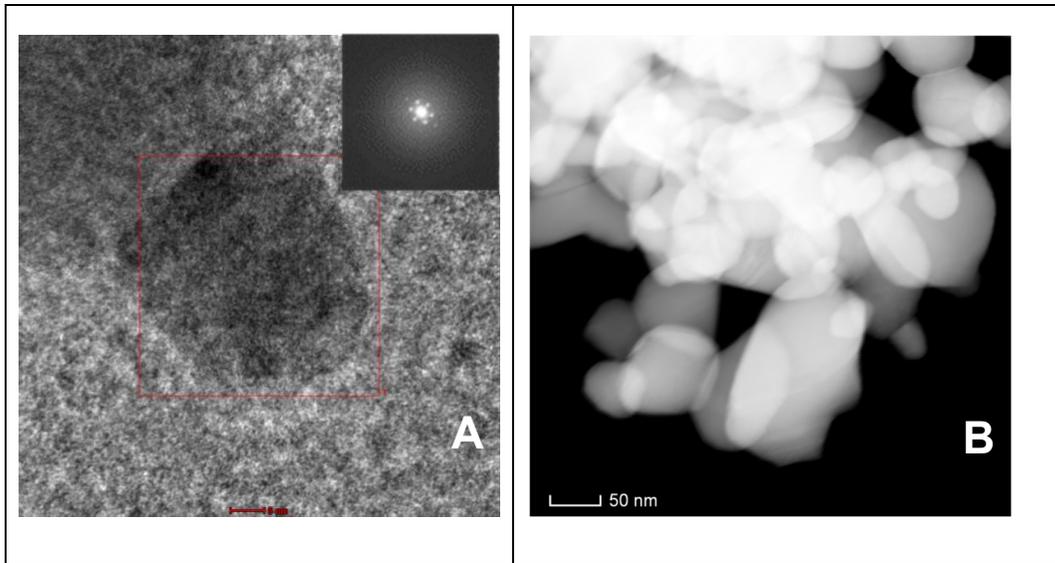


Figura 12. (A). Imagen TEM y patrón de difracción de la muestra de ZnO. (B) Imagen HAADF-STEM de la misma muestra

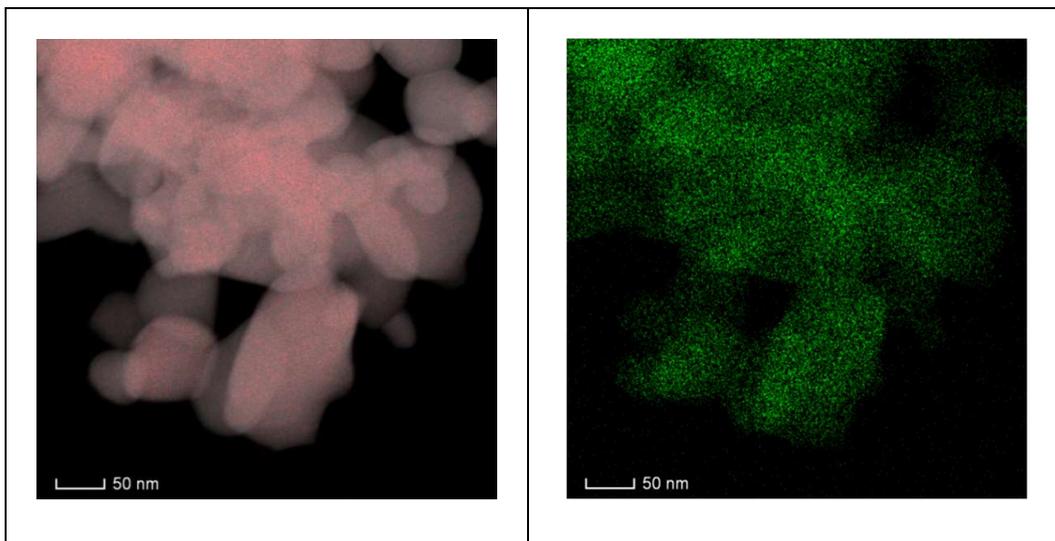


Figura 13. TEM-EDS perfiles de mapeo del ZnO presentando la distribución de Zn (rojo) y O (verde)

Por otra parte, las imágenes TEM de CeZnOa y CeZnOb muestran partículas de dos tamaños diferenciados (Figuras 14 y 15, respectivamente). En CeZnOb se observan partículas de ZnO de diámetro~ 50 nm y otras más pequeñas de tamaño 5 nm, identificadas como CeO₂. En el perfil del mapeo correspondiente (Figura 15B) aparece el cerio principalmente disperso sobre la superficie de las partículas de ZnO. Para el CeZnOa, las partículas de ZnO presentan un tamaño

≤ 50 nm y partículas más pequeñas de óxido de cerio de tamaño aproximado 5 nm que rodean al ZnO, algunas de ellas formando aglomerados (Figuras 14 B).

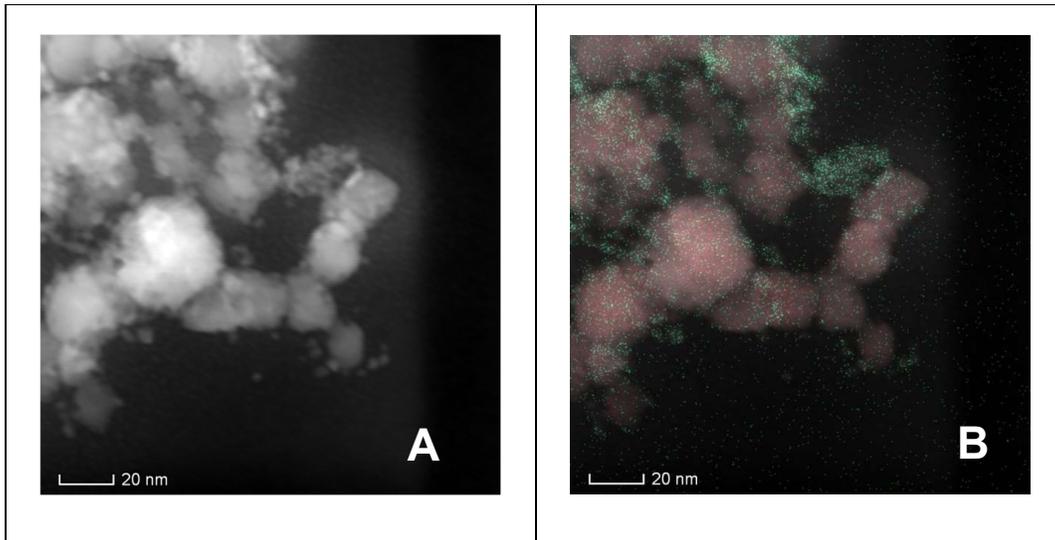


Figura 14. (A) Imagen TEM de CeZnOa. (B) Imagen HAADF-STEM de la misma muestra con perfiles de mapeo EDS que muestran la distribución de Zn (rojo) y Ce (verde)

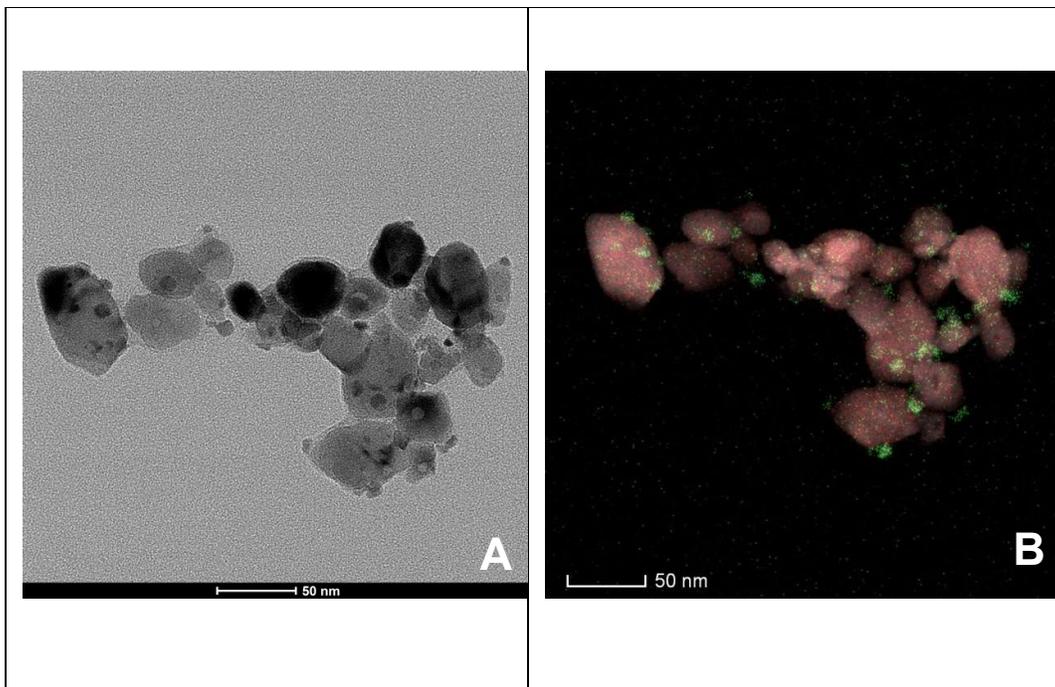


Figura 15. (A) Imagen de TEM de CeZnOb. (B) Imagen de HAADF-STEM de la misma muestra con perfiles de mapeo EDS que muestran la distribución de Zn (rojo) y Ce (verde)

El análisis EDS de las muestras dopadas en las regiones seleccionadas se muestran en las Figuras 16 y 17. En las regiones donde se presentan partículas más grandes de ZnO, el análisis elemental indica una pequeña señal correspondiente al Ce. Esto podría estar indicando la presencia de Ce dentro de las estructuras de ZnO, como se sugirió previamente en base a los resultados de Raman.

Se observó que la distribución del cerio no es uniforme en todas las regiones analizadas. La aglomeración de Ce evidenciada en CeZnOa, podría influir en las propiedades físicas y químicas de los fotocatalizadores, afectando las características ópticas.

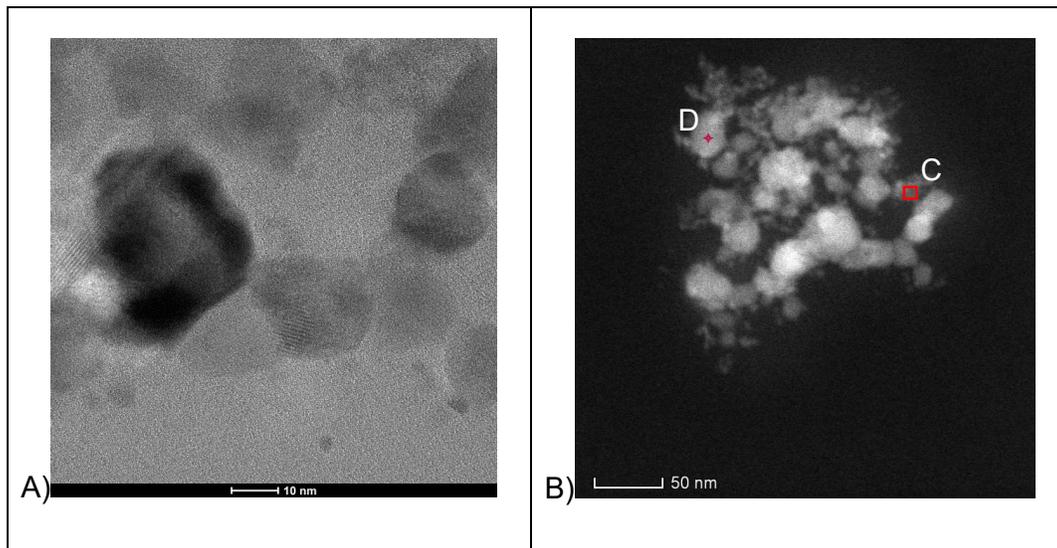


Figura 16. A) y B) Imágenes TEM de CeZnOa

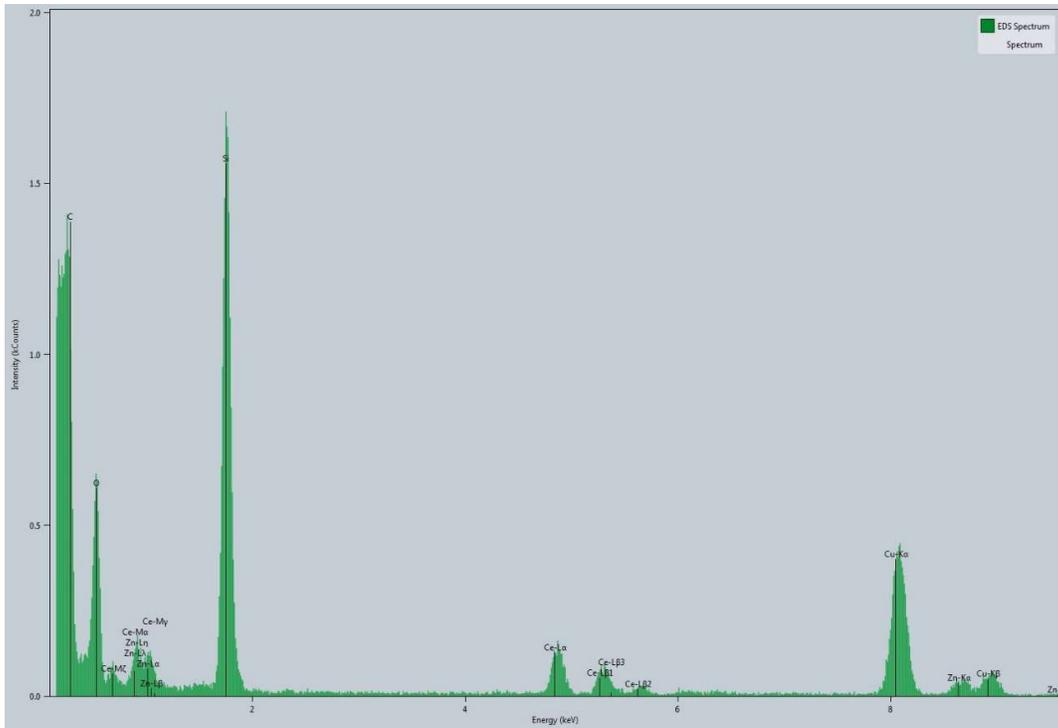


Figura 16 C. Espectro EDS de la muestra de CeZnOa seleccionada en la imagen B) en la zona C

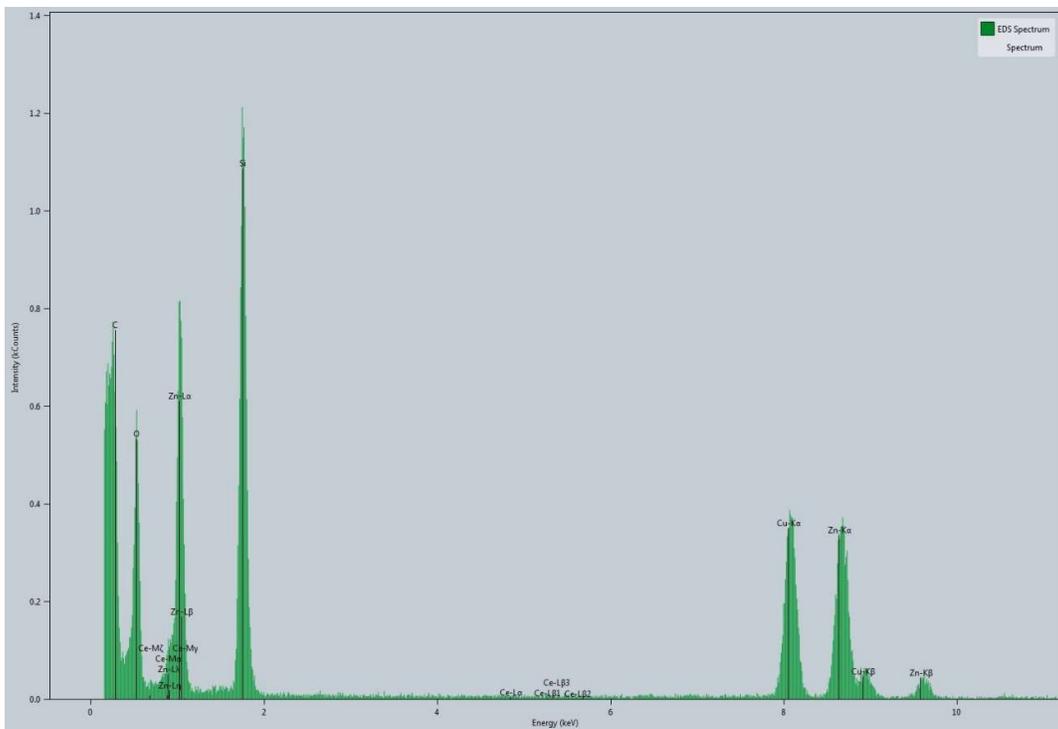


Figura 16 D. Espectro EDS de la muestra de CeZnOa seleccionada en la imagen B) en la zona D

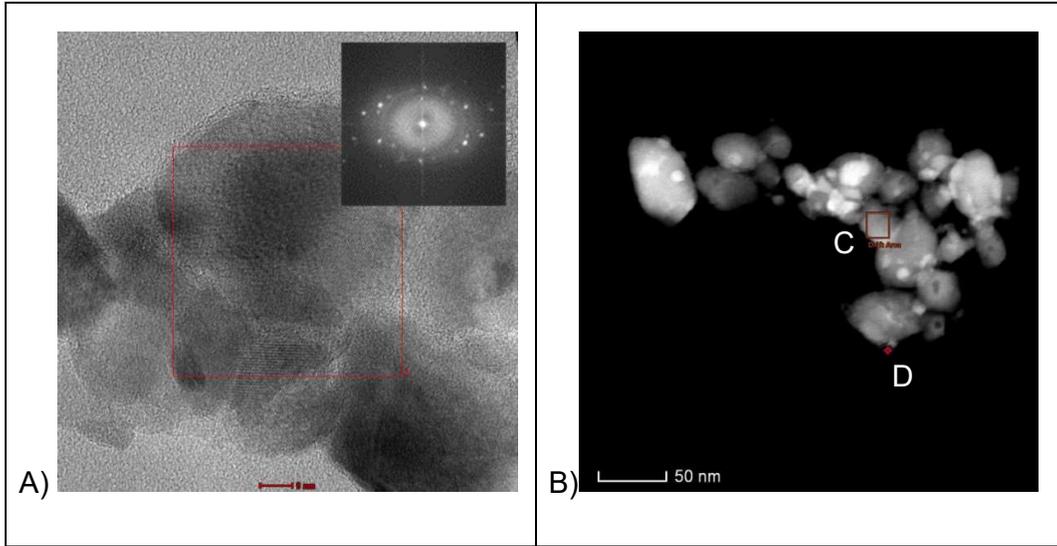


Figura 17. A) y B) Imágenes TEM de CeZnOb

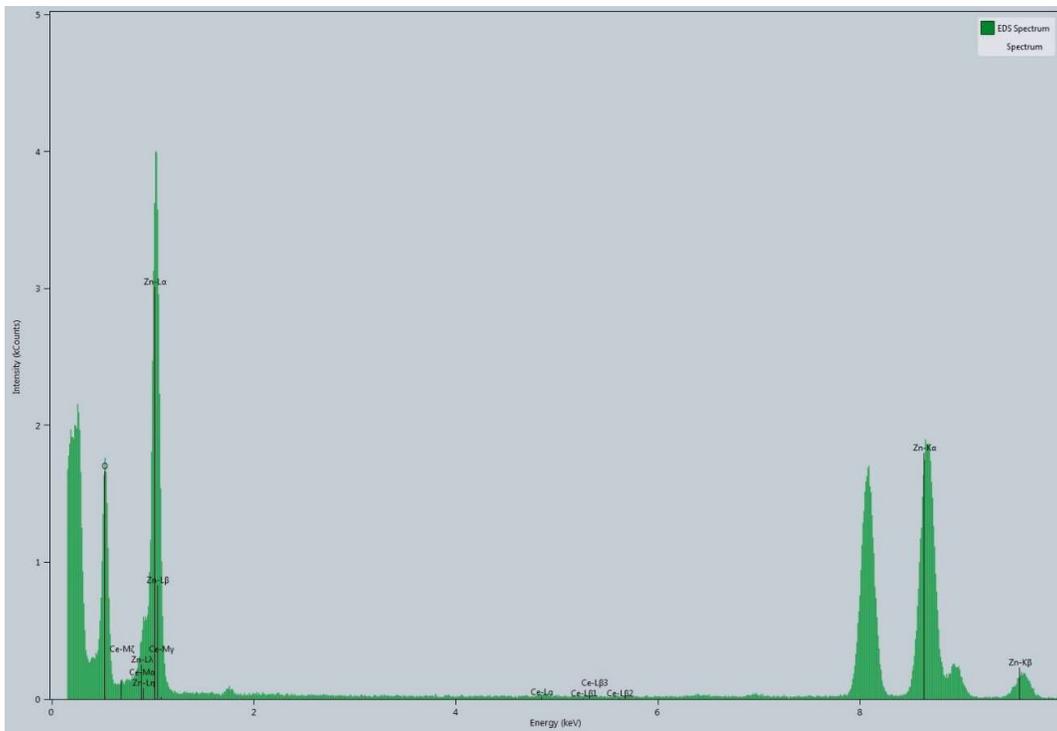


Figura 17 C. Espectro EDS de la muestra de CeZnOb seleccionada en la imagen B) en la zona C

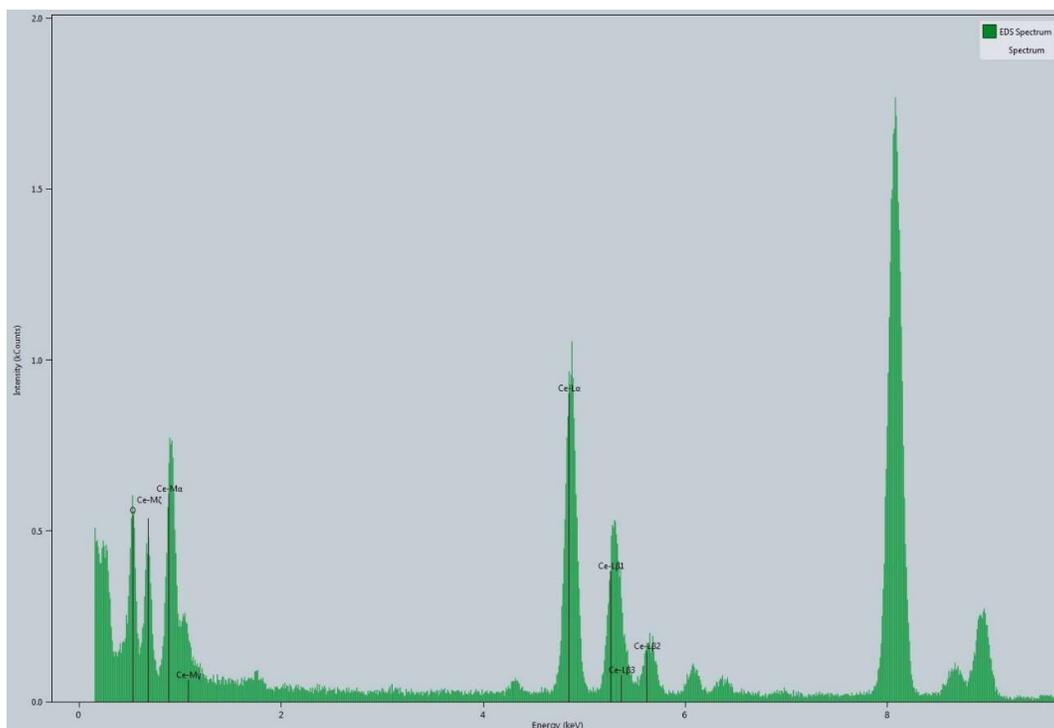


Figura 17 D. Espectro EDS de la muestra de CeZnOb seleccionada en la imagen B) en la zona D

Los análisis TEM y SEM revelaron la aparición de una segunda fase de CeO_2 , confirmando lo observado mediante Raman y DRX. Así mismo, la presencia de cerio conlleva a una disminución en el tamaño de partícula de ZnO.

2.2.6. Fotoluminiscencia (PL)

En los experimentos de PL, a una longitud de onda de excitación de 325 nm, tanto las muestras de ZnO dopadas con cerio como la sin dopar presentan señal de luminiscencia en el rango de longitud de onda de 350 a 450 nm (Figura 18). La incorporación de cerio a la matriz de ZnO introduce cambios en la intensidad de la fotoluminiscencia de ZnO en el rango indicado.

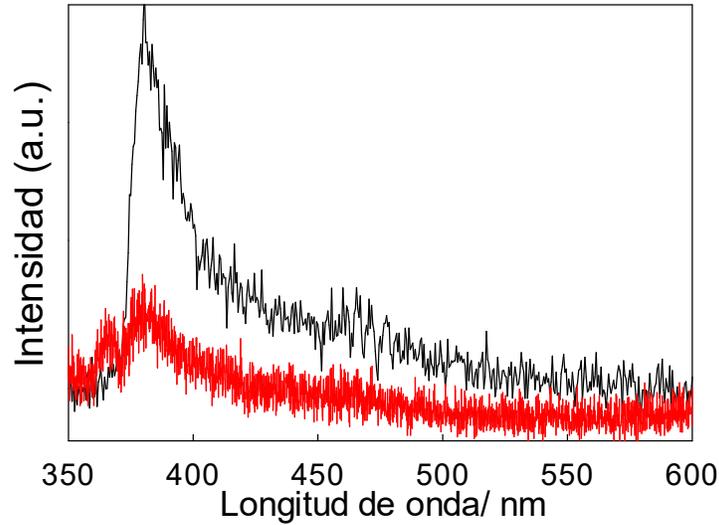


Figura 18. Fotoluminiscencia (a λ_{exc} . 325 nm) de sólidos de ZnO (línea negra) y ZnO dopado (línea roja) en suspensiones acuosas.

A una longitud de onda de excitación de 325 nm, se observa una banda centrada en 380 nm para ZnO y dos bandas a 360 nm (intensidad más baja) y 380 nm (intensidad más alta) para los materiales dopados. La intensidad de la PL disminuye a un tercio del valor de ZnO a 380 nm cuando la muestra contiene cerio. Otros autores han demostrado que las emisiones centradas en 360 y 380 nm se originan a partir de la recombinación de pares electrón-hueco generados después de la excitación de la luz UV-A [53]. Según Wang y sus colaboradores, la razón de la baja intensidad de PL en ZnO dopado con cerio podría ser atribuida a que los iones de Ce (IV) capturan los electrones fotogenerados, y se introducen nuevos defectos en la estructura [63].

2.2.7. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

En la Figura 19 se representan los valores de reflectancia porcentual R (%) obtenidos para las muestras de ZnO dopado con Ce y sin dopar en función de la longitud de onda en el rango de 250 a 800 nm, observándose una disminución de R% a partir de 400 nm (hacia el visible) para las muestras dopadas

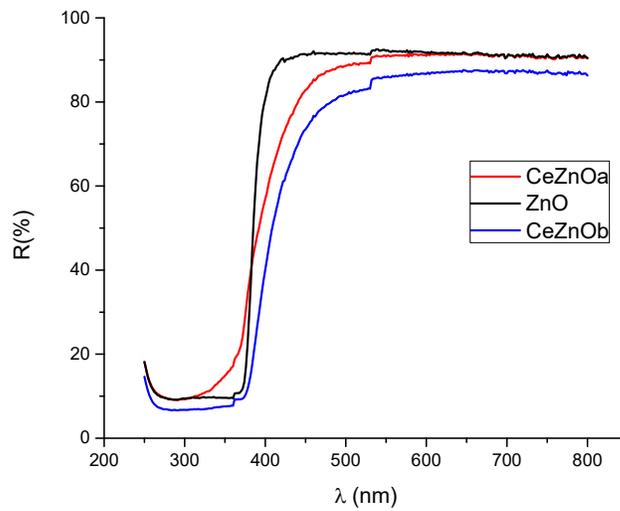


Figura 19. Espectros DRS para el ZnO (línea negra), CeZnOa (línea roja) y CeZnOb (línea azul)

A partir de los datos de la Figura 19 se calculó la energía del *band gap* (E_g) para cada fotocatalizador utilizando la función de Kubelka-Munk (FKM), definida como:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

y representando los gráficos de Tauc $(F(R) \cdot h\nu)^{1/\gamma}$ vs. E_g

$$(F(R) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g)$$

Se consideraron transiciones directas ($\gamma = 1/2$) tal como se establece en bibliografía para ZnO [64, 65]. En la Figura 20 se presentan los gráficos para la estimación del bandgap mediante Tauc y mediante ajuste lineal, para el ZnO.

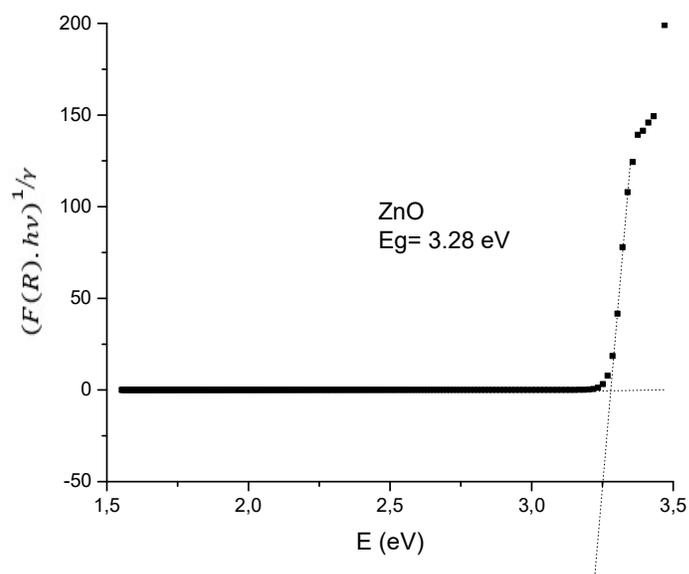


Figura 20. Estimación de E_g mediante gráfico de Tauc

En la Tabla 1 se presentan los valores de E_g obtenidos para las muestras analizadas.

Tabla 1. Valores de E_g calculados para ZnO, CeZnOa y CeZnOb

Muestra	E_g (eV)
ZnO	3,28
CeZnOa	3,37
CeZnOb	3,28

Se muestra que el valor de E_g obtenido para el ZnO puro fue de 3,28 eV, coincidiendo con los valores típicos reportados en la literatura [64]. La muestra CeZnOa, dopada con cerio, mostró un incremento en E_g a 3,37 eV, sugiriendo que la incorporación de cerio en un medio ácido permite que se modifique la

estructura electrónica del ZnO. Por otro lado, la muestra CeZnOb, presentó un valor de E_g similar al ZnO sin dopar.

2.3. CONCLUSIONES PARCIALES

El método de síntesis *sol-gel* utilizado para la obtención de los fotocatalizadores ZnO y ZnO dopados con cerio (CeZnOa y CeZnOb) ha demostrado ser una técnica efectiva para la obtención de materiales con promisorias propiedades fotocatalíticas. Por su parte, la elección del medio de síntesis tuvo un impacto significativo en las características morfológicas, ópticas y estructurales de los catalizadores

CAPÍTULO 3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

Se utilizó un reactor fotoquímico Rayonet RPR-100 (Southern New England Ultraviolet Company) con ocho lámparas de emisión visible $\lambda_{\text{máx.}} = 575 \text{ nm}$, ubicadas en pares en un arreglo cilíndrico como se indica en la Figura 21.

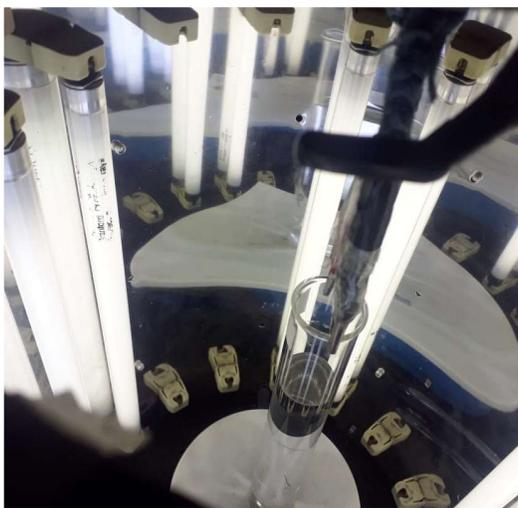


Figura 21. Equipo Rayonet RPR-100. Distribución de las lámparas en pares.

La CBZ se extrajo y purificó a partir del medicamento comercial, siguiendo un procedimiento previamente publicado en la tesis doctoral de Aparicio [66].

Se preparó una solución acuosa de 80 mL CBZ (15 ppm) en agua ultrapura con una carga de 1 g/L del catalizador. La suspensión previamente estabilizada con un baño ultrasónico, mostró un pH de 5,0. Esta se colocó en el reactor Rayonet dentro de un tubo de vidrio a 25°C, en presencia de aire y con agitación magnética continua.

La toma de muestra se realizó a diferentes tiempos (0, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos), tomando alícuotas de 1,5 - 2,0 mL con jeringa, filtrando (filtros de celulosa de 0,45 μm) y conservando en viales de vidrio en la heladera hasta el respectivo análisis.

La evolución en la concentración de CBZ con el tiempo de irradiación se determinó utilizando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El equipo utilizado, HP 1050 Ti series con detección de absorbancia, se muestra en la Figura 22. La columna empleada como fase estacionaria fue una C18 Restek Pinnacle II (tamaño de partícula 5 μm , diámetro interno 2,1 mm y longitud 250 mm) y la fase móvil, una mezcla de metanol/ H_3PO_4 (0,1%) en una proporción de 70/30 (v/v) a un flujo constante de 0,8 mL/min.



Figura 22. Equipo de HPLC

Previo a las determinaciones se realizó una curva de calibración utilizando soluciones patrón de CBZ, para poder correlacionar el área bajo la curva al tiempo de retención de 7,2 minutos de la CBZ, con la concentración.

El porcentaje de degradación de la CBZ se determinó utilizando la siguiente fórmula, donde C_0 es la concentración inicial de la CBZ antes de la irradiación ($t=0$), y C_t , la concentración luego de irradiar la mezcla de reacción un tiempo t .

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100$$

Se realizaron dos tipos de experimentos de control. El primero de fotólisis directa de la CBZ sin catalizador, y con la misma irradiación. El segundo de adsorción con cada fotocatalizador durante el mismo tiempo de los demás experimentos (3 horas) pero sin irradiación.

De acuerdo con el espectro de emisión de la fuente de excitación lámparas de 575 nm, se observa una contribución en la región UV-A (Figura 23). En el inset de esta figura, se muestra el espectro de absorción de la CBZ, donde se observa que la misma absorbe en $\lambda < 330\text{nm}$. Para estudiar solo la contribución visible de estas lámparas ($\lambda > 475\text{nm}$) en nuestros sistemas, se realizaron experimentos en presencia de filtros de vidrio coloreado de corte de 475 nm (Newport FSQ-GG475).

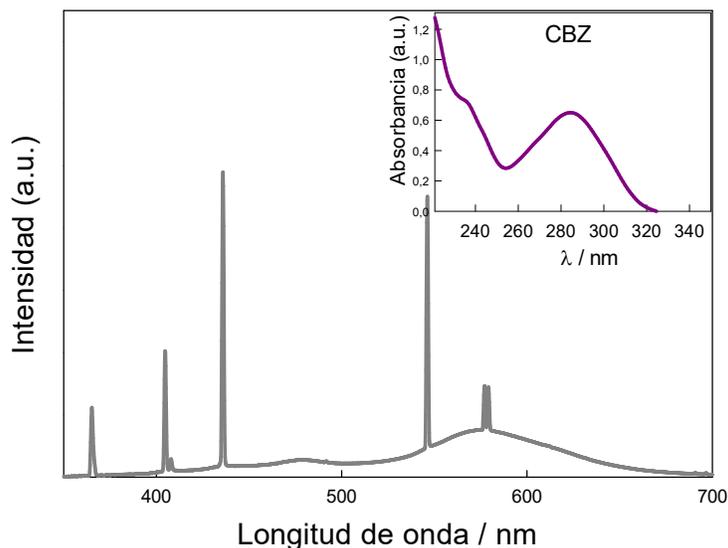


Figura 23. Espectro de irradiancia de una lámpara VIS (575 nm). Inset: espectro de absorción de la solución acuosa de carbamazepina 15 ppm.

Los filtros son cuadrados de 50 mm x 50 mm, lo que no permitía utilizar el mismo montaje en el reactor Rayonet. Con este fin fue necesario modificar el diseño experimental: se empleó solo una lámpara de 575 nm y se colocó la mezcla de

reacción en una celda de camino óptico de 1 cm bajo agitación magnética continua. Se llevaron a cabo experimentos fotocatalíticos de una hora colocando el filtro entre la fuente de irradiación y la celda como se indica en la Figura 24. Se determinó el contenido de CBZ por HPLC a tiempo cero y luego de una hora de irradiación

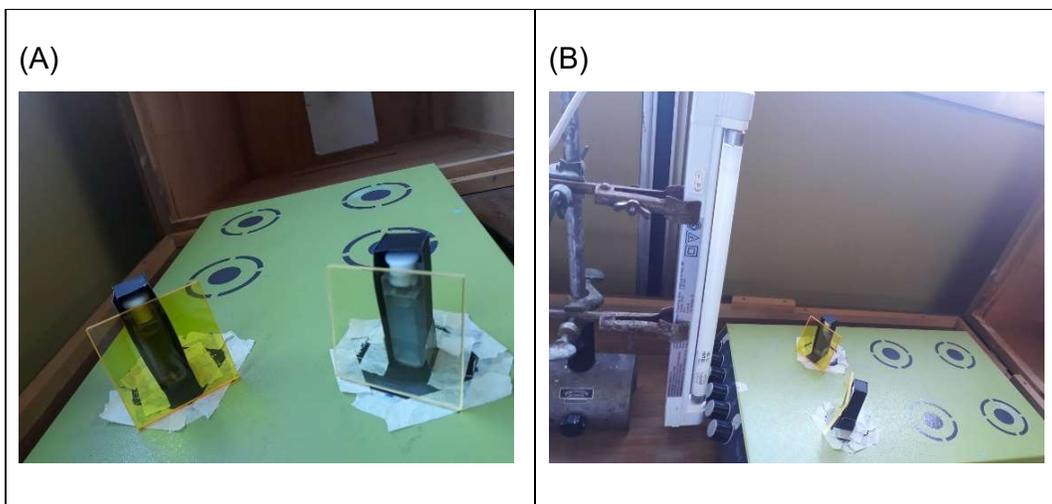


Figura 24. Configuración utilizada en el camino óptico para evaluar la degradación de CBZ con catalizadores de ZnO and CeZnOb utilizando filtro de 475 nm.

Por otro lado, para determinar el posible lixiviado de Ce y Zn de los catalizadores, se determinaron las concentraciones de iones metálicos mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) con el equipo Perkin Elmer, Nexlon 300X. En todos los experimentos, se tomaron muestras después de las 3 horas de irradiación, estas se filtraron a través de una membrana de celulosa con un tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$ (GE nitrocelulosa) y se almacenaron en la heladera hasta el análisis.

En los experimentos de estudio de fotocorrosión, en algunos casos se modificó el pH de la mezcla de reacción a 10, ajustando el pH de la suspensión utilizando soluciones de NaOH. Para este caso, se realizaron experimentos control de fotólisis directa (sin catalizador) a este pH.

El contenido de carbono orgánico total (TOC) se determinó en la mezcla de reacción para el tiempo inicial y el tiempo final (3 horas), con el fin de determinar si ocurrió mineralización. Se realizó en un analizador de carbono de alta temperatura (Shimadzu TOC 5000 A) utilizando una curva de calibración con un estándar de ácido biftalato de potasio.

3.2. RESULTADOS

En los experimentos control se siguió la evolución de la concentración del contaminante en solución acuosa con irradiación (sin catalizador) y sin irradiación (con cada catalizador). Los resultados mostraron una adsorción del contaminante y una fotólisis directa con luz visible menores al 10%, en el tiempo de duración del experimento. En la Figura 25 se muestra el resultado de la adsorción de la CBZ para la fotólisis directa con el ZnO y los porcentajes de degradación usando los tres catalizadores con irradiación visible.

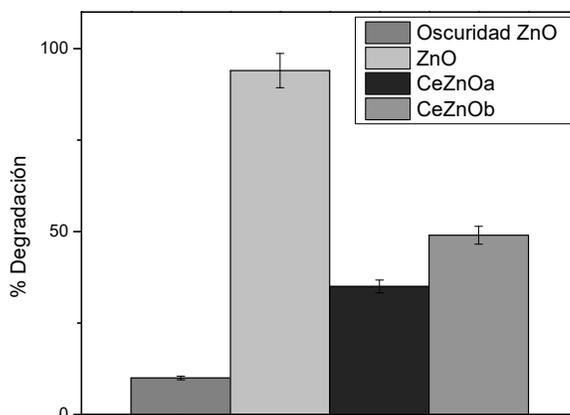


Figura 25. Porcentaje de degradación de CBZ con el catalizador preparado después de 3 horas de irradiación con lámparas de 575 nm.

La concentración de CBZ disminuyó en los experimentos fotocatalíticos con los tres catalizadores después de 3 horas de irradiación con las lámparas visible. El

porcentaje de degradación de CBZ es del 35% y 53% para CeZnOa y CeZnOb, respectivamente. Por otro lado, cuando se utiliza el catalizador ZnO, el porcentaje de degradación del contaminante es del 94%.

Entre los catalizadores dopados, el de mayor eficiencia fue el CeZnOb, por lo que se utilizó este material en las experiencias posteriores.

En los experimentos realizados en presencia de filtro con corte para $\lambda < 475\text{nm}$, se observó una disminución significativa en la degradación de CBZ cuando se utilizó el catalizador ZnO, como se puede ver en la Figura 26. En cambio, el porcentaje de degradación no tuvo una variación con el catalizador CeZnOb dentro del margen de error experimental.

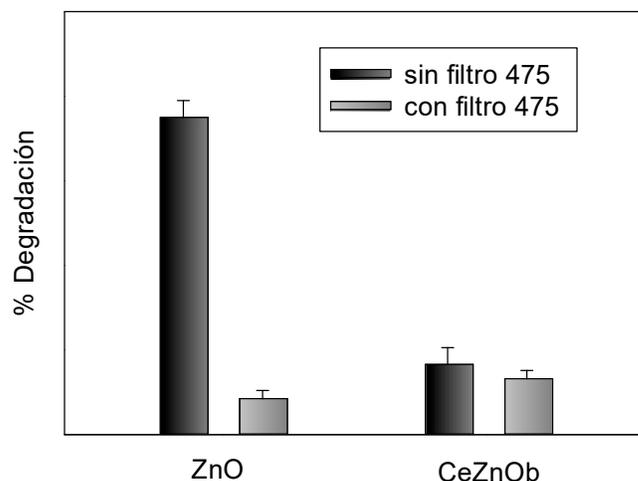


Figura 26. Porcentaje de degradación de CBZ con catalizadores de ZnO y CeZnOb utilizando filtro de 475 nm.

Comparando ambos catalizadores, se concluyó que CeZnOb tiene una mejor actividad fotocatalítica que ZnO cuando se utiliza una fuente de irradiación superior a los 475 nm. Esto sugiere que el CeZnOb sería más efectivo para degradar contaminantes en ambientes con mayor longitud de onda de luz.

Han *et al.* [67] informaron que los huecos fotogenerados residuales son capaces de atacar los enlaces Zn-O y disociar los iones Zn^{2+} . Además, encontraron que

el ZnO experimenta una disolución rápida en soluciones fuertemente ácidas (pH 3-5) y básicas (pH 12), pero observaron disoluciones más lentas a un pH de 10 [67]. Por este motivo se decidió realizar experimentos de fotocatalisis a pH 10,5 utilizando el catalizador ZnO y CeZnOb. Se realizó, además, un experimento en blanco, sin catalizador, y se encontró que no hubo degradación apreciable de CBZ en la misma condición de pH alcalino.

En la Figura 27 se muestran los valores de la concentración de CBZ a diferentes tiempos de irradiación para los experimentos descritos previamente, incluyendo aquellos en los que se modificó el pH de la solución. Se observa que no hubo una variación significativa en la degradación para el ZnO, pero si para el catalizador CeZnOb que tuvo una degradación del 76%.

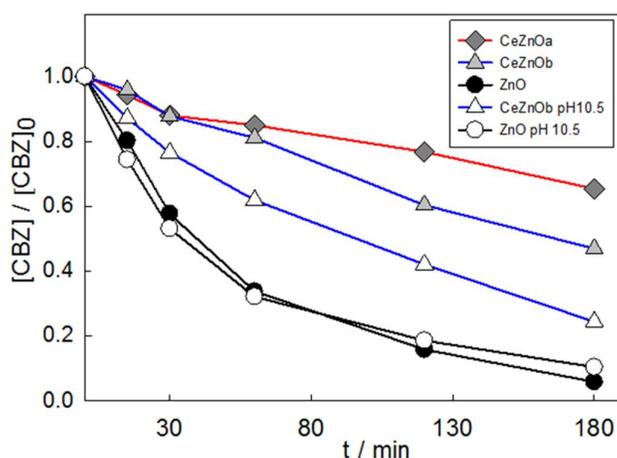


Figura 27. Evolución de la concentración de CBZ (15 ppm) con los diferentes catalizadores (1g/L) irradiando con lámparas con $\lambda_{exc.}$ máxima 575 nm.

Los resultados de ICP se observan en la Tabla 2. Se concluyó que la fotólisis con materiales dopados disminuye la fotodisolución del Zn. Además, al ajustar el pH a 10,5, la concentración de Zn en la solución disminuyó a un valor de 4,9 mg/L cuando se utilizó el catalizador CeZnOb.

Los catalizadores dopados con Ce redujeron la fotodisolución respecto al ZnO, siendo el catalizador CeZnOa el que presento una mayor diferencia. Sin

embargo, este catalizador solo mostró una degradación del contaminante del 35%, como se discutió anteriormente.

Estos resultados sugieren que tanto la fotodisolución del ZnO como el pH de la solución pueden afectar la eficiencia de la fotocatalisis en la eliminación de contaminantes del agua.

Tabla 2. Resultados de ICP para Zn y Ce en la solución acuosa después de 3 horas de irradiación.

Catalizador	Fuente de irradiación	Zn (mg/L)	Ce (µg/L)
ZnO	Oscuridad	2,8	nd
ZnO	Visible (575nm)	9,2	nd
CeZnOa	Visible (575nm)	5,7	54
CeZnOb	Visible (575nm)	7,5	5,2
CeZnOb (pH 10.5)	Visible (575nm)	4,9	3,8

nd: por debajo del límite de cuantificación

En Argentina, de acuerdo con la Resolución N° 3/1997 de la secretaría de recursos hídricos, se establece un límite de 5 mg/L de zinc para la descarga en cuerpos de agua superficiales y de 10 mg/L para la descarga en redes cloacales. En lo que respecta al cerio esta resolución, no lo incluye entre los elementos regulados.

Los resultados de carbono orgánico total (TOC) se presentan en la Tabla 3. Estos indican que no hubo mineralización significativa (dentro del error experimental) cuando se realizó la fotocatalisis de CBZ con un catalizador dopado.

Tabla 3. Resultados de TOC para los catalizadores dopados.

Catalizador	C (ppm) t inicial	C (ppm) t final (3 h)
CeZnOa	12,34	13,34
CeZnOb	13,7	12,81

Martínez *et al.* [68] propusieron una vía de degradación para CBZ utilizando fotocatalisis heterogénea (Figura 28). Los fotoproductos orgánicos detectados usando ZnO (1, 4 y 7) se debieron a la adición de radicales hidroxilo a CBZ, resultando en productos con el mismo contenido de carbono que la CBZ.

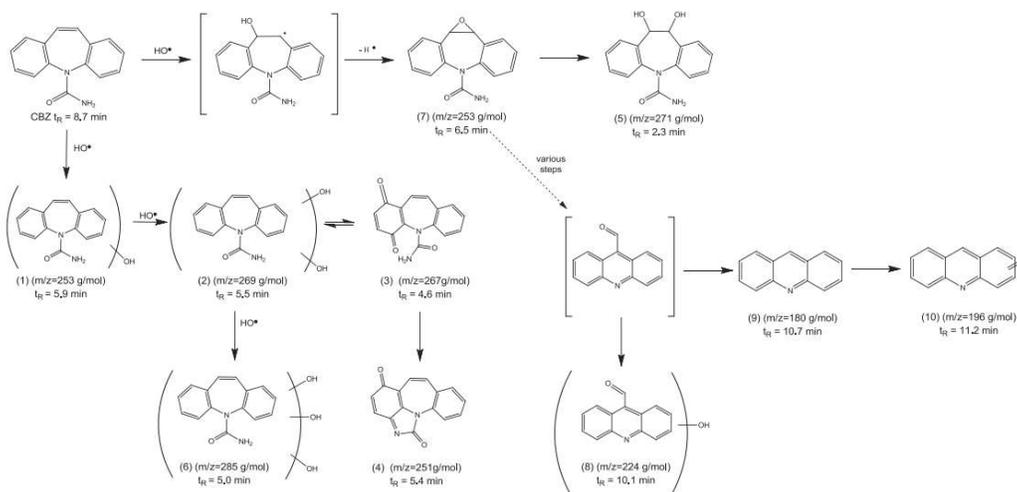


Figura 28. Mecanismo de reacción propuesto por Martínez et al. [68] para la degradación fotocatalítica de CBZ.

3.3. CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo, se evaluó la eficiencia de varios fotocatalizadores a base de ZnO en la degradación de carbamazepina. Se encontró que el ZnO sin dopar, mostró una alta eficiencia en la degradación de CBZ, logrando una reducción del contaminante de aproximadamente el 94% después de 3 horas de irradiación con lámparas de 575 nm.

Los catalizadores dopados con cerio (CeZnOa y CeZnOb) mostraron eficiencias fotocatalíticas inferiores en comparación con el ZnO sin dopar, con degradaciones del 35% y 53% respectivamente. Sin embargo, entre los catalizadores dopados, el CeZnOb mostró una mejor eficiencia.

Se identificó que la lixiviación de iones metálicos, como Zn, en soluciones acuosas, puede ser un problema en la aplicación de fotocatálisis. Esto tiene implicancias importantes en la estabilidad y reúso de los catalizadores.

La fotocatálisis a un pH básico (alrededor de 10) mejoró la degradación de CBZ, reduciendo la fotodisolución del óxido de zinc para el catalizador CeZnOb.

La fotocatálisis de CBZ con los catalizadores sintetizados no resultó en una mineralización completa del contaminante, ya que no se observó una

disminución significativa en el contenido de carbono orgánico total. Esto sugiere una vía de degradación de CBZ que implica la adición de radicales hidroxilo y reorganización intramolecular.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

4.1. CONCLUSIONES GENERALES

Se llevó a cabo la síntesis de ZnO y ZnO dopado con cerio mediante el método *sol-gel*, utilizando acetato de zinc dihidratado y nitrato de cerio hexahidratado como precursores metálicos, tanto en medio ácido como básico.

Se llevaron a cabo varias técnicas de caracterización de los fotocatalizadores ZnO y ZnO dopados con cerio para determinar sus principales propiedades. Las técnicas utilizadas, permitieron evaluar las fases cristalinas presentes, la estructura y la morfología de los materiales, así como sus propiedades ópticas.

Los espectros Raman mostraron diferencias en la estructura cristalina entre ZnO y CeZnO, indicando la presencia de CeO₂ en los materiales dopados, lo que pudo confirmarse mediante DRX. Las imágenes SEM revelaron cambios en el tamaño de partículas con la incorporación de cerio. Las medidas de PL mostraron cambios en la intensidad y longitud de onda de emisión de los fotocatalizadores dopados con cerio respecto con el ZnO no dopado, pudiendo inferir la influencia del cerio en la recombinación de portadores de carga.

Además, según el análisis de DRS, el ZnO puro presentó un bandgap (E_g) de 3,28 eV, mientras que CeZnOa mostró un incremento en E_g a 3,37 eV, sugiriendo una modificación en la estructura electrónica del ZnO debido a la incorporación de Ce en medio ácido. Por otro lado, CeZnOb mantuvo un valor de E_g similar al ZnO puro (3,28 eV), indicando que el dopado en medio básico no afecta significativamente el bandgap.

Se evaluó la eficiencia de los fotocatalizadores en la degradación de carbamazepina, utilizando un reactor Rayonet con 8 lámparas de λ_{exc} máxima en 575 nm, monitoreando la concentración de CBZ mediante HPLC. El ZnO demostró una degradación del 94%, mientras que los catalizadores dopados, CeZnOa y CeZnOb, mostraron degradaciones del 35% y 53%, respectivamente.

Los resultados de TOC se indicaron fotoproductos orgánicos sin mineralización significativa. Se puede concluir en lo que respecta al efecto del dopado de ZnO con Ce, que la reducción en el tamaño de las partículas supondría una ventaja, debido al aumento del área superficial, incrementando las oportunidades de interacción entre la superficie del catalizador y los reactivos.

Los resultados de la fotocatalisis utilizando irradiación con $\lambda > 457\text{nm}$, mostraron una mejor eficiencia en la degradación de la CBZ utilizando el catalizador dopado sintetizado en medio alcalino, respecto al sin dopar.

Comparando la degradación con ambos fotocatalizadores dopados, la menor eficiencia del material sintetizado en medio ácido podría adjudicarse a la ausencia de la fase cristalina wurzita, al mayor tamaño de partícula y porcentaje de cerio, el cual se presentó principalmente como fase segregada de CeO_2 y aglomerado sobre las partículas más grandes de ZnO, dejando a la interfase activa cubierta, impidiendo la adsorción de moléculas orgánicas.

Los materiales dopados mostraron una disminución de la fotocorrosión en medio acuoso, lo cual es de importancia en el diseño de fotocatalizador, porque además de impedir una contaminación secundaria, permite una mayor estabilidad y durabilidad del fotocatalizador.

La liberación de zinc al medio de reacción disminuyó aún más al ajustar el pH de la solución a 10, utilizando el catalizador dopado sintetizado en medio alcalino. En esta condición se logró además un aumento en el porcentaje de degradación de la CBZ, alcanzando un valor de 76%.

4.2. PROYECCIÓN Y TRABAJOS FUTUROS

Se propone evaluar la aplicabilidad de los catalizadores en una matriz real, como el río de La Plata. Esto es relevante debido a la detección de CBZ junto con otras drogas en el músculo de peces que habitan en esta cuenca [8], lo que sugiere la presencia de estos contaminantes en el ecosistema local. Por tanto, la importancia de evaluar la efectividad de estos métodos y su aplicabilidad en matrices reales. En este mismo sentido se propone también el río Suquía en Córdoba.

Para ampliar el alcance y la eficiencia de los fotocatalizadores estudiados, se recomienda realizar investigaciones enfocadas en la inmovilización de los catalizadores sobre soportes inertes, por ejemplo, minerales arcillosos tipo montmorillonita de abundancia en nuestro país. Esto podría mejorar la recuperación de los catalizadores, facilitando su reutilización en múltiples ciclos de tratamiento.

Además, se propone explorar el aprovechamiento de la luz solar como fuente de irradiación para potenciar la actividad fotocatalítica de los materiales estudiados. La utilización de energía solar no solo sería económicamente viable, sino también ambientalmente sostenible, contribuyendo así a la búsqueda de soluciones más sustentables para la degradación de contaminantes emergentes en agua.

Otra posible línea de investigación a seguir es la evaluación de estos fotocatalizadores para la degradación de otros contaminantes emergentes, tanto fármacos de gran uso como el ibuprofeno, así como para otro tipo de productos de higiene o pesticidas.

Estas propuestas permitirían reducir el impacto ambiental y los costes operativos asociados, proporcionando soluciones más sostenibles y económicamente viables para el tratamiento de aguas contaminadas. Así mismo se busca expandir el conocimiento y aplicabilidad de los fotocatalizadores de ZnO y ZnO

dopado con cerio, proponiendo alternativas para el tratamiento de aguas contaminadas y la mitigación de contaminantes emergentes.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.S. Singh, Ankur; Dehadani, Sustainable water management: burning issue, *Recent Trends Res.* Recent Trends Res. Volume 1 (2023) 91–100.
- [2] El agua, un recurso limitado y estratégico, *Cent. Argentino Ing.* 1114 (2015) 18–24.
- [3] M. Forde, R. Izurieta, Ô. Banu, M. Arellano, K. Mitchell, *Agua y salud*, 2019. https://www.researchgate.net/profile/Katherine-Vammen/publication/336778235_Calidad_de_Agua_en_las_Americas_Riesgos_y_Oportunidades_IANAS/links/5db1fa25299bf111d4c1167b/Calidad-de-Agua-en-las-Americas-Riesgos-y-Oportunidades-IANAS.pdf#page=30.
- [4] C. Peña-Guzmán, S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez, M. Rodriguez-Pinzón, Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature, *J. Environ. Manage.* 237 (2019) 408–423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>.
- [5] A. Egea Corbacho Lopera, Eliminación de contaminantes emergentes en agua residual para su posterior reutilización (removal of emerging contaminants from wastewater for its subsequent reuse), (2018). <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=183181&info=resumen&id idioma=SPA%0Ahttps://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=183181>.
- [6] M. Kumar, S. Sridharan, A.D. Sawarkar, A. Shakeel, P. Anero, G. Mannina, P. Sharma, A. Pandey, Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs): A comprehensive review, *Sci. Total Environ.* 859 (2023) 160031. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160031>.
- [7] N. Delgado, A. Capparelli, A. Navarro, D. Marino, Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium, *J. Environ. Manage.* 236

(2019) 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.116>.

- [8] Rojo, M. G., Cristos, D., & Carriquiriborde, P. (2023). Bioconcentration of carbamazepine, enalapril, and sildenafil in neotropical fish species. *Frontiers in Toxicology*, 5, 1247453.
- [9] J.C. Carrizo, S. Vo Duy, G. Munoz, G. Marconi, M.V. Amé, S. Sauvé, Suspect screening of pharmaceuticals, illicit drugs, pesticides, and other emerging contaminants in Argentinean *Piaractus mesopotamicus*, a fish species used for local consumption and export, *Chemosphere*. 309 (2022) 136769. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136769>.
- [10] Marino, D. J. G., Carriquiriborde, P., Ronco, A. E., & Elorriaga, Y. (2013, April). Contaminantes emergentes: productos farmacéuticos en el medio ambiente. In VII Congreso de Medio Ambiente.
- [11] M. Rojo, D. Álvarez-Muñoz, A. Dománico, R. Foti, S. Rodríguez-Mozaz, D. Barceló, P. Carriquiriborde, Human pharmaceuticals in three major fish species from the Uruguay River (South America) with different feeding habits, *Environ. Pollut.* 252 (2019) 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.099>.
- [12] Concha Tello, L. C., & Hernández Aguilar, S. C. (2023). Evaluación del sinergismo entre especies bacterianas y fúngicas, con capacidades metabólicas específicas en el consumo del contaminante emergente carbamazepina (Bachelor's thesis)
- [13] L. Jiang, Y. Li, Y. Chen, B. Yao, X. Chen, Y. Yu, J. Yang, Y. Zhou, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment: Biototoxicity, determination and electrochemical treatment, *J. Clean. Prod.* 388 (2023) 135923. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135923>.
- [14] M.K. Ravichandran, S. Yoganathan, L. Philip, Removal and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in a decentralized greywater treatment system serving an Indian rural

- community, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106832. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106832>.
- [15] R. Meribout, Y. Zuo, A.A. Khodja, A. Píram, S. Lebarillier, J. Cheng, C. Wang, P. Wong-Wah-Chung, Photocatalytic degradation of antiepileptic drug carbamazepine with bismuth oxychlorides (BiOCl and BiOCl/AgCl composite) in water: Efficiency evaluation and elucidation degradation pathways, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 328 (2016) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.024>.
- [16] Wilkinson, J. L., Boxall, A. B., Kolpin, D. W., Leung, K. M., Lai, R. W., Galbán-Malagón, C., ... & Teta, C. (2022). Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(8), e2113947119.
- [17] A.O. Oluwole, E.O. Omotola, O.S. Olatunji, Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation, *BMC Chem.* 14 (2020) 62. <https://doi.org/10.1186/s13065-020-00714-1>.
- [18] N.R. Mirza, R. Huang, E. Du, M. Peng, Z. Pan, H. Ding, G. Shan, L. Ling, Z. Xie, A review of the textile wastewater treatment technologies with special focus on advanced oxidation processes (AOPs), membrane separation and integrated AOP-membrane processes, *Desalin. WATER Treat.* 206 (2020) 83–107. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26363>.
- [19] J. Scaria, P.V. Nidheesh, Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 36 (2022) 100830. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100830>.
- [20] N. De la Cruz, Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante procesos de oxidación avanzados, Universidad de Barcelona, 2013.

- [21] R. Andreozzi, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today.* 53 (1999) 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).
- [22] K. Paździor, L. Bilińska, S. Ledakowicz, A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 376 (2019) 120597. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>.
- [23] R.P. Souza, E. Ambrosio, M.T.F. Souza, T.K.F.S. Freitas, A.M. Ferrari-Lima, J.C. Garcia, Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 12691–12699. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8408-8>.
- [24] M. Borges, D. García, T. Hernández, J. Ruiz-Morales, P. Esparza, Supported Photocatalyst for Removal of Emerging Contaminants from Wastewater in a Continuous Packed-Bed Photoreactor Configuration, *Catalysts.* 5 (2015) 77–87. <https://doi.org/10.3390/catal5010077>.
- [25] Kisch, H. (2013). Semiconductor photocatalysis—mechanistic and synthetic aspects. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(3), 812-847.
- [26] Rossi, L., Villabrille, P. I., Marino, D. J., Rosso, J. A., & Caregnato, P. (2023). Degradation of carbamazepine in surface water: performance of Pd-modified TiO₂ and Ce-modified ZnO as photocatalysts. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(54), 116078-116090.
- [27] R. Saffari, Z. Shariatinia, M. Jourshabani, Synthesis and photocatalytic degradation activities of phosphorus containing ZnO microparticles under visible light irradiation for water treatment applications, *Environ. Pollut.* 259 (2020) 113902. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113902>.
- [28] Z. Mirzaeifard, Z. Shariatinia, M. Jourshabani, S.M. Rezaei Darvishi, ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging

Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 15894–15911. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03192>.

- [29] Y.-H. Chiu, T.-H. Lai, M.-Y. Kuo, P.-Y. Hsieh, Y.-J. Hsu, Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Challenges and opportunities, *APL Mater.* 7 (2019) 080901. <https://doi.org/10.1063/1.5109785>.
- [30] Y.-H. Chiu, T.-F. Chang, C.-Y. Chen, M. Sone, Y.-J. Hsu, Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts, *Catalysts.* 9 (2019) 430. <https://doi.org/10.3390/catal9050430>.
- [31] O. Bechambi, A. Touati, S. Sayadi, W. Najjar, Effect of cerium doping on the textural, structural and optical properties of zinc oxide: Role of cerium and hydrogen peroxide to enhance the photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39 (2015) 807–816. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.052>.
- [32] S. Goktas, A. Goktas, A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review, *J. Alloys Compd.* 863 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>.
- [33] B. Manikandan, T. Endo, S. Kaneko, K.R. Murali, R. John, Properties of sol gel synthesized ZnO nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 9474–9485. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8981-8>.
- [34] A.F. Abdulrahman, S.M. Ahmed, S.M. Hamad, M.A. Almessiere, N.M. Ahmed, S.M. Sajadi, Effect of different pH values on growth solutions for the ZnO nanostructures, *Chinese J. Phys.* 71 (2021) 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.02.013>.
- [35] Trognon, J., Albasi, C., & Choubert, J. M. (2023). A critical review on the pathways of carbamazepine transformation products in oxidative wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*,

169040.

- [36] A. Khalid, P. Ahmad, A. Khan, S. Muhammad, M.U. Khandaker, M.M. Alam, M. Asim, I.U. Din, R.G. Chaudhary, D. Kumar, R. Sharma, M.R.I. Faruque, T. Bin Emran, Effect of Cu Doping on ZnO Nanoparticles as a Photocatalyst for the Removal of Organic Wastewater, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2022 (2022). <https://doi.org/10.1155/2022/9459886>.
- [37] He, J., Zhang, Y., Guo, Y., Rhodes, G., Yeom, J., Li, H., & Zhang, W. (2019). Photocatalytic degradation of cephalexin by ZnO nanowires under simulated sunlight: Kinetics, influencing factors, and mechanisms. *Environment international*, 132, 105105.
- [38] S.A. Shewale, V.A. Kalantre, G.S. Gokavi, Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanospheres with sodium alginate as template and its photocatalytic application for degradation of diclofenac and chloramphenicol, *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* 56A (2017) 949–954.
- [39] A. Majumder, A.K. Gupta, M. Sillanpää, Insights into kinetics of photocatalytic degradation of neurotoxic carbamazepine using magnetically separable mesoporous Fe₃O₄ modified Al-doped ZnO: Delineating the degradation pathway, toxicity analysis and application in real hospital wastewater, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 648 (2022) 129250. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129250>.
- [40] D. Fabbri, M.J. López-Muñoz, A. Daniele, C. Medana, P. Calza, Photocatalytic abatement of emerging pollutants in pure water and wastewater effluent by TiO₂ and Ce-ZnO: Degradation kinetics and assessment of transformation products, *Photochem. Photobiol. Sci.* 18 (2019) 845–852. <https://doi.org/10.1039/c8pp00311d>.
- [41] C. Hariharan, Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited, *Appl. Catal. A Gen.* 304 (2006) 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.020>.
- [42] Gaisford, S., Kett, V., & Haines, P. (Eds.). (2019). *Principles of thermal*

analysis and calorimetry. Royal society of chemistry.

- [43] Koenigsmann, C., Dette, C., Lin, S., Takanabe, K., & Rodionov, V. (2018). "Electron Microscopy as a Multifaceted Tool for Assessing Photoactive Materials in Photocatalysis." *ACS Catalysis*, 8(5), 3889-3917.
- [44] Zhang, L., Ran, J., Qiao, S. Z., & Jaroniec, M. (2019). Characterization of semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 48(20), 5184-5206.
- [45] Mirabella, F. M. (Ed.). (1998). *Modern techniques in applied molecular spectroscopy* (Vol. 14). John Wiley & Sons. Capítulo 5. Jonathan P. Blitzm.
- [46] Lin, C. C., & Li, Y. Y. (2009). Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1), 334-337.
- [47] Anžlovar, A., Marinšek, M., Orel, Z. C., & Žigon, M. (2015). Basic zinc carbonate as a precursor in the solvothermal synthesis of nano-zinc oxide. *Materials & Design*, 86, 347-353.
- [48] N. Fifere, A. Airinei, D. Timpu, A. Rotaru, L. Sacarescu, L. Ursu, New insights into structural and magnetic properties of Ce doped ZnO nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 757 (2018) 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.031>.
- [49] M. Rodríguez-Peña, G. Flores-Carrasco, A. Urbieto, M.E. Rabanal, P. Fernández, Growth and characterisation of ZnO micro/nanostructures doped with cerium for photocatalytic degradation applications, *J. Alloys Compd.* 820 (2020) 153146. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153146>.
- [50] J. Yang, M. Gao, L. Yang, Y. Zhang, J. Lang, D. Wang, Y. Wang, H. Liu, H. Fan, Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2646–2650. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.001>.
- [51] Abdelouhab, Z. A., Djouadi, D., Chelouche, A., Hammiche, L., & Touam, T.

- (2020). Structural and morphological characterizations of pure and Ce-doped ZnO nanorods hydrothermally synthesized with different caustic bases. *Materials Science-Poland*, 38(2), 228-235.
- [52] Al-Bataineh, Q. M., Telfah, M., Ahmad, A. A., Alsaad, A. M., Qattan, I. A., Baaziz, H., ... & Telfah, A. (2020, November). Synthesis, crystallography, microstructure, crystal defects, optical and optoelectronic properties of ZnO: CeO₂ mixed oxide thin films. In *Photonics* (Vol. 7, No. 4, p. 112). MDPI.
- [53] O. Paredes, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, 2013. <https://www.fcfm.buap.mx/assets/docs/docencia/tesis/matematicas/OctavioParedesPerez.pdf>.
- [54] L. Hammiche, O. Slimi, D. Djouadi, A. Chelouche, T. Touam, Effect of supercritical organic solvent on structural and optical properties of cerium doped zinc oxide aerogel nanoparticles, *Optik (Stuttg)*. 145 (2017) 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.08.029>.
- [55] N. Sisubalan, V.S. Ramkumar, A. Pugazhendhi, C. Karthikeyan, K. Indira, K. Gopinath, A.S.H. Hameed, M.H.G. Basha, ROS-mediated cytotoxic activity of ZnO and CeO₂ nanoparticles synthesized using the *Rubia cordifolia* L. leaf extract on MG-63 human osteosarcoma cell lines, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 10482–10492. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0003-5>.
- [56] R. Bomila, S. Srinivasan, A. Venkatesan, B. Bharath, K. Perinbam, Structural, optical and antibacterial activity studies of Ce-doped ZnO nanoparticles prepared by wet-chemical method, *Mater. Res. Innov.* (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1324379>.
- [57] V. Guckan, V. Altunal, A. Ozdemir, V. Tsiumra, Y. Zhydachevskyy, Z. Yegingil, Calcination effects on europium doped zinc oxide as a luminescent material synthesized via sol-gel and precipitation methods, *J.*

Alloys Compd. 823 (2020) 153878.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153878>.

- [58] M. Faisal, A.A. Ismail, A.A. Ibrahim, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.004>.
- [59] T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, M.-A. Einarsrud, Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO₂-Based Powders, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5489–5494. <https://doi.org/10.1021/cm048583p>.
- [60] D.M. Fernandes, R. Silva, A.A.W. Hechenleitner, E. Radovanovic, M.A.C. Melo, E.A.G. Pineda, Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.11.038>.
- [61] H. Zhou, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, B.K. Meyer, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)₂ core-shell structure, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 210–212. <https://doi.org/10.1063/1.1432763>.
- [62] L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy, E. Arumugam, V. Murugesan, Synthesis and characterization of Zr⁴⁺, La³⁺ and Ce³⁺ doped mesoporous TiO₂: Evaluation of their photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1183–1192. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.124>.
- [63] Wang, L., Ji, Z., Lin, J., & Li, P. (2017). Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 401-408.
- [64] Sangiorgi, N., Aversa, L., Tatti, R., Verucchi, R., & Sanson, A. (2017). Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials*, 64, 18-25.

- [65] Kamarulzaman, N., Kasim, M. F., & Rusdi, R. (2015). Band gap narrowing and widening of ZnO nanostructures and doped materials. *Nanoscale research letters*, 10, 1-12.
- [66] F. Aparicio, *Obtaining Magnetic Nanoparticles as low-cost photocatalysts for water treatments*, Universidad de La Plata, 2019.
- [67] Han, J., Qiu, W., & Gao, W. (2010). Potential dissolution and photo-dissolution of ZnO thin films. *Journal of hazardous materials*, 178(1-3), 115-122.
- [68] C. Martínez, M. Canle L., M.I. Fernández, J.A. Santaballa, J. Faria, Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.039>.