



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“MONTAJE DE UNA ESTACIÓN DE
FOTOCATÁLISIS Y SÍNTESIS DE ZNO
SOPORTADO SOBRE ANILLOS RASCHIG PARA
LA DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA
JESÚS HERRERA MORA**

**DIRECTORA DE TESIS
DRA. MARÍA DE LOURDES RUIZ PERALTA**

**CODIRECTOR DE TESIS
DR. JOSÉ HUMBERTO CAMACHO GARCÍA**

FEBRERO 2024



Autorización de Impresión de Tesis

Ingeniería Química (X)

Ingeniería Ambiental ()

Ingeniería en Alimentos ()

Ingeniería en Materiales ()

Matrícula: 2018424 39

Al C. Sustentante Jesús Herrera Mora

De acuerdo a la presentación y revisión de la tesis:

Montaje de una estación de fotocatalisis y síntesis de ZnO soportados sobre anillos rashing para la degradación de ibuprofeno

se aprueba la impresión y empastado de la misma.

Jurado de examen profesional:

		Firma
Presidente:	<u>Dr. Ernesto Cruz Añel</u>	<u>[Firma]</u>
Secretario:	<u>Dr. Efraim Rubio Rojas</u>	<u>[Firma]</u>
Vocal:	<u>Dra. Ma. De Lourdes Ruiz P.</u>	<u>[Firma]</u>

Fecha de examen: 21 de febrero 2024

H. Puebla de Zaragoza a 13 de febrero de 2024.



BUAP

Oficio No. FIQ/AC/203/2023
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. JESÚS HERRERA MORA
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

“Montaje de una estación de fotocatalisis y síntesis de ZnO soportado sobre anillos Raschig para la degradación de ibuprofeno”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Tesis: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta.
Co-Director de Tesis: Dr. J. Humberto Camacho García

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **UNICAMENTE POR UN AÑO**.

Atentamente
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., a 29 de Septiembre de 2023

Dra. Valeria Jordana González Coronel
Secretaria Académica

C.c.p. Directora de Tesis: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta.
C.c.p. Co-Director de Tesis: Dr. J. Humberto Camacho García
C.c.p. Archivo.

Agradecimientos

A mis padres, Hermelinda Cecilia Mora Bonilla y Ángel Herrera Ariza, por siempre brindarme su apoyo incondicional, por todo el amor y todo el esfuerzo que han puesto en brindarme todas las oportunidades necesarias para que me pueda desarrollar como persona y como profesionalista, los amo y siempre estaré agradecido.

A mis hermanos, Ángel Rafael Herrera Mora y Sandra Angélica Herrera Mora, por brindarme su apoyo y su cariño siempre, los admiro como personas y como profesionalistas.

A la Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta y al Dr. J. Humberto Camacho García, por brindarme la oportunidad de desarrollar este proyecto bajo su tutela, abrirme las puertas de su laboratorio y depositar su confianza en mí.

A la Dra. Mayra Ruiz Reyes, por despertar mi interés por la investigación al permitirme realizar mi servicio social con usted.

Al Dr. Efraín Rubio Rosas y al Dr. Ernesto Chigo Anota, por tomarse el tiempo para la revisión de este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios.

A mis amigos, por estar conmigo en diferentes etapas de mi vida, los aprecio a todos y siempre estarán en mi mente los momentos que compartimos.

Soy lo que soy gracias a todos ustedes.

Contenido

Introducción.....	11
Capítulo I: Antecedentes	13
1.1 Efluentes internacionales	14
1.2 Efluentes nacionales.....	15
1.3 Ibuprofeno.....	17
1.4 Procesos de oxidación avanzada	18
1.5 Fotocatálisis	18
1.6 Materiales semiconductores.....	20
1.7 Materiales nanoestructurados.....	21
1.8 Método químico asistido por microondas	24
1.9 ZnO	26
1.10 Torres empacadas.....	27
Capítulo II: Metodología.....	29
2.1 Dimensionamiento del sistema	30
2.2 Servicios auxiliares, trampa de gases y toma de alícuota.....	31
2.3 Sistema de sujeción y monitoreo	33
2.4 Montado de la estación	33
2.5 Reactivos utilizados	35
2.6 Corte y limpieza de anillos Raschig.....	35
2.7 Síntesis e impregnación del ZnO.....	36
2.8 Masa promedio	37
2.9 Pruebas de impregnación.....	38
2.10 Caracterizaciones	38
2.10.1 Difracción de rayos X.....	39
2.10.2 Microscopia electrónica de barrido.....	40
2.10.3 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva	42
2.10.4 Espectroscopía Raman.....	43
2.10.5 Espectroscopía de reflectancia difusa	45
2.10.6 Espectroscopía UV-Vis	47
2.11 Curva de calibración.....	48
2.12 Experimento de fotolisis.....	48
2.13 Experimento de fotocatálisis.....	49

Capítulo III: Resultados y discusión.....	50
3.1 Difracción de rayos X (DRX)	51
3.2 Morfología	53
3.3 Espectro de dispersión de rayos X	56
3.4 Espectro Raman	57
3.5 Brecha prohibida.....	59
3.6 Curva de calibración	61
3.7 Fotolisis	62
3.8 Fotocatálisis	64
3.9 Estación de fotocátalisis.....	68
Referencias	70

Índice de figuras

Figura 1. Estructura química del ácido 2-(4-isobutilfenil) propiónico o ibuprofeno [Elaboración propia].....	17
Figura 2. Distribución porcentual del total de ventas globales de AINES en el año 2014 [16]....	17
Figura 3. Mecanismo de fotocatalisis heterogénea [20].....	19
Figura 4. Distinción entre distintos materiales de acuerdo con el valor de brecha prohibida [23].	21
Figura 5. De macro a nanomateriales, crecimiento del área superficial [26].	22
Figura 6. Principales arreglos que presentan las nanopartículas de base carbono, nanotubos (a), grafeno (b) y fullerenos (c) [27].	23
Figura 7. Clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones [28].	24
Figura 8. Esquematación de la síntesis de materiales por el método asistido por microondas [Elaboración propia].	25
Figura 9. Diferencia entre el calentamiento convencional y el calentamiento por microondas [33].	25
Figura 10. ZnO en su fase cristalina wurtzita [35].	26
Figura 11. Esquematación de una torre empacada y sus distintos tipos de empaque [38].....	27
Figura 12. Anillos raschig de vidrio [43].	28
Figura 13. Reactor de cuarzo enchaquetado.....	30
Figura 14. Reactor, servicios auxiliares y trampa de gases.	32
Figura 15. Sistema de sujeción acoplado dentro de la estación de fotocatalisis.	33
Figura 16. Estación de fotocatalisis terminada.	34
Figura 17. Impregnación de ZnO sobre anillos Raschig de vidrio después de: 7 min (A), 21 min (B) y 35 min (C) de irradiación.....	36
Figura 18. Anillos Raschig antes (A) y después (B) del proceso de impregnación.....	37
Figura 19. Anillos Raschig con una sola impregnación (Derecha) y doble impregnación (Izquierda) después de ser sometido a agitación constante en agua desionizada.....	38
Figura 20. Difracción de rayos X producida por un cristal [44].	39
Figura 21. Diagrama general de un microscopio electrónico de barrido [45].....	40
Figura 22. Señales emitidas durante la interacción de la muestra con el rayo de electrones [46].	41
Figura 23. Instrumentación de un equipo para análisis por EDS [48].....	43
Figura 24. Dispersión Rayleigh, Raman-Stokes y Raman-Antistokes [44].	44
Figura 25. Instrumentación de un espectrofotómetro Raman [44].	44
Figura 26. Recolección de la reflectancia difusa dentro del espectrofotómetro [50].	45
Figura 27. Niveles de energía en los orbitales moleculares y sus transiciones energéticas permitidas [44].....	47
Figura 28. Diseño instrumental para un espectrofotómetro de doble haz [44].	47
Figura 29. Fotolisis del ibuprofeno.....	48
Figura 30. Fotorreactor estilo torre empacada.	49
Figura 31. Patrones de DRX del ZnO en forma de polvo y del archivo JCPDS no. 36-1451 correspondientes a la fase Wurtzita del ZnO.	51
Figura 32. Imágenes típicas SEM del ZnO y sus histogramas de distribución de tamaño para el ZnO soportado (A, C) y en forma de polvo (B, D).	53
Figura 33. Histograma de distribución del grosor de las partículas de ZnO soportado.	54

Figura 34. Mecanismo de síntesis e impregnación de ZnO.	55
Figura 35. Impregnación de impurezas sobre la superficie del sustrato funcionizado.	57
Figura 36. Espectro de rayos X para el ZnO en polvo.	57
Figura 37. Espectro Raman de la muestra de ZnO en polvo.	58
Figura 38. Espectro de reflectancia para el ZnO en forma de polvo.	59
Figura 39. Estimación del valor de brecha prohibida del ZnO en forma de polvo utilizando la función de Kubelka-Munk.	60
Figura 40. Espectro de absorbancia para las diferentes soluciones de ibuprofeno en medio acuoso (A), y curva de calibración generada (B).	62
Figura 41. Espectros de absorbancia de las alícuotas de ibuprofeno en medio acuoso tomadas a distintos tiempos durante el experimento de fotólisis a 50 ppm.	62
Figura 42. Curva de degradación para la fotólisis del ibuprofeno.	63
Figura 43. Espectros de absorbancia de las alícuotas de ibuprofeno en medio acuoso tomadas a distintos tiempos durante el experimento de adsorción-desorción a 50 ppm.	64
Figura 44. Espectros de absorbancia de las alícuotas de ibuprofeno en medio acuoso tomadas a distintos tiempos durante el experimento fotocatalítico a 50 ppm.	65
Figura 45. Mecanismo de reacción propuesto durante la fotocatalítica del ibuprofeno.	66
Figura 46. Curva de degradación para la fotocatalítica del ibuprofeno.	67
Figura 47. Estación de fotocatalítica completa operando durante el experimento de fotólisis del ibuprofeno en medio acuoso.	68

Índice de tablas

Tabla 1. Posición y dimensiones de las perforaciones realizadas a la estación de fotocatalisis.	30
Tabla 2. Resumen de los servicios auxiliares.	33
Tabla 3. Dimensiones de las piezas utilizadas para la elaboración de la estación de fotocatalisis.	34
Tabla 4. Tamaño de la muestra, media y desviación estándar para cada grupo de anillos pesados.	37
Tabla 5. Parámetros de red experimentales y reportados en la literatura.	52
Tabla 6. Composición atómica para el ZnO en forma de polvo.....	57

Introducción

A medida que la población mundial se expande y aumenta el poder adquisitivo, los medicamentos y productos de cuidado basados en químicos se vuelven más comunes. Como consecuencia de este crecimiento, actualmente diversos compuestos orgánicos como fármacos, productos de cuidado personal, pesticidas, compuestos aromáticos y otros contaminantes están presentes en pequeñas concentraciones tanto en efluentes industriales como municipales.

Particularmente, el Ibuprofeno es un fármaco de libre venta ampliamente utilizado en todo el mundo que recientemente ha presentado un incremento en su consumo como consecuencia de la pandemia ocasionada por el COVID-19. Debido a que un porcentaje de este fármaco se excreta sin cambiar su composición y a que las plantas de tratamiento de aguas residuales no cuentan con los procesos necesarios para su eliminación, este fármaco ha llegado a diferentes cuerpos acuáticos ocasionando problemas a la salud de los organismos que han sido expuestos.

En este trabajo se sintetizó ZnO mediante el método químico asistido por microondas. La síntesis se llevó a cabo sobre la superficie de anillos Raschig de vidrio de boro silicato cuya superficie fue previamente hidroxilada. El ZnO fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM, *por sus siglas en inglés*), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, *por sus siglas en inglés*) y espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, *por sus siglas en inglés*), debido a las limitaciones de la técnica algunas caracterizaciones se realizaron de los polvos recuperados del proceso de impregnación

Mediante DRX y Raman, se comprobó que el ZnO se encontraba en su fase cristalina Wurtzita. Los datos de DRS fueron utilizados para estimar el valor de brecha prohibida de 3.29 eV. Las imágenes SEM del ZnO confirmaron la presencia de este material en la superficie del sustrato con una morfología tipo rodillos, sin embargo, también se identificó la impregnación de ciertas impurezas en el sustrato, las cuales tuvieron un efecto importante durante los experimentos realizados para evaluar la actividad fotocatalítica del ZnO. Dichos experimentos pudieron ser llevados a cabo gracias a la construcción de la estación de fotocátalisis diseñada durante este proyecto.

Objetivo general

Construcción y puesta en marcha de una estación de fotocatálisis, utilizando un reactor vertical empacado con ZnO soportado sobre anillos Raschig de vidrio y el estudio de su efecto durante la degradación fotocatalítica del ibuprofeno.

Objetivos específicos

- Diseñar una estación de fotocatálisis para soportar un reactor vertical simulando una torre empacada.
- Construir la estación de fotocatálisis.
- Sintetizar e impregnar ZnO sobre anillos Raschig utilizando el método químico asistido por microondas.
- Caracterizar morfológica, óptica y estructuralmente el ZnO.
- Estudiar el efecto del ZnO soportado durante la degradación fotocatalítica del ibuprofeno en medio acuoso.

Capítulo I:

Antecedentes

1.1 Efluentes internacionales

En el año 2020, el virus conocido como SARS-CoV 2 (COVID-19) cambió la vida de la raza humana. Como consecuencia de la pandemia generada por este virus, se utilizaron fármacos de libre venta para tratar esta enfermedad, si bien, estos resultaron una buena alternativa para el tratamiento de algunos síntomas [1] el costo ambiental recae en un aumento en la concentración de estos en aguas residuales debido principalmente a que aproximadamente entre el 10-20% del fármaco se excreta u orina sin ningún cambio en su composición y al desecho de los fármacos no utilizados. La cuarentena a nivel internacional tuvo aspectos tanto positivos como negativos, si tomamos como ejemplo a China, este país redujo sus emisiones de dióxido de carbono (CO₂) en un 25%, lo que representa aproximadamente 1 millón de toneladas de CO₂ comparándolo con la misma temporada del año anterior, por otro lado, los hospitales pasaron de generar 50 toneladas de residuos a 240 toneladas de residuos por día [2].

El aumento en el uso de fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINES) y el incremento de su concentración en aguas residuales los cataloga en los denominados “contaminantes emergentes”, los cuales son sustancias químicas o materiales que se detectan últimamente en las aguas y cuya presencia puede suponer un riesgo para el medio ambiente y la salud humana [3]. El incremento en su consumo, su poca biodegradabilidad y el hecho de que la mayoría de las plantas que tratan estos residuos no implementan ningún proceso para su eliminación, generan como resultado que estos contaminantes lleguen directamente al medio ambiente.

Desde el 2019, se detectó un incremento de AINES presentes en varios cuerpos de agua en diversas partes del mundo. Los fármacos que con mayor frecuencia se encontraron en diversos cuerpos acuáticos fueron diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno. En el río Gurupura, ubicado en la India, se encontraron concentraciones de naproxeno (8.8 µg/L), ketoprofeno (1.5 µg/L), ibuprofeno (0.17 µg/L) y diclofenaco (1.6 µg/L) [4].

En Nigeria, se analizaron los influentes de las plantas de las ciudades de Alausa e Ijaiye, al mismo tiempo se analizó el río Dandarú. Los resultados muestran que en la planta de tratamiento de la ciudad de Alausa se encontró la concentración más alta de ibuprofeno (45 µg/L), mientras que la mayor concentración de diclofenaco (166 µg/L) se

encontró en la planta de la ciudad de Ijaiye. Por otro lado, el río Dandaru presentó una alta concentración de ibuprofeno (60 µg/L) [5].

En el continente americano, en la región de Sudamérica, se estudiaron los influentes en la planta de tratamiento de la ciudad de Juliaca en Perú en busca de paracetamol y diclofenaco, se encontraron concentraciones que sobrepasaban los 500 µg/L de paracetamol [6]. En el continente europeo se identificaron la presencia de distintos AINES en el río Besos ubicado en Barcelona, España pues se encontró ketoprofeno (133 ng/L), ibuprofeno (126 ng/L), diclofenaco (469 ng/L), ácido salicílico (109 ng/L), propifenazona (85 ng/L) y fenazona (37 ng/L) [7].

Estas concentraciones presentan un riesgo tanto para los organismos acuáticos como para los seres humanos pues los contaminantes que acaban en las aguas costeras pueden acumularse en los organismos marinos a través de la cadena alimenticia, lo que supone un peligro para la salud humana si se consumen especies contaminadas [8]. Por otro lado, se ha demostrado que la exposición a diversos AINES genera problemas renales, cardiovasculares y hepáticos en los organismos acuáticos, particularmente, se ha demostrado que los organismos expuestos a bajas concentraciones de ibuprofeno sufren anomalías cardíacas, desviaciones en la columna vertebral, retardo en el tiempo de gestación, vómito, hiperactividad, pérdida de equilibrio y aumento en la mortalidad. Finalmente, aunque no todas las concentraciones detectadas se encuentran dentro del rango en el cual se ha demostrado tener efectos negativos en los ecosistemas acuáticos, es importante generar información respecto a esta problemática, pues a pesar de la gran preocupación que representa esta situación para la comunidad científica hasta la fecha no hay ningún tipo de legislación para la concentración de estos desechos en cuerpos de agua [9].

1.2 Efluentes nacionales

En los hospitales y hogares de México, los AINES, junto con los fármacos antiinfecciosos y los antiulcerosos son los grupos terapéuticos más consumidos. Los fármacos como el paracetamol, la ranitidina, el ibuprofeno y el omeprazol se encuentran entre las sustancias activas más encontradas en las recolecciones de medicamentos caducos, residuos y envases que se analizan continuamente a nivel nacional [10].

Diversos fármacos como ibuprofeno, naproxeno y paracetamol entre muchos otros de diversos grupos terapéuticos se han detectado en aguas superficiales y subterráneas en varias regiones de la zona central de México. Específicamente en efluentes de hospitales mexicanos se ha cuantificado la presencia de fármacos como el naproxeno (123.5 ng/L), penicilina (3770 ng/L), metoprolol (2020 ng/L) y paracetamol (2840 ng/L); entre otros [11].

Se analizaron las aguas residuales no tratadas de distintas unidades de medicina familiar del Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS) localizada en la ciudad de Toluca, Estado de México, dicha unidad no contaba con una planta para tratar los residuos generados. De este estudio los autores reportaron la presencia de paracetamol (0.39 ng/L), ibuprofeno (71.7 ng/L), naproxeno (123 ng/L) y diclofenaco (6.46 ng/L) [12]. En otro hospital del IMSS de la misma ciudad, se encontró la presencia de 11 fármacos distintos, entre ellos ibuprofeno (620 ng/L), naproxeno (1790 ng/L), diclofenaco (590 ng/L) y, paracetamol (2660 ng/L) [13].

En la ciudad de Puebla, los efluentes de tres hospitales fueron analizados, cada hospital contaba con 66, 92 y 120 camas respectivamente y se sabe que solo dos de estos hospitales contaban con una planta para tratar los residuos generados. Se reportaron las siguientes concentraciones promedio de distintos fármacos: paracetamol (38740.11 ng/L), naproxeno (6321.42 ng/L), ketorolaco (1429.80 ng/L), ibuprofeno (249.46 ng/L), ranitidina (149.60 ng/L), hidrocortisona (96.72 ng/L), dexametasona (33.02 ng/L), esomeprazol (22.85 ng/L) y omeprazol (22.50 ng/L).

La mayoría de estas concentraciones son de pequeños ordenes de magnitud pues están expresadas en ng/L, sin embargo, estos estudios revelan cómo estas unidades médicas no cuentan con una planta de tratamiento de aguas residuales y pueden permitirse descargar estos efluentes en cuerpos acuáticos sin ninguna consecuencia, esto debido a que México tampoco cuenta con alguna regulación para la presencia de estos fármacos en efluentes industriales ni municipales. Actualmente, se cuenta con la Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-SSA1-2002 que regula el manejo, la clasificación y la disposición de residuos peligrosos biológico-infecciosos por parte de los hospitales de la república, sin embargo, ésta no es clara sobre el requisito de que estos

establecimientos cuenten o no con una planta de tratamiento de aguas residuales, además esta norma fue emitida en el año 2003 y sigue vigente, por lo que no contiene información respecto a la concentración de fármacos que pueden descargarse en forma de efluentes, situación que representa un riesgo potencial para la salud de los organismos acuáticos [14].

1.3 Ibuprofeno

El ibuprofeno es un fármaco perteneciente al grupo de los AINES utilizado para tratar la fiebre y el dolor ocasionado por la inflamación. Es un derivado del ácido propiónico cuyo nombre oficial ácido 2-(4-isobutilfenil) propiónico (ver figura 1), este ácido fue desarrollado en el año 1960, mientras se buscaba una alternativa para la aspirina. Finalmente, fue patentado en 1961 y comercializado en 1969 en el Reino Unido [15].

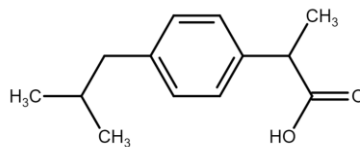


Figura 1. Estructura química del ácido 2-(4-isobutilfenil) propiónico o ibuprofeno [Elaboración propia].

El ibuprofeno es un fármaco de libre venta y ha sido el AINE más vendido en el mundo pues solo en el 2014 representó el 58.6% del total de ventas de este grupo de fármacos (ver figura 2), en dicho año las ventas globales de AINES fueron de 53,146,000 unidades representando un valor de 185.29 millones de euros [16].

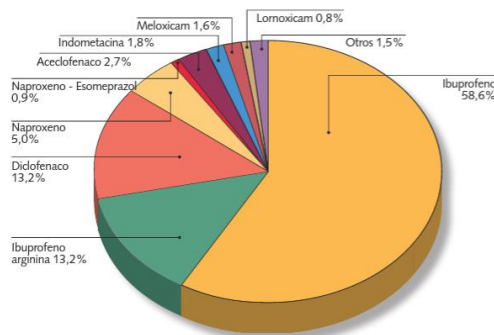


Figura 2. Distribución porcentual del total de ventas globales de AINES en el año 2014 [16].

1.4 Procesos de oxidación avanzada

El incremento de la población, así como el aumento en la actividad industrial al mismo tiempo ha generado un aumento en la generación de aguas residuales tanto domésticas como industriales. En los últimos años, la comunidad científica ha puesto especial atención a los contaminantes basados en compuestos orgánicos, pues su compleja estructura los hace resistentes a las técnicas de saneamiento convencionales. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) han surgido como una alternativa a los métodos convencionales para la eliminación de estos contaminantes.

Los POA son procesos fisicoquímicos que operan a temperatura y presión ambiente y son capaces de modificar la estructura química de una molécula mediante la generación de radicales altamente reactivos. De manera específica, estas técnicas favorecen la generación del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), pues debido a su alto potencial de oxidación (2.8 V) es capaz de mineralizar completamente los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono y agua. En otras palabras, los POA son procesos de oxidación de la materia orgánica a través de radicales altamente reactivos para convertirla en compuestos menos peligrosos [17].

Los POA son aprovechados para el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales cuando no son efectivos los tratamientos convencionales o como complemento de estos para tratar a contaminantes más complejos que no han podido ser removidos. Ejemplo de estos contaminantes son los generados por industrias como la farmacéutica, textil, cosmética, entre otros, las cuales liberan una gran cantidad de especies orgánicas al medio ambiente a través de sus efluentes [18].

1.5 Fotocatálisis

La fotocatálisis es una técnica que consiste en el uso de un catalizador que, bajo la acción de radiación UV, visible o infrarroja, es capaz de modificar la velocidad de reacción de las especies reaccionantes, y es una de las técnicas de oxidación avanzada más utilizadas para la degradación de contaminantes orgánicos. La fotocatálisis presenta múltiples ventajas sobre la catálisis convencional como la posibilidad de poder ser aplicada a presión y temperatura ambiente [19].

La fotocatalisis heterogénea pertenece a los POA y el primer registro que se tiene de ella se remonta al año 1972 cuando Honda y Fujishima llevaron a cabo la fotolisis del agua utilizando un electrodo semiconductor (TiO_2) en una celda fotoelectroquímica. La degradación fotocatalítica requiere la interacción de un material semiconductor con luz y oxígeno, siendo el agua la sustancia encargada de producir los radicales para la degradación de los contaminantes. Este proceso requiere la absorción de fotones cuya energía ($h\nu$) sea igual o mayor que la de la brecha prohibida (E_g) del material semiconductor. La incidencia de luz sobre el material semiconductor genera que los electrones (e^-) se promuevan de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) generando así un hueco (h^+) en la banda de valencia (ver figura 3). En muchos casos, los electrones pueden recombinarse con los huecos liberando energía en forma de calor. Estos e^- y h^+ reaccionan para formar radicales que más adelante se encargaran de degradar los contaminantes orgánicos en agua y dióxido de carbono, las ecuaciones que describen el proceso se presentan a continuación [20]:

- $\text{Semiconductor} + h\nu \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB}$
- $e^-_{CB} + h^+_{VB} \rightarrow \text{Energía en forma de calor}$
- $\text{H}_2\text{O} + h^+_{VB} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$
- $\text{O}_2 + e^-_{CB} \rightarrow \text{O}_2^-$
- $\cdot\text{OH} + \text{Contaminante orgánico} \rightarrow \text{Intermediario} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{O}_2^- + \text{Contaminante orgánico} \rightarrow \text{Intermediario} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

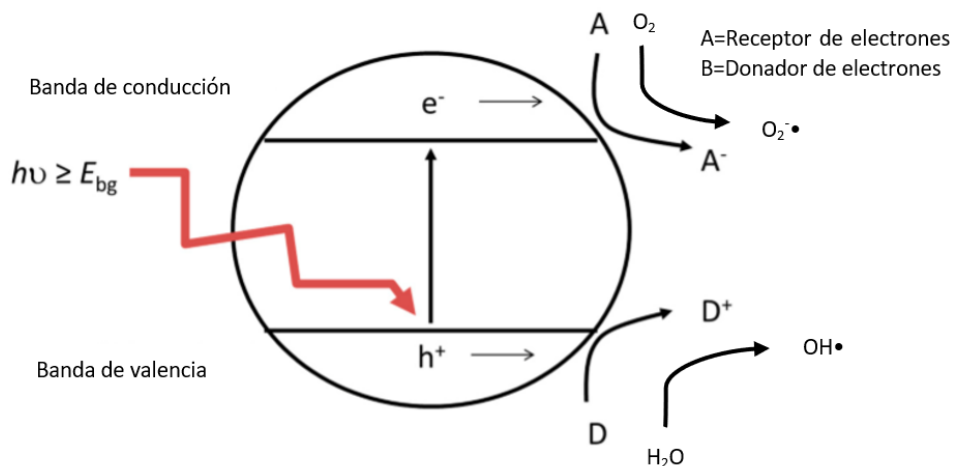


Figura 3. Mecanismo de fotocatalisis heterogénea [20]

1.6 Materiales semiconductores

Un material semiconductor es aquel que tiene una conductividad eléctrica cuyo valor se encuentra en medio de los valores de conductividad de un material conductor y uno aislante. Por ejemplo, la plata es el conductor con la más alta conductividad eléctrica y su valor es de $6.80 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, el silicio y el germanio son los semiconductores más comúnmente utilizados y sus conductividades son de $5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $0.02 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ respectivamente, por último, los materiales aislantes son generalmente los polímeros, entre ellos el poliestireno es un material bastante popular y tiene una conductividad entre 10^{-17} y $10^{-19} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Mientras que un material conductor conduce corriente eléctrica mediante el movimiento de electrones, un material semiconductor lo hace mediante el movimiento de electrones y huecos. Cuando un electrón es promovido desde su banda de valencia hasta su banda de conducción, los electrones (e^-) excitados dejan atrás niveles de energía desocupados, es decir huecos (h^+), en la banda de valencia. Cuando un electrón se mueve para llenar un hueco, se crea otro (hueco) en el lugar original de este electrón; en consecuencia, parece que los huecos se comportaran como electrones con carga positiva. Cuando se aplica un voltaje eléctrico a un material semiconductor, los electrones de la banda de conducción son atraídos hacia la terminal positiva, mientras que los huecos de la banda de valencia son atraídos hacia la terminal negativa.

Para un material semiconductor, la conductividad es una función de la cantidad de pares electrón hueco y queda definida de la siguiente manera.

$$(1) \quad \sigma = n_e q \mu_e + n_h q \mu_h$$

Donde n_e es el número de electrones en la banda de conducción, n_h es el número de huecos en la banda de valencia y μ_e y μ_h son las movilidades de electrones y de huecos [21].

Una característica importante de estos materiales es su brecha prohibida, la cual se define como la mínima energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia hasta la banda de conducción. El tamaño y existencia de la brecha prohibida permite hacer claras distinciones entre los materiales conductores, semiconductores y

aislantes (ver figura 4). Generalmente, un material semiconductor tiene una brecha prohibida de entre 0.1 y 3.5 eV, mientras que un material aislante tendrá un valor mayor a 5 eV [22].

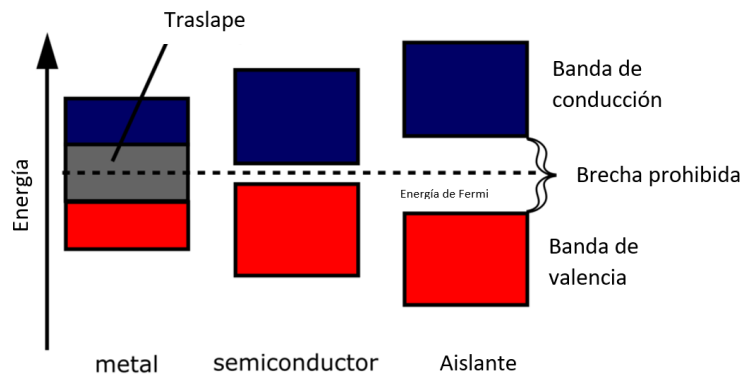


Figura 4. Distinción entre distintos materiales de acuerdo con el valor de brecha prohibida [23].

El semiconductor más utilizado en los experimentos de fotocatalisis es el TiO_2 por su baja toxicidad, alta estabilidad física y química, así como costo relativamente bajo. El ZnO , es un semiconductor cuya eficiencia fotocatalítica es similar a la del TiO_2 , material al que podría remplazar por la similitud que existe entre sus propiedades físicas y químicas, así como la de su brecha prohibida y menor costo de producción. Debido al valor de su brecha prohibida de 3.37 eV, este material debe trabajar utilizando luz ultravioleta [24].

1.7 Materiales nanoestructurados

Un nanomaterial puede definirse como un material natural o sintético cuya estructura está constituida por partículas cuyas dimensiones se encuentran dentro de la nanoescala y presenta características novedosas comparado con el mismo material en forma de bulto [25].

El uso de estos materiales nanoestructurados como lo son las nanopartículas ha ganado gran atención en los últimos años, ya que la nanotecnología se considera como la llave a un futuro limpio y sustentable. Las nanopartículas presentan cualidades físicas, químicas y biológicas en comparación con sus versiones a escalas macroscópicas. Esto ocurre debido a su gran área superficial en relación con su volumen, su gran estabilidad

física y química, su gran resistencia mecánica, entre otras. En la figura 5 se muestra el incremento del área superficial de un mismo material partiendo de un cubo a escala macrométrica hasta escala nanométrica [26].

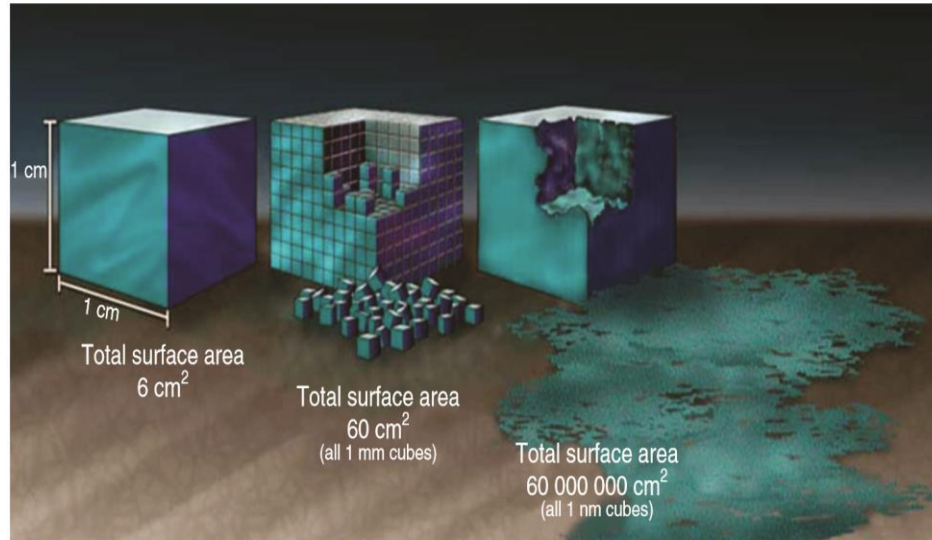


Figura 5. De macro a nanomateriales, crecimiento del área superficial [26].

Las nanopartículas pueden clasificarse en orgánicas, inorgánicas y de base carbono según los elementos que las constituyan. Las nanopartículas orgánicas están constituidas de largas cadenas cuyos elementos principales son el carbono y el hidrógeno, las nanopartículas inorgánicas están hechas a partir de diversos metales u óxidos metálicos, como el oro, la plata, el dióxido de titanio y el óxido de zinc y las nanopartículas de base carbono están constituidas únicamente por átomos de carbono unidos entre sí mediante enlaces covalentes con hibridación sp^2 .

Las nanopartículas orgánicas, también conocidas como nanocápsulas, son biodegradables, no tóxicas y algunas cuentan con un núcleo hueco, son sensibles a la radiación térmica y electromagnética. Estos materiales son ampliamente utilizados en la industria farmacéutica en el transporte de fármacos una vez ingresados al cuerpo humano. Las principales características de las nanopartículas inorgánicas son su gran relación área-volumen, estructuras cristalinas, reactividad y sensibilidad a factores ambientales como la temperatura, humedad, calor y radiación solar. Las nanopartículas de base de carbono están constituidas por distintos arreglos de átomos de carbono, los principales son los fullerenos, grafenos y nanotubos (ver figura 6) [27].

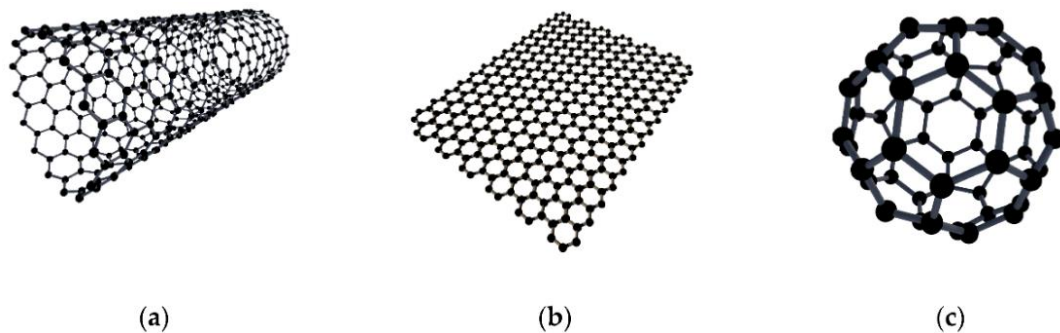


Figura 6. Principales arreglos que presentan las nanopartículas de base carbono, nanotubos (a), grafeno (b) y fullerenos (c) [27].

Un criterio fundamental para que un material sea catalogado como nanomaterial es que al menos una de sus dimensiones esté dentro de la nanoescala, es decir, una de sus dimensiones debe ser menor a 100 nm. De acuerdo con esto, los nanomateriales pueden ser clasificados en 4 categorías (ver figura 7): los materiales de dimensión 0 (0-D) tienen todas sus dimensiones dentro de la nanoescala, los unidimensionales (1-D) tienen una dimensión fuera de la nanoescala, los bidimensionales (2-D) tienen dos dimensiones fuera de la nanoescala y los tridimensionales (3-D) tienen todas las dimensiones fuera de la nanoescala. De acuerdo con la descripción proporcionada anteriormente, los nanomateriales 3-D no cumplirían con dicho criterio pues todas sus dimensiones se encuentran fuera de la nanoescala, sin embargo, se consideran nanomateriales cuando se utilizan nanoestructuras (0-D, 1-D, 2-D) como bloques de construcción [28].

Existen diversas estructuras que comúnmente forman parte de cada una de estas categorías, por ejemplo, para la 0-D existe el fullereno, partículas coloidales y nanopartículas de oro y plata, para la 1-D están los nanocables y los nanotubos, para la 2-D existen las películas poliméricas y los nanorecubrimientos, finalmente, para el 3-D existen los arreglos elaborados a partir de nanocables, nanorecubrimientos y nanopelículas [29].

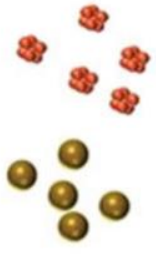
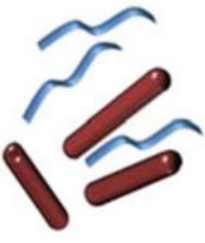
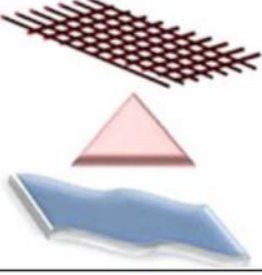
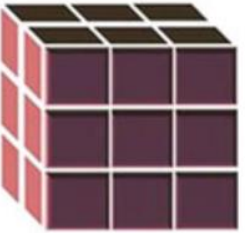
			
0D	1D	2D	3D
Nanoesferas	Nanocables	Nanopelículas	Nanoestructuras

Figura 7. Clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones [28].

Existen diversos métodos para la síntesis de nanomateriales, de forma general, estos pueden ser clasificados en dos grandes grupos, los métodos físicos y métodos químicos o “top down” y “bottom up”. Los métodos químicos o bottom up consisten en conseguir la aglomeración de varios átomos del mismo material hasta sintetizar las nanopartículas, ejemplos de esto son sol-gel, pirolisis y los métodos asistidos por microondas. Los métodos físicos o top down consisten en partir de un material macroscópico y reducirlo a dimensiones nanométricas, la técnica más popular para llevar a cabo este procedimiento es la molienda. De forma general, los métodos físicos son menos precisos que los métodos químicos, sin embargo, estos últimos son los más caros de implementar [30].

1.8 Método químico asistido por microondas

La síntesis de materiales mediante el método asistido por microondas consiste en la exposición de los precursores a este campo electromagnético. Las oscilaciones del campo generan que las moléculas se muevan tratando de alinearse con el mismo, este movimiento genera calor, lo cual se refleja en un rápido incremento en la temperatura. Mientras mayor sea la polaridad de una sustancia, mayor será su capacidad para convertir la energía proporcionada por el campo electromagnético en calor. Es importante mencionar que este método no requiere de equipos complejos (ver figura 8) ya que es posible el uso de un microondas doméstico para la implementación del mismo [31].

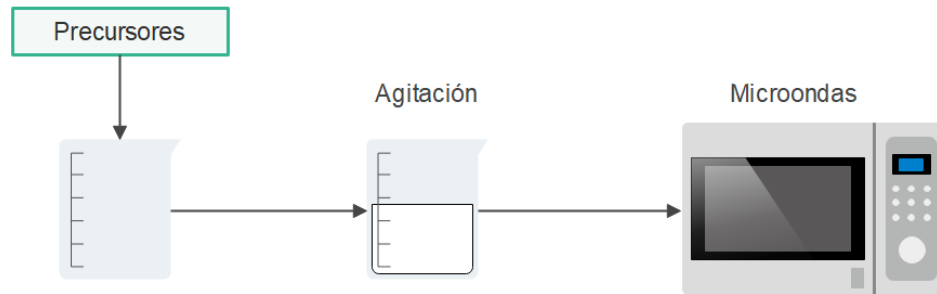


Figura 8. Esquematación de la síntesis de materiales por el método asistido por microondas [Elaboración propia].

En los últimos años, el uso de microondas durante la síntesis de nanopartículas de distintos óxidos metálicos se ha vuelto bastante popular. Las microondas son una región del espectro electromagnético con longitud de onda entre 1 mm y 1m y una frecuencia entre 10^8 y 10^{12} Hz, estas ondas son transportadas directamente hacia el material a través de la exposición del mismo al campo electromagnético. Debido a que las microondas pueden penetrar el material y proveerle energía, el calentamiento es uniforme a través de todo su volumen (ver figura 9) dando como resultado un material cuyas partículas poseen un tamaño similar entre sí [32]. Aunado a esto, este método muestra velocidades de reacción más rápidas, mejor rendimiento, alta pureza y mejores propiedades fisicoquímicas, algunos autores llaman a esto el “efecto microondas” [33].

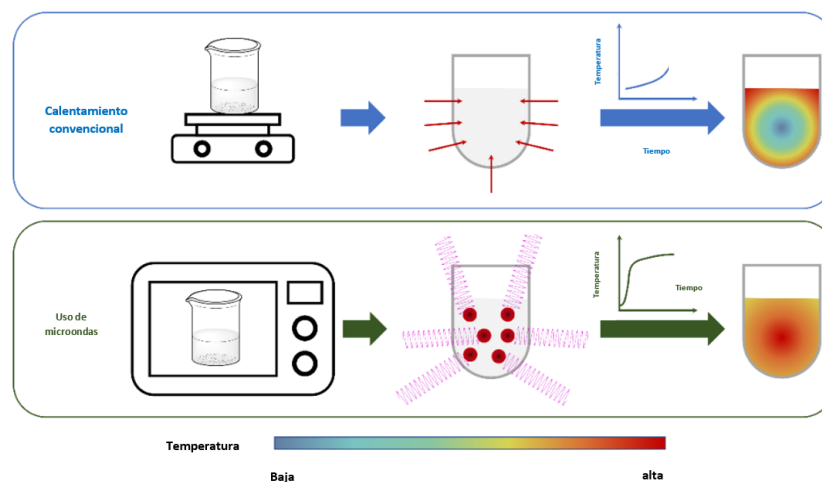


Figura 9. Diferencia entre el calentamiento convencional y el calentamiento por microondas [33].

1.9 ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico con una gran variedad de usos, entre ellos se destacan la creación de dispositivos ópticos y electrónicos, celdas solares, encapsulado de fármacos y sensores de gases. Recientemente, se han estudiado sus propiedades a escalas nanométricas, dentro de las cuales destacan una alta actividad fotocatalítica, propiedades bactericidas y fungicidas [34].

Este material se presenta comúnmente en dos fases cristalinas, su fase blenda de zinc y su fase wurtzita (ver figura 10), sin embargo, esta última es la más estable bajo condiciones ambientales. En su fase wurtzita este material presenta una estructura cristalina con una celda hexagonal con parámetros de red $a=3.249 \text{ \AA}$ y $c=5.207 \text{ \AA}$, este arreglo permite que cada átomo de zinc esté enlazado a 4 átomos de oxígeno al mismo tiempo que cada átomo de oxígeno está enlazado a 4 átomos de zinc lo cual genera enlaces con una hibridación sp^3 [35]. En esta fase, es común que el ZnO presente vacancias de átomos de O en su red cristalina, a dicho defecto se la ha atribuido que el ZnO se comporte como un semiconductor tipo-n [36].

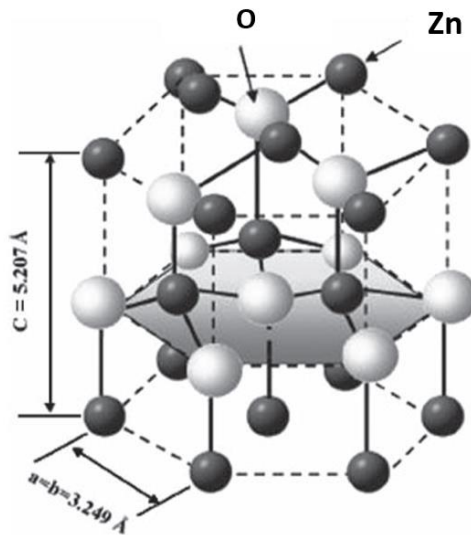


Figura 10. ZnO en su fase cristalina wurtzita [35].

Durante mucho tiempo el fotocatalizador más estudiado había sido el TiO_2 , pero recientemente se le ha prestado más atención al ZnO debido a su similitud en el valor de sus brechas prohibidas y a que se ha demostrado que este material posee una mejor absorción dentro de la región ultravioleta [37].

1.10 Torres empacadas

Una torre empacada consiste de una coraza vertical llena en su interior con un material sólido cuya geometría proporciona una mayor área de contacto entre las fases que interactúan dentro del proceso, este material se llama *empaque* y los más utilizados son los anillos Pall, las monturas Berl y los anillos Raschig (ver figura 11) [38].

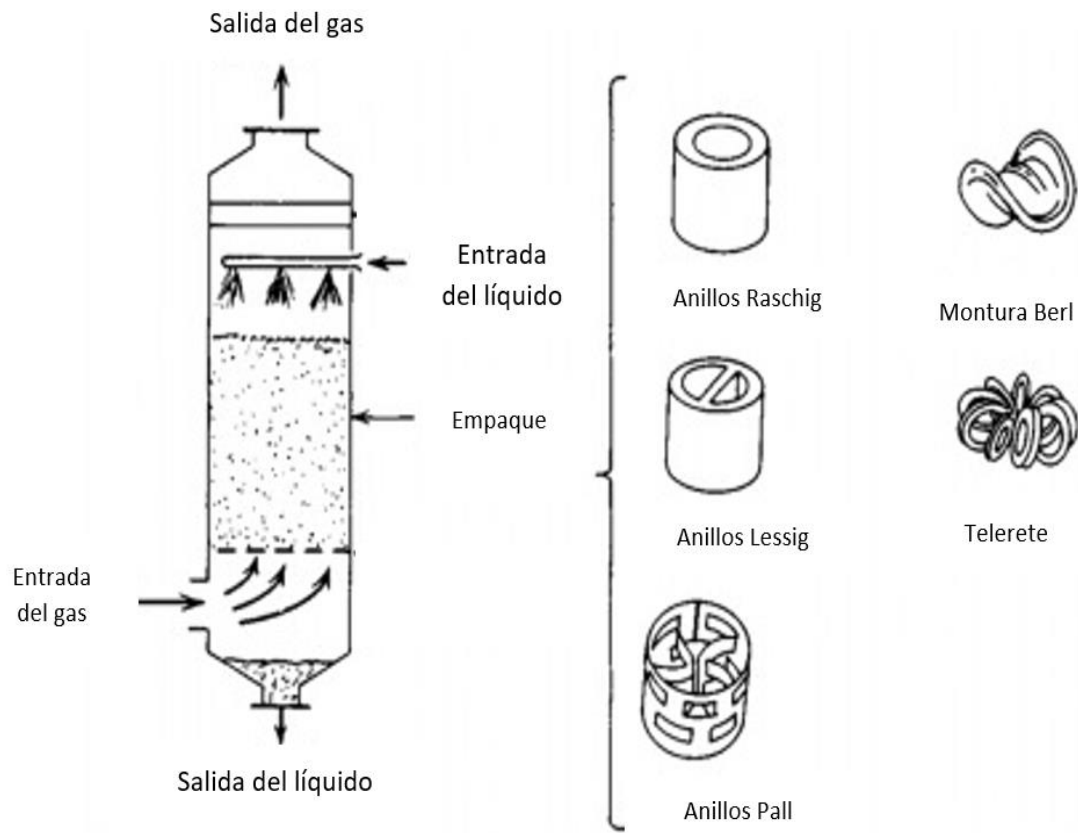


Figura 11. Esquematización de una torre empacada y sus distintos tipos de empaque [38].

Las torres empacadas se utilizan en una gran variedad de procesos dentro de la ingeniería química, esto debido al aumento en el diseño de empaques enfocados a aumentar el área disponible para los procesos de transferencia de masa. Actualmente, se prefiere utilizar una torre empacada sobre una torre de platos cuando se requiere un material que proporcione la mayor área superficial posible [39].

1.11 Anillos Raschig

Los anillos Raschig son cilindros huecos hechos a partir de fragmentos de tubos cuyo diámetro y longitud son similares entre sí, se usan en numerosos procesos como empaque dentro de columnas de destilación u otros procesos ingenieriles. Son elaborados a partir de materiales inertes y su función es proveer una mayor área de contacto dentro del volumen de una columna. Cabe mencionar que los anillos Raschig se prefieren sobre otros empaques debido a su bajo costo y a su larga vida útil [40].

Este empaque incrementa la eficiencia dentro de una columna al favorecer un mayor contacto e interacción entre las fases que existen dentro del proceso [41]. Cabe resaltar, que los anillos Raschig de vidrio (ver figura 12), han sido ampliamente utilizados dentro de experimentos de fotodegradación de contaminantes orgánicos debido a que, aunado a su gran área superficial debido a su tamaño, proporcionan una alta transmitancia respecto a las fuentes de radiación utilizadas dentro de diversos fotorreactores [42].



Figura 12. Anillos raschig de vidrio [43].

Capítulo II:

Metodología

2.1 Dimensionamiento del sistema

Para el diseño y construcción de la estación se partió de un reactor enchaquetado (figura 13), una lámpara de mercurio que emite radiación ultravioleta modelo PEN-RAY 35C9 UV-C con una longitud de onda predominante de 254 nm y una parrilla de agitación magnética de la marca INTLLAB modelo MS-500, las dimensiones de este sistema fueron 21x32x46 cm. Los servicios auxiliares, las líneas para energizar los equipos y el sistema de sujeción del reactor fueron dimensionados dentro de un espacio de 35x35x50 cm con el objetivo de tener suficiente espacio dentro de la estación para la segura manipulación de todos los materiales, la ubicación de cada una de las perforaciones necesarias para cada objeto utilizado se describe en la tabla 1.



Figura 13. Reactor de cuarzo enchaquetado.

Tabla 1. Posición y dimensiones de las perforaciones realizadas a la estación de fotocatalisis.

Perforación	Pieza	Ubicación	Dimensiones
Toma de corriente para la parrilla de agitación	Fondo	Largo 17.5 cm	Diámetro 1.5 cm
		Altura 4 cm	

Toma de corriente para la lampara de mercurio	Tapa	Largo 17.5 cm	Largo 2 cm
		Altura 14 cm	Ancho 1.5 cm
Entrada agua de enfriamiento	Lateral izquierdo	Largo 14 cm	Diámetro 1.7 cm
		Altura 7.5 cm	
Salida agua de enfriamiento	Lateral derecho	Largo 14 cm	Diámetro 1.7 cm
		Altura 25 cm	
Entrada de oxigeno	Tapa	Largo 16 cm	Diámetro 1.2 cm
		Altura 14.5 cm	
Toma de alícuota	Tapa	Largo 18.5 cm	Diámetro 1.2 cm
		Altura 13.5 cm	
Salida de ozono	Lateral derecho	Largo 14 cm	Diámetro 1.7 cm
		Altura 36 cm	
Sistema de sujeción	Base	Largo 17.5 cm	Diámetro 0.8 cm
		Altura 7.5 cm	

2.2 Servicios auxiliares, trampa de gases y toma de alícuota

Los servicios auxiliares considerados fueron los siguientes:

- Línea de oxígeno.
- Línea de ozono.
- Líneas de agua.
- Toma de alícuota.

Los fluidos de la lista anterior fueron transportados desde las boquillas del reactor hacia conectores rápidos utilizando mangueras de vinilo transparentes de la marca TRUPER, las mangueras utilizadas fueron seleccionadas después de medir las boquillas del reactor y comparar con las tablas del fabricante, la tabla 2 muestra el resumen de materiales utilizadas para el transporte de los servicios auxiliares. El sistema descrito se muestra en la figura 14 y es el que se desea acoplar dentro de la estación de fotocátalisis.



Figura 14. Reactor, servicios auxiliares y trampa de gases.

En la parte superior de la estación se tiene la línea de oxígeno y la toma de alícuota, la primera utiliza una bomba de aire o compresor de diafragma de la marca BOYU modelo S-500A de 127 V y 2.8 W para un caudal de 2.5 L/min, la conexión de la bomba hacia el rotámetro de acrílico se hace mediante una manguera de 3/16" unida a una de 5/16" utilizando una manguera de 1/4" como conector. Las mismas especificaciones son utilizadas para la conexión de la salida del rotámetro hasta el conector rápido de 6 mm. La toma de alícuota se realiza a través de una jeringa de 10 mL conectada a través de una manguera de 3/16" a un conector rápido de 6 mm.

En los laterales de la estación se tiene la línea de ozono y las conexiones para la línea de agua, la primera sale del conector de 10 mm a través de una manguera de 5/16" hacia una trampa alcalina para gases, la cual utiliza una solución 1 M de NaOH y a su vez está conectada a una trampa de carbón activado. La línea de agua desionizada transporta dicho fluido a través de mangueras de 5/16" hacia el conector rápido designado para la entrada de agua hacia el enchaquetado del reactor y lo recupera en la salida del conector rápido designado para la salida del mismo.

Tabla 2. Resumen de los servicios auxiliares.

Servicio auxiliar	Boquilla (mm)	Manguera (in)	Conector rápido (mm)
Línea de oxígeno	5	3/16	6
Toma de alícuota	5	3/16	6
Agua de enfriamiento	8	5/16	10
Línea de ozono	8	5/16	10

2.3 Sistema de sujeción y monitoreo

La figura 15 muestra el sistema de sujeción, el cual consiste de una varilla roscada de acero galvanizado de 5/16" (8 mm), sujeta con dos tuercas del mismo diámetro, y una pinza de tres dedos de la marca EISCO LABS modelo CH0688 para asegurar el reactor una vez dentro de la estación de fotocatalisis. Una cámara USB de la marca SUPCAM modelo CC1010 se utiliza para el monitoreo del sistema.



Figura 15. Sistema de sujeción acoplado dentro de la estación de fotocatalisis.

2.4 Montado de la estación

Se utilizó tablero de fibra de densidad media (MDF, *por sus siglas en inglés*) forrado en su interior con láminas de aluminio 3003 calibre 26 o espesor 0.45 mm para construir la estación, las dimensiones de las piezas de MDF y las láminas de aluminio fueron las mismas para eliminar la posibilidad de que las láminas no forraran por completo el interior de la estación, a continuación, se describen las dimensiones de las piezas de MDF utilizadas y la estación terminada se ilustra en la figura 16.

Tabla 3. Dimensiones de las piezas utilizadas para la elaboración de la estación de fotocátalisis.

Pieza	Dimensiones	Grosor
Fondo	Longitud 38 cm	1.5 cm
	Altura 50 cm	
Tapa	Longitud 38 cm	1.5 cm
	Altura 38 cm	
Lateral izquierdo	Longitud 35 cm	1.5 cm
	Altura 50 cm	
Lateral derecho	Longitud 35 cm	1.5 cm
	Altura 50 cm	
Frente	Longitud 35 cm	1.5 cm
	Altura 50 cm	
Base	Longitud 38 cm	3 cm
	Altura 38 cm	

Las perforaciones fueron hechas con brocas en las posiciones y dimensiones descritas en la tabla 2 y las puertas fueron colocadas con bisagras dimensionales y un broche perico para asegurarse de que la estación estuviese completamente sellada durante la realización de los experimentos.



Figura 16. Estación de fotocátalisis terminada.

2.5 Reactivos utilizados

Para todos los experimentos descritos en la síntesis de ZnO y la limpieza e hidroxilación de los anillos Raschig se utilizaron los siguientes reactivos: Nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99%, Meyer), Hidróxido de sodio (NaOH, Macron Fine Chemicals, >98%), Etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, J.T. Baker, >99%), Peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , J.T. Baker, 30%), Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , J.T. Baker, >95%), e Ibuprofeno ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Sigma Aldrich, 98%) como molécula modelo empleada en los experimentos de fotodegradación. Se utilizó agua desionizada (18 M Ω -cm) para llevar a cabo cada uno de los experimentos que se describen a continuación.

2.6 Corte y limpieza de anillos Raschig

Los anillos fueron elaborados a partir de cinco tubos de vidrio de 150 cm de longitud y 5 mm de diámetro, utilizando la herramienta DREMEL 3000 y una cuchilla de sierra de diamante HSS se obtuvieron aproximadamente 700 anillos de 1 cm de longitud.

El lavado de los anillos consta de tres etapas: la primera es la eliminación de impurezas debido a la manipulación y corte, por lo que cada anillo fue lavado con agua y con jabón, en la segunda etapa los anillos son lavados utilizando 300 mL de solución 1 M de NaOH y alternando con lavados de 400 mL acetona y 400 mL de etanol hasta conseguir tres lavados con cada uno de estos dos utilizando la cubeta de baño ultrasónico de la marca Fisher Scientific, en total se realizaron 7 lavados y cada uno duró 10 min.

Finalmente, los anillos Raschig fueron sumergidos en 250 mL de solución piraña preparada con ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno al 30% en proporción 3:1 durante 2 horas y 35 minutos para eliminar los restos de materia orgánica de la superficie de los anillos y al mismo tiempo hidroxilar su superficie, al terminar fueron lavados con agua desionizada para remover las trazas de ácido y peróxido, y almacenados en un vaso de precipitados cubiertos en agua desionizada para su futura utilización.

2.7 Síntesis e impregnación del ZnO

Se prepararon 100 mL de solución con 47.6 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.6 M), esta fue la solución madre, se tomaron 15 mL para diluirlos en 32 mL de agua desionizada bajo agitación constante. Se agregó 0.9 mL de etilenglicol (16 mmol) y se ajustó el pH hasta obtener un valor lo más cercano posible a 12 mediante la adición de una solución de NaOH 3.2 M.

Una vez alcanzado el pH deseado se agregaron 50 anillos Raschig y comenzaron los ciclos de irradiación, en total se realizaron 5 ciclos de irradiación de 7 minutos a una potencia de 140 W con un tiempo de espera de 7 minutos entre cada ciclo (ver figura 17). Los anillos fueron colocados en una caja de Petri y secados a 75°C durante 4 horas, posteriormente fueron colocados en un horno a 120°C durante 4 horas para terminar su secado (ver figura 18 B). No todo el material sintetizado se impregnó sobre la superficie del anillo Raschig por lo que se realizó una separación de los polvos de ZnO mediante centrifugación, posteriormente, se realizaron lavados con agua desionizada y etanol hasta ajustar a un pH de 7, posteriormente los polvos obtenidos se secaron a 65°C durante 30 minutos para finalmente ser trituradas para la obtención de un polvo más fino.

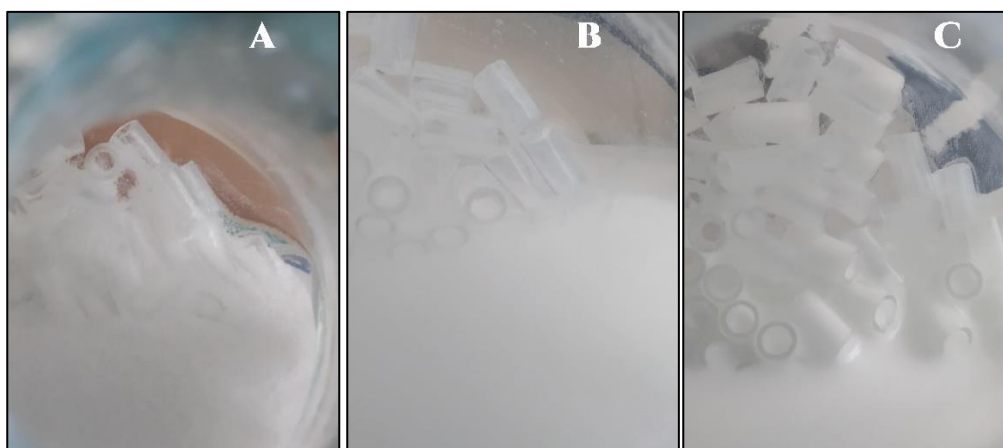


Figura 17. Impregnación de ZnO sobre anillos Raschig de vidrio después de: 7 min (A), 21 min (B) y 35 min (C) de irradiación.

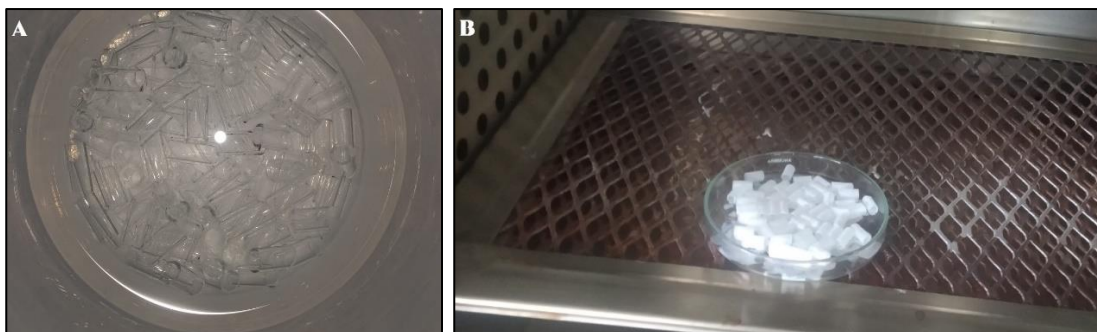


Figura 18. Anillos Raschig antes (A) y después (B) del proceso de impregnación.

Se realizó una segunda impregnación de ZnO utilizando 25 anillos Raschig del lote descrito anteriormente, el procedimiento a seguir fue exactamente el mismo.

2.8 Masa promedio

Se tomaron 50 anillos antes del proceso de impregnación para ser pesados utilizando una balanza analítica, posteriormente se hizo lo mismo con 25 anillos con una sola impregnación y 25 anillos con doble impregnación. La masa promedio de cada grupo fue calculada para determinar la cantidad de masa de ZnO que fue impregnada sobre cada grupo de anillos, con el objetivo de analizar si un segundo proceso de impregnación resultaba en una mayor cantidad de ZnO adherido en cada anillo (ver Tabla 4).

Tabla 4. Tamaño de la muestra, media y desviación estándar para cada grupo de anillos pesados.

Variable	Conteo	Media (g)	Desv. Est.
Anillos sucios	50	0.27503	0.02217
Anillos 1	25	0.29524	0.01799
Anillos I2	25	0.29565	0.02294

2.9 Pruebas de impregnación

Un anillo de cada grupo de anillos impregnados fue sometido a agitación en agua desionizada para determinar la cantidad de masa que se desprendería durante un proceso fotocatalítico. El anillo con una sola impregnación fue sometido a 2 horas de agitación mientras que el anillo con doble impregnación solo a 1 hora debido a que como se muestra en la figura 19, la cantidad de materia que se desprendió del anillo fue suficiente para que este se viera como si no hubiese sido sometido a ningún proceso de impregnación.



Figura 19. Anillos Raschig con una sola impregnación (Derecha) y doble impregnación (Izquierda) después de ser sometido a agitación constante en agua desionizada.

Al observar esto se tomó la decisión de no realizar más de una impregnación a ningún anillo y continuar con una única impregnación para todos los restantes. Se impregnaron 674 anillos siguiendo la misma metodología de las secciones anteriormente descritas.

2.10 Caracterizaciones

Los polvos obtenidos fueron caracterización por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM, *por sus siglas en inglés*), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, *por sus siglas en inglés*), espectroscopía Raman y espectroscopía de reflectancia difusa mientras que los anillos fueron caracterizados por, SEM y EDS.

2.10.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son una región del espectro electromagnético con longitud de onda entre 1 pm y 10 nm. Cuando estas ondas electromagnéticas interactúan con la materia generan dispersión, particularmente, cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal generan interacciones tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz se refleja de manera especular sobre la superficie. La porción no reflejada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente, una fracción es reflejada y otra pasa a la siguiente capa (ver figura 20). Estas interacciones constructivas generan un patrón de difracción el cual proporciona información característica sobre las estructuras de estos cristales.

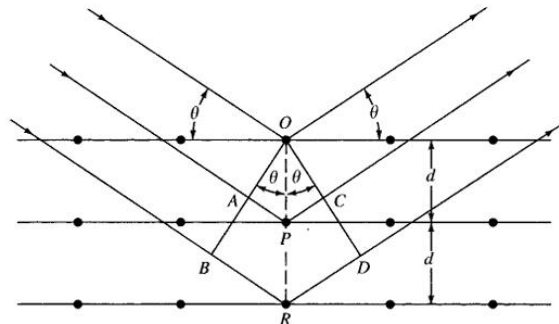


Figura 20. Difracción de rayos X producida por un cristal [44].

La ley de Bragg describe las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva cuando un haz de rayos X forma un ángulo θ con la superficie del cristal.

$$(2) \quad n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el haz incidente y la muestra. Hay que resaltar que los rayos X son reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidente satisface la siguiente condición.

$$(3) \quad \sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen interferencias destructivas que no generan picos de difracción [44].

2.10.2 Microscopia electrónica de barrido

De manera general, la microscopia es una técnica utilizada para observar estructuras que no pueden ser visualizadas a simple vista. Su principal objetivo es proporcionar una imagen de una zona que se desee analizar. Una de las formas de clasificar las técnicas microscopias es ocular, electrónica y por sondas, las cuales excitan las muestras que se desea analizar mediante la utilización de luz, electrones y sondas respectivamente.

El microscopio electrónico de barrido produce imágenes detalladas de la superficie de un objeto mediante el uso de una fuente que emite un haz de electrones dentro de una columna la cual se encuentra en condiciones de vacío para evitar que el haz de electrones interactúe con otras moléculas antes de llegar a la muestra que se desea analizar.

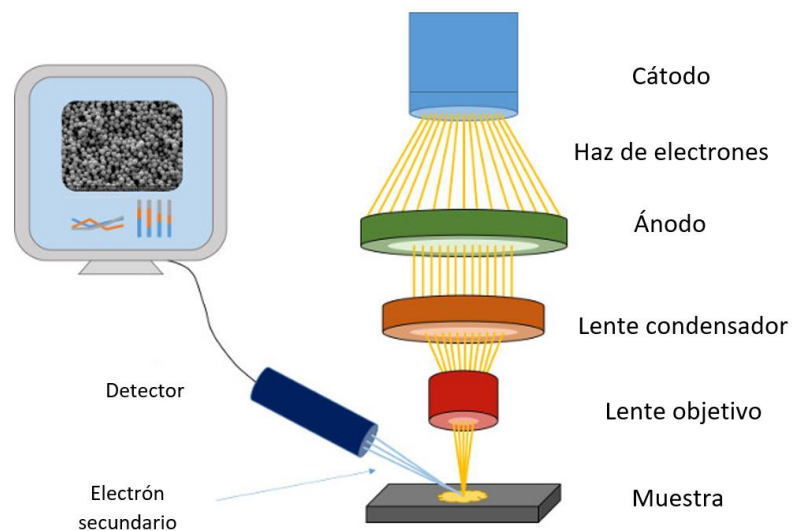


Figura 21. Diagrama general de un microscopio electrónico de barrido [45].

La figura 21 muestra la instrumentación típica de un microscopio electrónico de barrido. La fuente genera electrones en la parte más alta de la columna, el ánodo se encarga de atraer y concentrar estos electrones para generar un haz, el lente condensador modifica el tamaño del haz, el lente del objetivo se encarga de concentrar

todo el rayo de electrones en un solo punto [45]. Finalmente, los detectores se encargan de recoger e interpretar las señales emitidas durante la interacción de la muestra con el rayo de electrones.

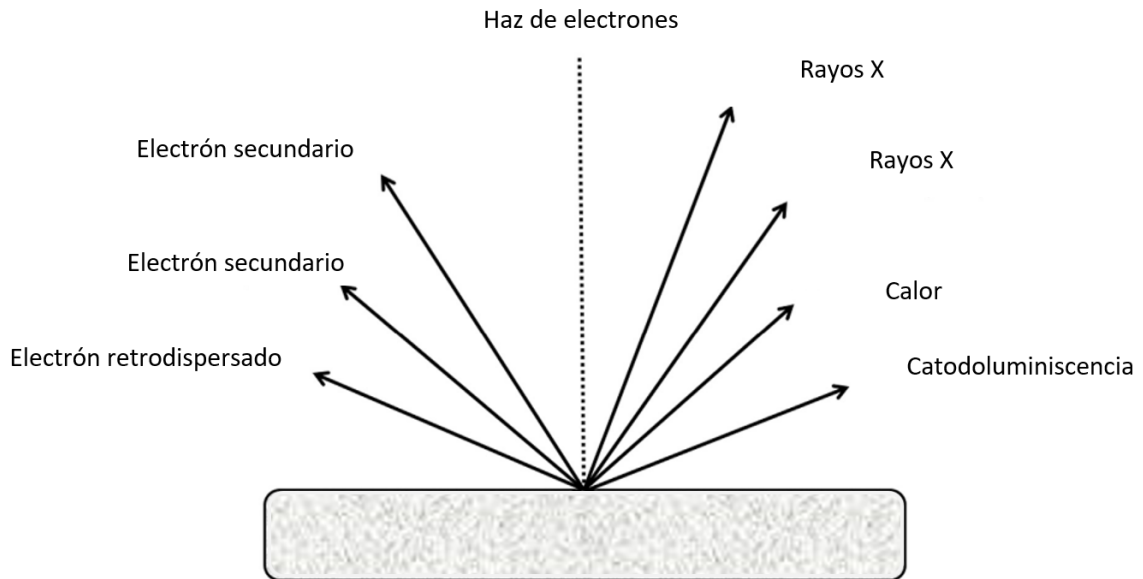


Figura 22. Señales emitidas durante la interacción de la muestra con el rayo de electrones [46].

Diversas son las señales que pueden ser emitidas durante la interacción del haz de electrones con el material que se desea analizar (ver figura 22), principalmente electrones secundarios, los cuales se producen cuando un electrón de baja energía es promovido fuera del sólido por la interacción con el haz de electrones generado por el microscopio. Estos electrones se encuentran en la superficie del material, por esta razón proporcionan información útil sobre la morfología y superficie del mismo, sin embargo, otro tipo de señales pueden ser emitidas durante esta interacción como lo son los rayos X, luz, calor, electrones transmitidos, difractados y retrodispersados. La recolección de todas estas señales hace posible la observación y caracterización de la muestra según la morfología de su superficie y su estructura [46].

2.10.3 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

EDS es una técnica utilizada para realizar un análisis cualitativo de un material, pero también es capaz de proveer información semicuantitativa. Usualmente, los microscopios electrónicos de barrido están acoplados con este equipo para permitir un análisis químico mientras se observa la morfología de la muestra. Las señales que permiten este análisis son los rayos X emitidos por la muestra después de interactuar con el haz de electrones generado por el cátodo del equipo, estas señales son características de cada elemento por lo que permiten la identificación de cada uno de los elementos presentes en la muestra [47].

Para comprender este fenómeno es suficiente considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas. Si uno de los electrones que bombardean la muestra posee suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de una capa cercana al núcleo generando que el átomo entre en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada emitiendo energía en el proceso; esta energía es característica de cada elemento, lo cual permite su identificación.

El análisis por EDS es posible utilizando un detector de un material semiconductor (SSD, *por sus siglas en inglés*), este detector convierte los rayos X emitidos en pulsos a través del transistor de efecto campo (FET, *por sus siglas en inglés*), el cual es utilizado para la amplificación de señales muy débiles, posteriormente estos pulsos son nuevamente amplificados y finalmente transmitidos al equipo que permite la visualización del espectro generado [48], la figura 23 muestra la instrumentación de este equipo.

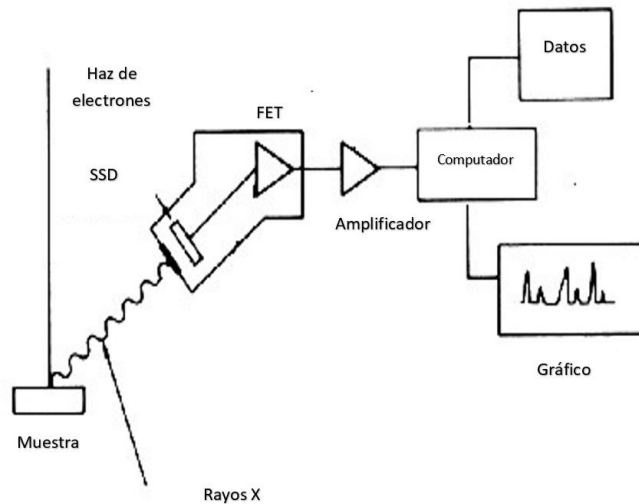


Figura 23. Instrumentación de un equipo para análisis por EDS [48].

2.10.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica no destructiva que en pocos segundos proporciona información química y estructural de casi cualquier material permitiendo su identificación. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con un láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado, esta dispersión se registra con un espectrómetro adecuado.

Cuando los fotones chocan con las moléculas del material que se desea analizar, la mayor parte la atraviesa, sin embargo, una pequeña fracción son dispersados. La explicación para este fenómeno es la siguiente: El fotón incidente lleva a la molécula a un estado virtual de mayor energía, el cual abandona rápidamente para pasar a un estado de menor energía emitiendo un fotón, la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula [49]. De esta interacción pueden distinguirse tres casos (ver figura 24): que la molécula vuelva al mismo estado vibracional después de abandonar su estado virtual (dispersión Rayleigh), que la molécula termine en un estado vibracional de mayor energía que el inicial (dispersión Raman-Stokes) y que la molécula termine en un estado vibracional de menor energía que el inicial (dispersión Raman-Antistokes) [44].

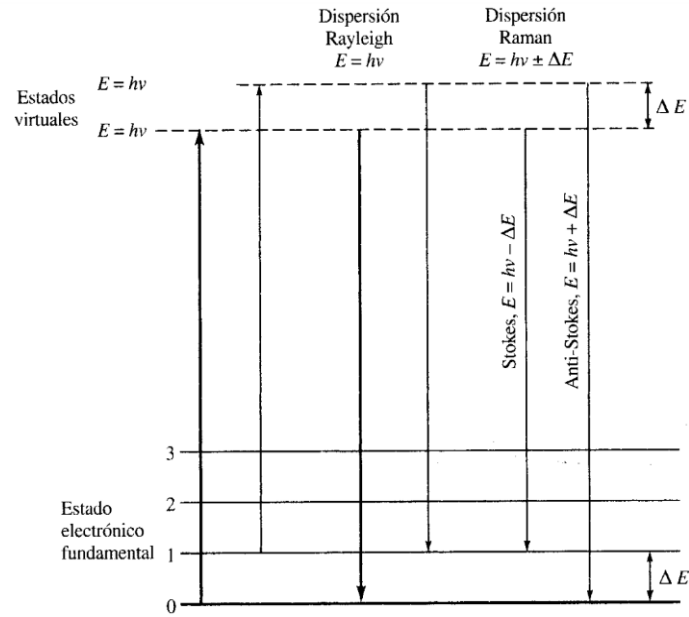


Figura 24. Dispersión Rayleigh, Raman-Stokes y Raman-Antistokes [44].

La instrumentación de un espectrofotómetro Raman consta de tres elementos principales: una fuente láser, un sistema de iluminación de la muestra y un espectrómetro adecuado. Los requerimientos de funcionamiento de cada parte son más estrictos comparados con otras técnicas analíticas debido a que la intensidad de las señales Raman-Stokes representan únicamente el 0.001% de la intensidad de la fuente.

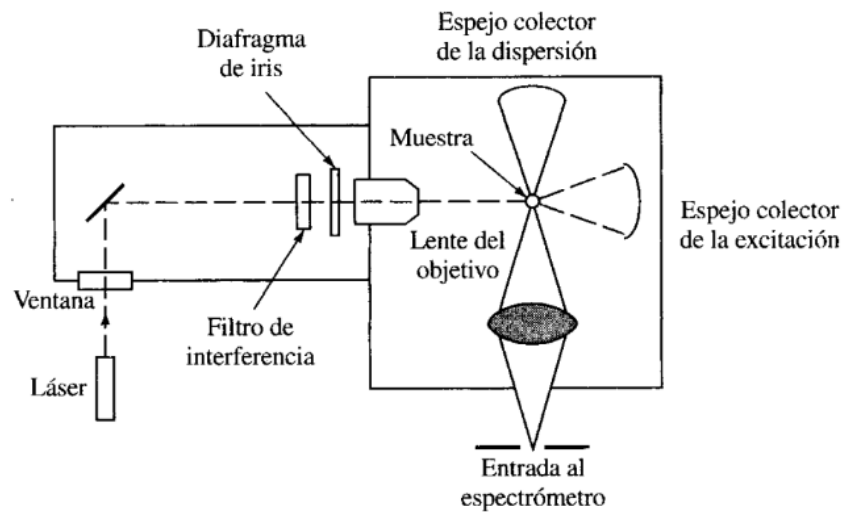


Figura 25. Instrumentación de un espectrofotómetro Raman [44].

2.10.5 Espectroscopía de reflectancia difusa

Cuando la radiación electromagnética incide sobre la superficie de un sólido pulverizado ocurre dos tipos de reflectancia, la especular y la difusa. En la reflectancia especular el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflectancia. La reflectancia difusa ocurre cuando la radiación penetra la superficie del material, se dispersa dentro del mismo hasta que lo abandona esparciéndose en varias direcciones. Un espectrofotómetro de reflectancia difusa está diseñado para recoger la reflectancia difusa en lugar de la especular y enviarla a un fotodetector (ver figura 26).

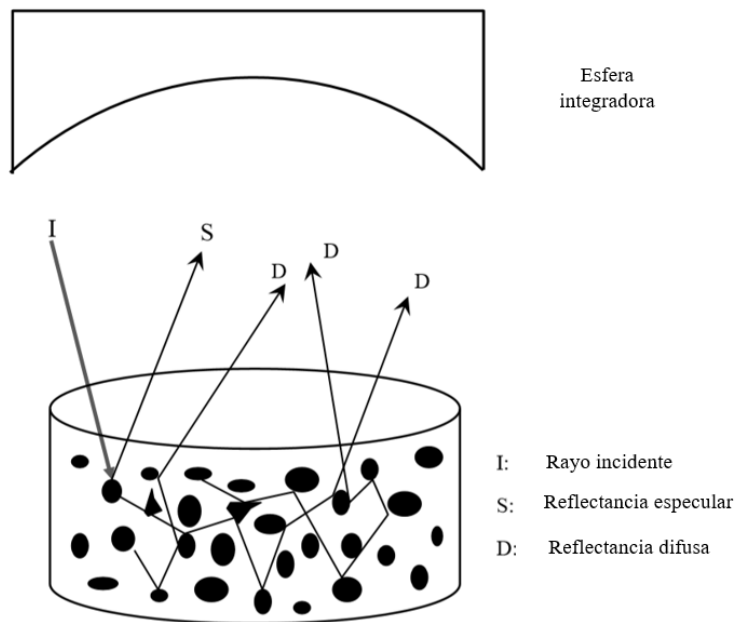


Figura 26. Recolección de la reflectancia difusa dentro del espectrofotómetro [50].

Esta técnica es ampliamente utilizada para la caracterización de nanomateriales en forma de polvo. En el caso de los materiales semiconductores, esta técnica es utilizada para la determinación del valor de brecha prohibida. El término brecha prohibida se refiere a la diferencia entre los valores de la banda de conducción y la banda de valencia de un material. En otras palabras, la banda prohibida es la cantidad mínima de energía que un electrón requiere para ser promovido de la banda de valencia a la banda de conducción.

Las muestras no requieren previa preparación antes de entrar al espectrofotómetro, generalmente se utilizan porta muestras rectangulares o cilíndricos dentro de los cuales se vierte el polvo buscando obtener una capa entre 1 y 3 mm de grosor [50].

La idea de utilizar esta técnica para la determinación de la brecha prohibida en materiales semiconductores surge en 1931 con Kubelka-Munk. Esta teoría es válida para muestras cuyo tamaño sea menor o igual al tamaño de la longitud de onda de la radiación incidente, ya que es cuando se cumplen estas condiciones que la reflectancia difusa no permite separa las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción. La función de Kubelka-Munk es la siguiente.

$$(4) \quad \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty})$$

Donde R_{∞} es la reflectancia difusa de un sólido infinitamente grueso, K y S son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente. Esta ecuación se combina con la relación de Tauc, la cual relaciona el coeficiente de absorción de un material semiconductor con su brecha prohibida y se considera una transición directa ($n=1/2$).

$$(5) \quad \alpha hv = A_1 (hv - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, hv es la energía que proporciona un fotón según la ecuación de Planck y A es una constante de proporcionalidad. Cuando la radiación incidente se dispersa de una manera completamente difusa, el coeficiente α es igual a $2K/S$ se vuelve una constante característica de cada longitud de onda y se obtiene lo siguiente [51].

$$(6) \quad [F(R_{\infty})hv]^2 = A_2 (hv - E_g)$$

Entonces se calcula el valor de $F(R_{\infty})$ para poder graficar $[F(R_{\infty})hv]^2$ en función de hv y el valor de la brecha prohibida se obtiene al extrapolar la parte de la gráfica cuyo comportamiento sea lo más lineal posible hacia el eje de las abscisas. La intersección será el valor de la brecha prohibida del material analizado.

2.10.6 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis es una técnica analítica que se basa en la absorción de radiación dentro de longitudes de onda de 200 hasta 800 nm por parte de las especies que contenga la muestra que se desea analizar, las especies encargadas de absorber este tipo de radiación se conocen como cromóforos. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior lo que genera transiciones entre los diferentes niveles de energéticos permitidos (ver figura 27) [52].

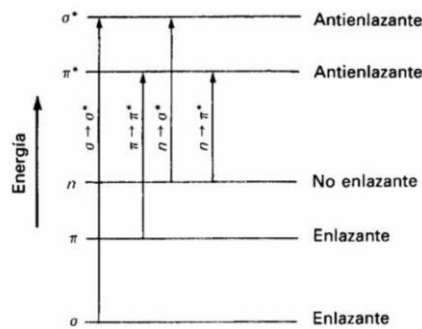


Figura 27. Niveles de energía en los orbitales moleculares y sus transiciones energéticas permitidas [44].

Muchos espectrofotómetros modernos presentan un diseño de doble haz (ver figura 28), mediante un espejo en V (divisor de haz), se forman dos haces en el espacio. Un haz pasa a través del blanco y continúa hasta el fotodetector, al mismo tiempo el segundo atraviesa la cubeta de la muestra hasta un segundo detector. Las dos señales se amplifican y su cociente se determina electrónicamente y se visualiza mediante un dispositivo de lectura [44].

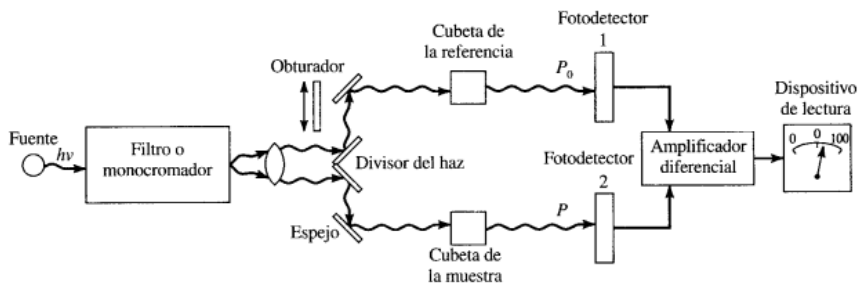


Figura 28. Diseño instrumental para un espectrofotómetro de doble haz [44].

2.11 Curva de calibración

Se generó una curva de calibración con el objetivo de obtener una ecuación que relacione la concentración del fármaco con su absorbancia, para ello se preparó una solución madre de 108 ppm de ibuprofeno y a partir de esta se generaron 8 nuevas soluciones a las concentraciones de 1,3,5,10,20,40,55 y 65 ppm. La absorbancia de estas soluciones fue medida mediante espectroscopía UV-Vis, los valores obtenidos fueron graficados y mediante un ajuste lineal se obtuvo la ecuación que relaciona estas variables, ya que de acuerdo con la ley de Beer-Lamb-Bert, la relación que existe entre la absorbancia y la concentración es lineal [44].

2.12 Experimento de fotólisis

Con el objetivo de estudiar únicamente el efecto de la radiación UV durante la degradación del ibuprofeno, se llevó a cabo la fotólisis del fármaco (ver figura 29). El experimento fue realizado para 200 mL de una solución de ibuprofeno a una concentración de 50 ppm durante 90 minutos bajo burbujeo y agitación constante sin modificar el pH. Se tomaron alícuotas cada 15 minutos para la primera hora y cada 30 minutos para el tiempo restante con una jeringa de 10 mL.



Figura 29. Fotólisis del ibuprofeno.

2.13 Experimento de fotocatalisis

Se empacó el fotorreactor con 674 anillos Raschig con una única impregnación (ver figura 30) para degradar 200 mL de la solución de 50 ppm de ibuprofeno, primero se dejó en oscuridad durante 2 horas para asegurar el equilibrio adsorción-desorción, posteriormente comenzaron los 90 minutos de irradiación únicamente bajo burbujeo constante debido a que el empaque del fotorreactor impedía la agitación. De la Tabla 4 se estima la masa de ZnO en 13.62 g dando una concentración de 68.1 g/L. Para este experimento se tomaron alícuotas de la misma forma que se describió en la sección anterior.



Figura 30. Fotorreactor estilo torre empacada.

No se modificó el pH de ningún experimento y se registró un valor de 5 debido a la naturaleza ácida del ibuprofeno y el agua desionizada. Las alícuotas tomadas durante los experimentos descritos en esta sección y la anterior fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-Vis.

Capítulo III: Resultados y discusión.

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Para identificar la fase cristalina en la que se encuentra el ZnO sintetizado, se caracterizó mediante DRX.

La figura 31 presenta los patrones de difracción del ZnO en polvo, obtenidos a partir de la síntesis de ZnO sobre anillos Raschig. El ZnO presenta una estructura hexagonal tipo Wurzita de acuerdo con los datos estándar del archivo JCPDS no. 36-1451 [53]. El patrón de difracción consta de la presencia de picos bien definidos lo cual indica la obtención de un material cristalino, es decir, los átomos de Zn y O dentro de la estructura del material presentan un arreglo ordenado y periódico [54], sin embargo, se observa una variación promedio de 0.16° entre las posiciones de los picos experimentales y los de la referencia, lo que se puede atribuir a defectos estructurales en el material, por ejemplo, Savaloni et al. [55] observaron el mismo comportamiento y reportaron que esto es debido a la vacancia de átomos de oxígeno en la red cristalina del ZnO.

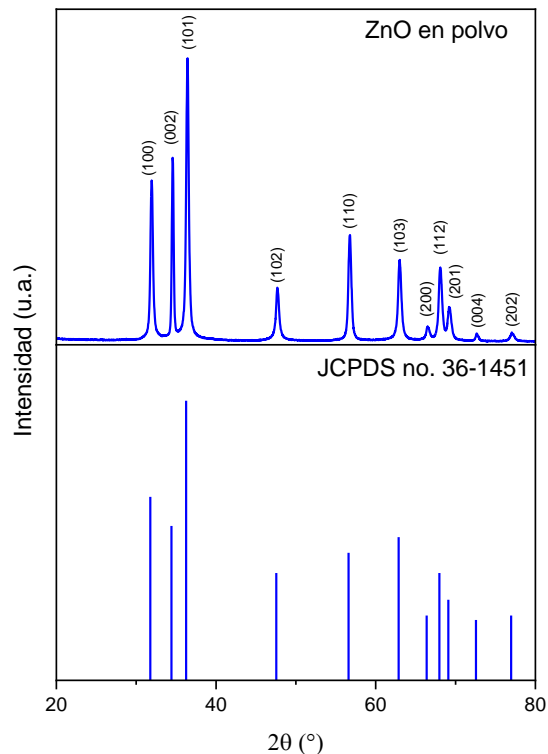


Figura 31. Patrones de DRX del ZnO en forma de polvo y del archivo JCPDS no. 36-1451 correspondientes a la fase Wurtzita del ZnO.

Los parámetros de red del ZnO en su fase hexagonal ($a=b \neq c$) se calcularon y se compararon con los del archivo JCPDS no. 36-1451. Para ello se utilizó la ley de Bragg y la ecuación que relaciona la distancia interplanar con sus índices de Miller de una celda hexagonal.

$$(7) \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2+hk+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Donde d es la distancia interplanar, h , k y l son los índices de Miller y a y c son los parámetros de red para una celda hexagonal.

Para ello, se tomaron los primero dos picos del difractograma del ZnO y se utilizaron para calcular cada parámetro, el pico (100) fue utilizado para el cálculo del parámetro a mientras que el pico (002) fue utilizado para el cálculo del parámetro c . Posteriormente se tomaron los picos (101) y (102) para corroborar los cálculos y se observó que los parámetros no variaban. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5. Parámetros de red experimentales y reportados en la literatura.

Parámetro	ZnO en polvo	JCPDS no. 36-1451
a (Å)	3.235	3.249
c (Å)	5.187	5.206

Los parámetros de red obtenidos son ligeramente más pequeños que los reportados en el archivo de referencia, lo cual se ha atribuido a defectos estructurales como vacancias, intersticios y dislocaciones [56]. Con base en lo anterior, se infiere que el material obtenido presenta ciertos defectos estructurales, para este caso se propone que dicho defecto es la vacancia de átomos de O en la red del material.

3.2 Morfología

Con el objetivo de conocer la morfología del ZnO sintetizado y comprobar que se llevó a cabo la impregnación del mismo sobre el sustrato, la muestra en polvo y soportada fueron caracterizadas por SEM.

En la figura 32 se muestran las imágenes típicas SEM del ZnO depositado sobre un sustrato (A) y en forma de polvo (B). Se puede observar que ambas muestras presentan una morfología tipo rodillos con longitudes de partícula entre 400 y 700 nm, sin embargo, en la figura 32 A se observan partículas con una morfología diferente a las del ZnO, lo que indica la presencia de impurezas en la superficie del sustrato.

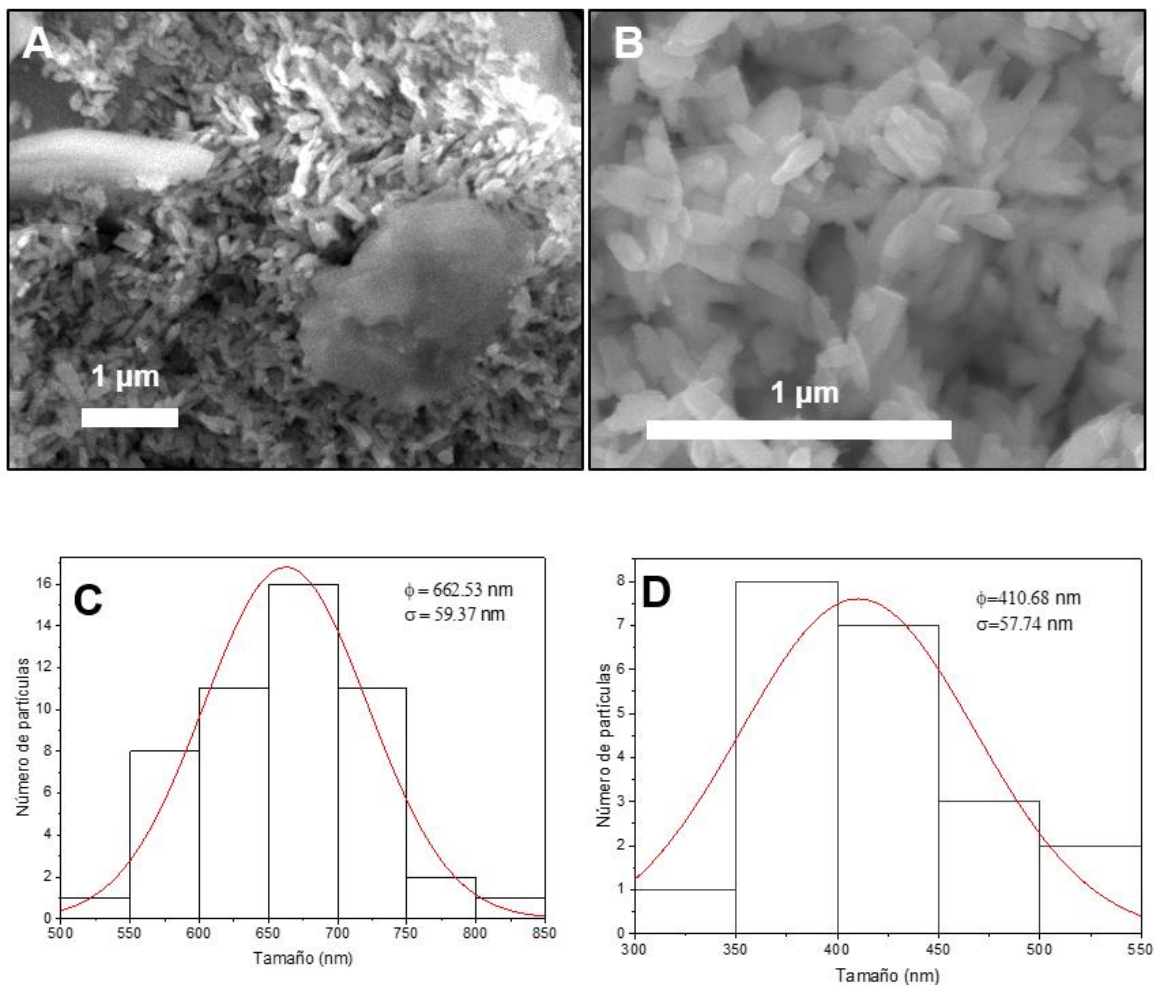


Figura 32. Imágenes típicas SEM del ZnO y sus histogramas de distribución de tamaño para el ZnO soportado (A, C) y en forma de polvo (B, D).

En la figura 32 c y d se presentan los histogramas de distribución de tamaño obtenidos a partir del conteo de las partículas de las imágenes típicas SEM.

Los histogramas de distribución de tamaño con ajuste Gaussiano se utilizaron para estimar la longitud promedio de las partículas de ZnO soportadas y en forma de polvo. Las partículas soportadas presentaron una longitud promedio de 662.53 ± 59.37 nm, mientras que las partículas en forma de polvo presentaron una longitud promedio de 410.68 ± 57.74 nm, la variación en estos resultados es producto de haber triturado las partículas en forma de polvo, lo cual generó una disminución su tamaño.

Además de las mediciones para obtener el largo de los rodillos, se obtuvo el grosor de las partículas de ZnO soportadas. En la figura 33 se presenta el histograma de distribución de tamaño con un grosor promedio de 90.95 ± 21.16 nm, con base en lo anterior se concluye que se logró la impregnación de nanopartículas 2-D de ZnO sobre la superficie de un sustrato hidroxilado sin una variación de morfología con respecto a los polvos obtenidos.

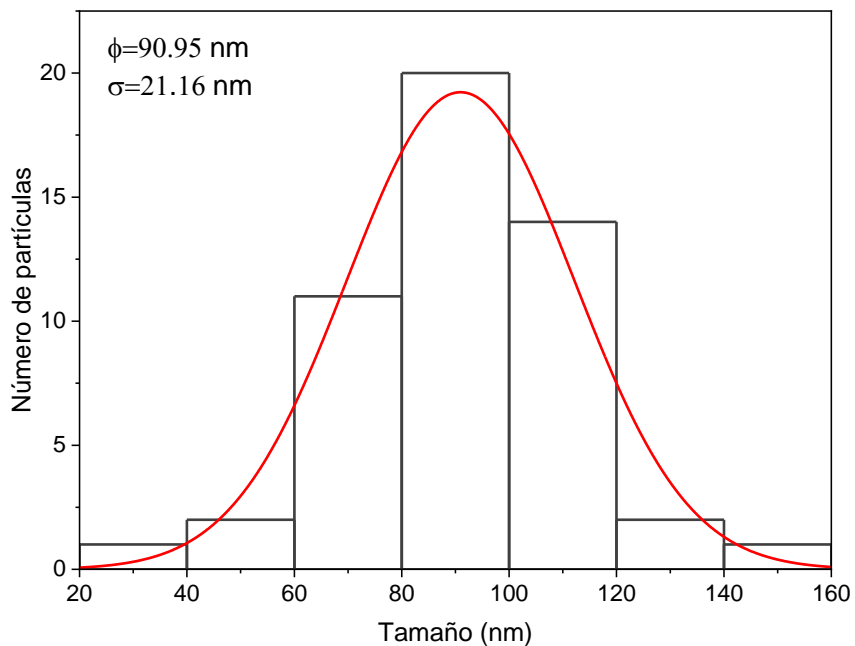


Figura 33. Histograma de distribución del grosor de las partículas de ZnO soportado.

La morfología tipo rodillos observada en las imágenes SEM es resultado de llevar a cabo la síntesis en un medio alcalino (pH=12), cuando existe un exceso de iones OH^- las partículas del intermediario $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se disuelven nuevamente en la solución alcalina en forma de iones. De esta forma, el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ reacciona con los iones OH^- generados formando el complejo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ antes del proceso de irradiación. Una vez iniciada la irradiación, estas unidades de crecimiento se incorporan en las direcciones $[001]$ y $[00\bar{1}]$ por interacciones dipolares. Finalmente, cuando se alcanza cierta longitud la reacción de deshidratación del $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ genera la formación de partículas de ZnO generando un polvo blanco en forma de precipitado [57, 58].

En el sustrato, las partículas de ZnO comienzan a impregnarse una vez terminada su formación. Convencionalmente, las partículas inorgánicas poseen grupos OH^- en su superficie una vez sintetizadas como consecuencia de las moléculas de agua presentes en el medio. Debido a esto, las partículas de ZnO hidroxiladas son atraídas por los grupos silanol presentes en la superficie del sustrato generados por la hidroxilación de su superficie [59]. Estos grupos se unen mediante la formación de puentes de hidrógeno y una vez ocurre la deshidratación, el ZnO queda impregnado sobre la superficie del sustrato por la formación de un enlace covalente de la forma Si-O-Zn [60, 61]. De acuerdo con lo anterior, se propone el mecanismo que se ilustra a continuación.

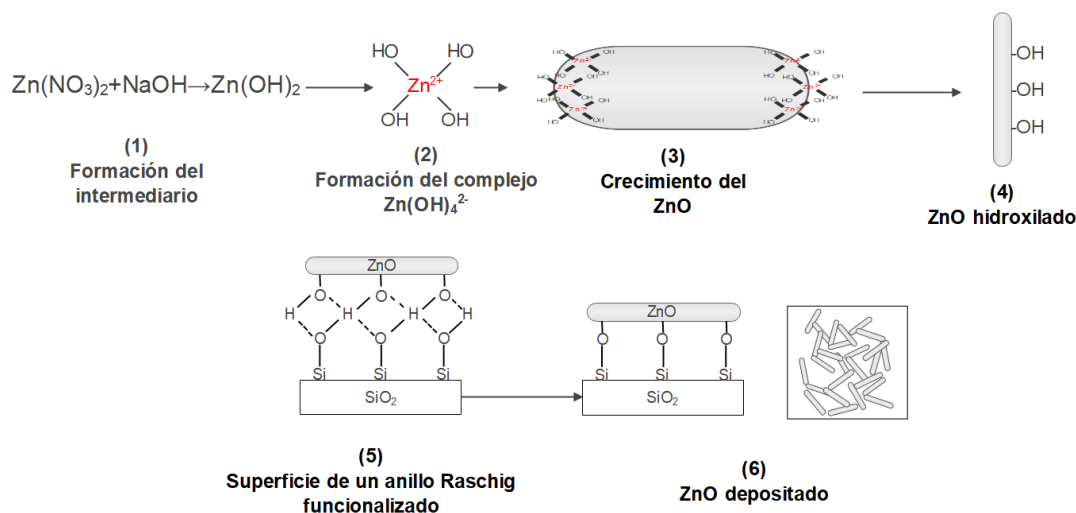
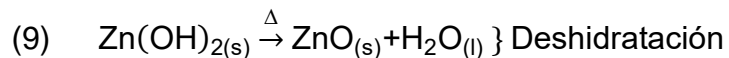
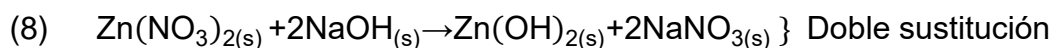


Figura 34. Mecanismo de síntesis e impregnación de ZnO .

3.3 Espectro de dispersión de rayos X

Para determinar la composición elemental del ZnO en polvo y en el sustrato, se les realizó un análisis elemental mediante la técnica EDS para determinar la proporción elemental de Zn y O presente en la muestra, así como identificar que impurezas se impregnaron sobre el sustrato.

En la figura 36 se muestra el espectro representativo generado para la muestra en forma de polvo. En el recuadro rosa se muestra la sección del material en la cual fue realizado el análisis semicuantitativo del porcentaje atómico de los elementos que componen el material analizado (ver Tabla 6). Para la muestra en forma de polvo, se observan los picos característicos del Zn y el O, además de que tuvieron una relación casi 1:1, la cual corresponde a la relación estequiométrica del ZnO. El espectro generado para el ZnO soportado es similar pues aparecieron los picos característicos de los elementos Zn y O, sin embargo, durante el análisis se identificaron los picos característicos de los elementos Na, Si y N. Mientras que el pico del Si era esperado por la composición del sustrato, la presencia de Na y N está asociada a la impregnación de subproductos o los mismos precursores. De acuerdo con la ruta de reacción, las señales generadas durante este análisis se atribuyen a la presencia de NaNO_3 , NaOH o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, sin embargo, debido a que esta técnica solo identifica elementos cuyo número atómico se encuentra entre 5 (Boro) y 92 (Uranio) [62] no se puede descartar la presencia de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [63].



La presencia de impurezas se atribuye al rendimiento de la reacción [64] y a la metodología de impregnación pues se infiere que durante la etapa de irradiación los precursores que no se consumen durante la reacción o los subproductos presentes en el medio son atraídos por los grupos silanol de la superficie del sustrato ocasionando que se impregnen de una manera similar a como lo hace el ZnO, generando enlaces de la forma Si-O-Na o Si-O-Zn [65] en la superficie del mismo (ver figura 35).

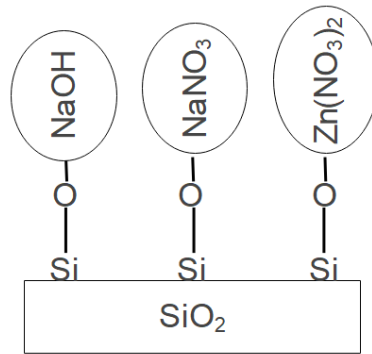


Figura 35. Impregnación de impurezas sobre la superficie del sustrato funcionalizado.

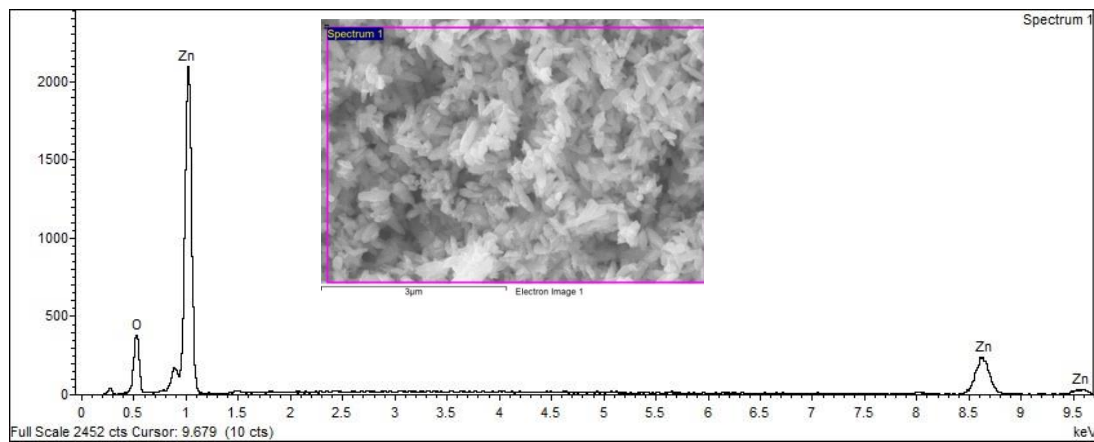


Figura 36. Espectro de rayos X para el ZnO en polvo.

Tabla 6. Composición atómica para el ZnO en forma de polvo.

Elemento	Porcentaje atómico (%)
O	50.90
Zn	49.10

3.4 Espectro Raman

En la figura 37 se presenta el espectro Raman de la muestra de ZnO en polvo medido a temperatura ambiente.

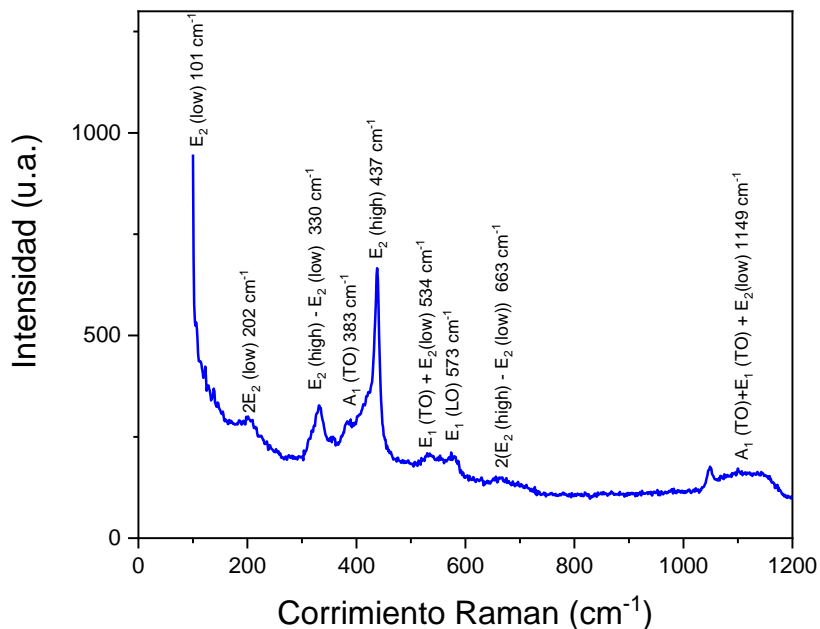


Figura 37. Espectro Raman de la muestra de ZnO en polvo.

El espectro muestra dos picos bien definidos en 101 cm^{-1} y 437 cm^{-1} , los cuales corresponden a los modos activos E_2 (low) y E_2 (high), respectivamente. Estos modos están asociados a la vibración del tetraedro formado por un átomo de Zn unido a tres átomos de O, lo cual indica la presencia de ZnO en su fase cristalina Wurtzita, mientras que su alta intensidad se atribuye a la cristalinidad de la muestra [66]. En 573 cm^{-1} se observa una señal asignada al modo activo E_1 (LO), la cual está asociada con la vacancia de átomos de oxígeno en la red cristalina del material [67]. También se observan otras señales, las cuales han sido identificadas como características del ZnO y corresponden a los distintos modos activos $2E_2$ (low) a 202 cm^{-1} , E_2 (high)- E_2 (low) a 330 cm^{-1} , A_1 (TO) a 383 cm^{-1} , E_1 (TO)+ E_2 (low) a 534 cm^{-1} , $2(E_2$ (high)- E_2 (low)) a 663 cm^{-1} y A_1 (LO)+ E_1 (TO)+ E_2 (low) a 1149 cm^{-1} [68, 69].

Con base en lo anterior, se concluye que la muestra analizada es ZnO en su fase cristalina Wurtzita y que el defecto estructural que presenta es la vacancia de átomos de oxígeno en su red cristalina. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos mediante el análisis del patrón de DRX del ZnO en forma de polvo (ver sección 3.1).

3.5 Brecha prohibida

Para determinar el valor de brecha prohibida del ZnO, se realizó la caracterización mediante reflectancia difusa. A partir de los datos obtenidos se aplicó el formalismo Kubelka-Munk para obtener dicho valor.

En la figura 38 se presenta el espectro de reflectancia difusa generado a temperatura ambiente a partir del ZnO en forma de polvo. El espectro generado muestra una reflectancia alrededor del 100% desde 800 nm hasta 400 nm, posteriormente se observa una caída abrupta en el porcentaje de reflectancia entrando a la región ultravioleta, esto debido a que el ZnO presenta absorbanza dentro de dicha región del espectro electromagnético.

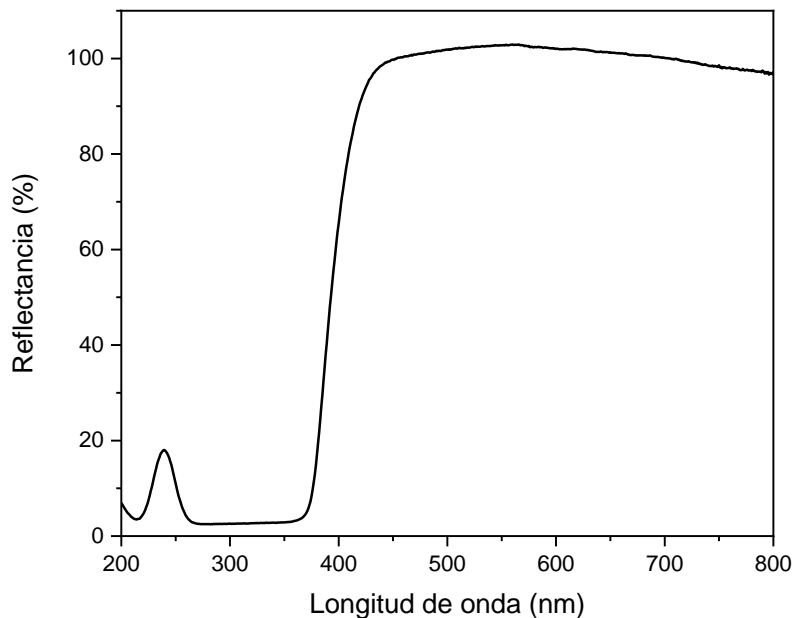


Figura 38. Espectro de reflectancia para el ZnO en forma de polvo.

Para estimar el valor de brecha prohibida del ZnO se generó la función de Kubelka-Munk a partir de los datos del espectro de reflectancia difusa. En la figura 39 se presenta la gráfica generada para esta estimación, la cual arrojó un valor de 3.29 eV, el cual es muy similar su valor en forma de bulto de 3.37 eV [70].

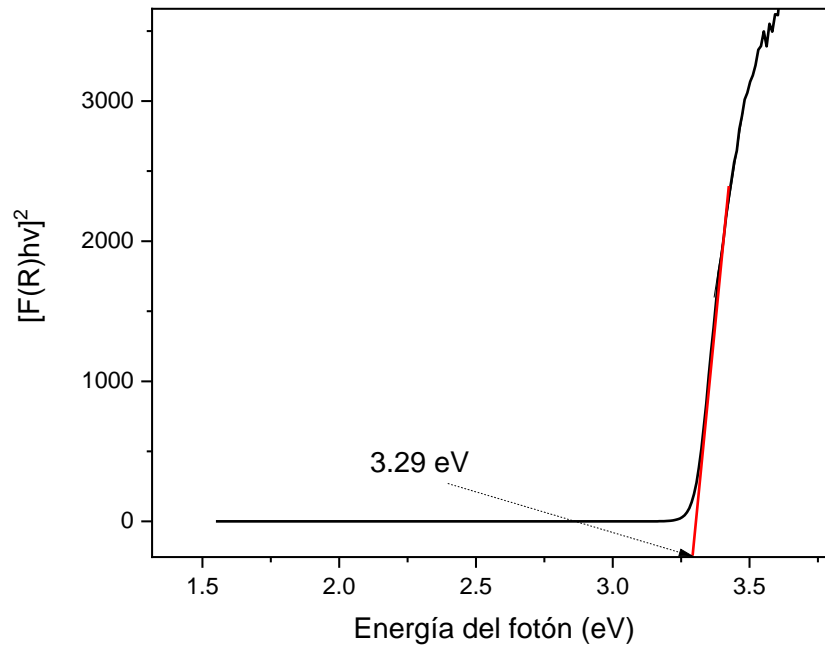


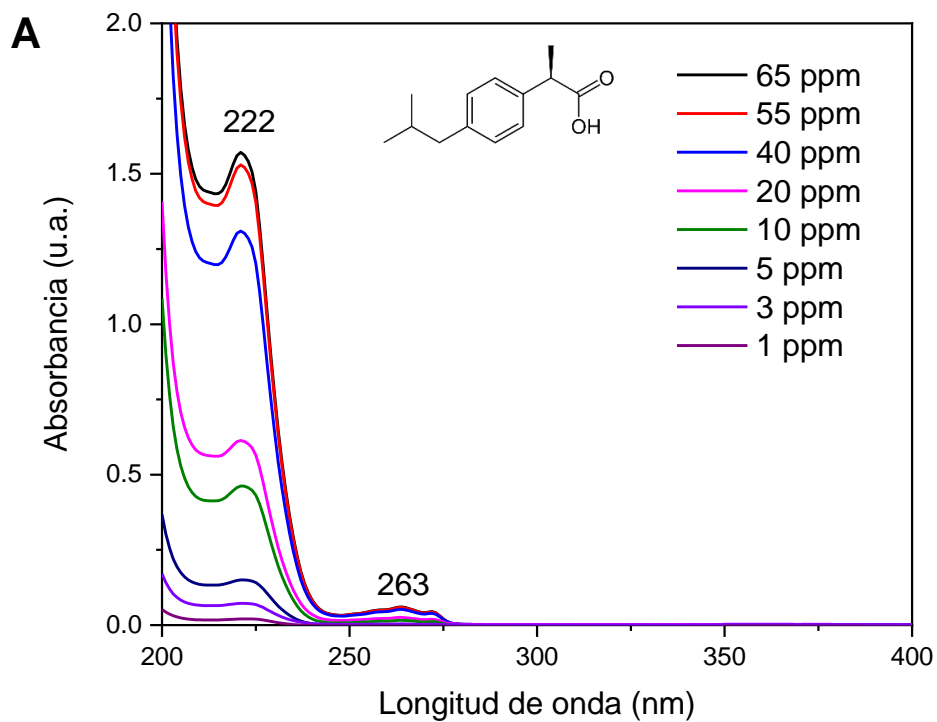
Figura 39. Estimación del valor de brecha prohibida del ZnO en forma de polvo utilizando la función de Kubelka-Munk.

Generalmente, se ha atribuido la reducción en el valor de brecha prohibida de un material al dopaje o la reducción del tamaño de sus partículas, pero también se ha reportado como la presencia de vacancias de átomos de O en diversos óxidos metálicos ha generado una reducción en dicho valor. A dimensiones nanométricas, se produce un desplazamiento en sus bandas energéticas, lo cual resulta en una variación en el valor de brecha prohibida comparado con los mismos materiales en forma de bulto [71], por otro lado, la presencia de vacancias ocasiona la aparición de una nueva banda de vacancias en la densidad de estados del material, justo debajo de la banda de conducción, generando su ensanchamiento y reduciendo el valor de brecha prohibida [72].

Con base en lo anterior, se puede inferir que la variación entre el valor de brecha prohibida experimental y el reportado es debido a la disminución del tamaño de las partículas del ZnO comparado con su versión en forma de bulto, cuyas partículas se expresan en micras o a la presencia de vacancias de átomos de O en su red cristalina.

3.6 Curva de calibración

Antes de comenzar con las pruebas de fotodegradación se realizó la curva de calibración para obtener una ecuación que relacione la concentración del fármaco con su absorbancia. Se consideran soluciones cuya concentración sea una incógnita, pero su absorbancia sea conocida. La curva de calibración se construyó partiendo de 8 soluciones de ibuprofeno a las concentraciones de 1,3,5,10, 20, 40, 55 y 65 ppm. En la figura 40 A se presenta la curva de absorbancia del ibuprofeno a diferentes concentraciones; se observa que el ibuprofeno presenta una banda de absorbancia principal a 222 nm y una pequeña señal en 263 nm, se tomó como referencia la banda ubicada en 222 nm, a partir de la cual se elaboró la curva de calibración (ver figura 40 B), realizando un ajuste lineal entre los puntos de la curva de calibración y sus absorbancias se obtuvo un coeficiente de correlación de $R^2=0.9633$. Donde y representa los valores de absorbancia asociados con la banda de absorbancia a 222 nm y x representa la concentración de ibuprofeno en ppm.



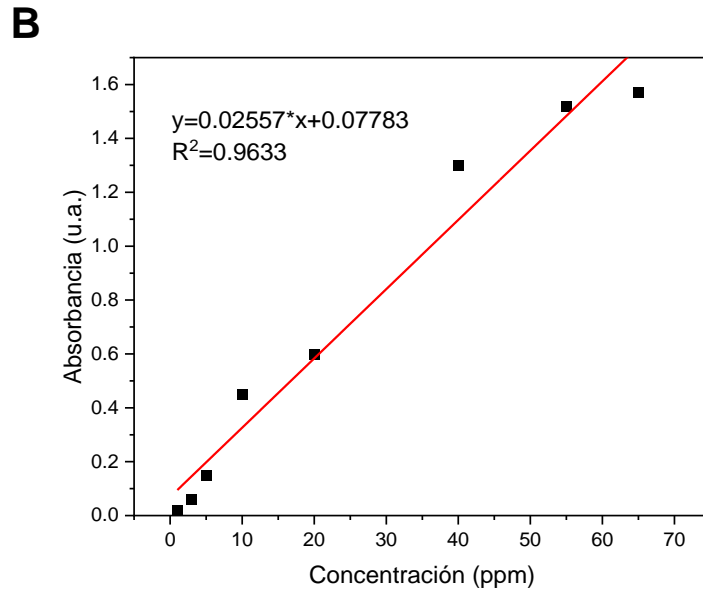


Figura 40. Espectro de absorbancia para las diferentes soluciones de ibuprofeno en medio acuoso (A), y curva de calibración generada (B).

3.7 Fotolisis

Para evaluar el efecto de la radiación UV en la fotodegradación del ibuprofeno, se llevó a cabo el experimento de fotolisis del fármaco bajo las condiciones descritas en la sección 2.12.

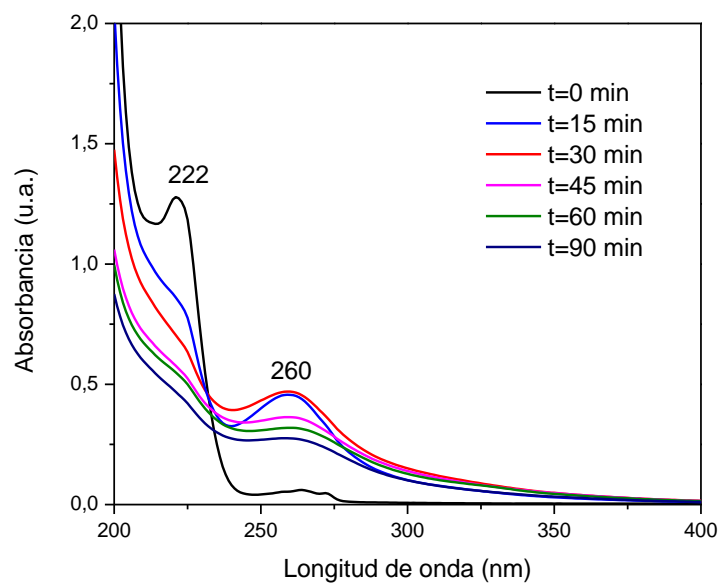


Figura 41. Espectros de absorbancia de las alícuotas de ibuprofeno en medio acuoso tomadas a distintos tiempos durante el experimento de fotolisis a 50 ppm.

En la figura 41 se presenta el espectro de absorbancia del ibuprofeno antes y durante el experimento de fotólisis. Se observa cómo antes de iniciar la irradiación el ibuprofeno presenta una banda de absorbancia en 222 nm, la cual está asociada con el anillo aromático que conforma su estructura [73]. Después de 15 minutos de irradiación se observa una disminución de la banda principal mientras se genera una nueva banda en 260 nm, lo cual indica la degradación de la molécula y la generación de un intermediario, el cual es el p-isobutil-fenol [74]. Finalmente, después de 90 minutos de irradiación se calcula una degradación del 70.38% utilizando la ecuación generada en la sección 3.6, en otras palabras, la solución pasó de una concentración de 50 ppm a 14.8 ppm (ver figura 42).

De acuerdo a lo anterior, se observa como la radiación UV genera que gran parte de la molécula de ibuprofeno se degrade, con base en esto, se decidió fijar el tiempo de fotocatalisis a 90 minutos para tener una comparación entre la fotodegradación del fármaco con y sin fotocatalizador.

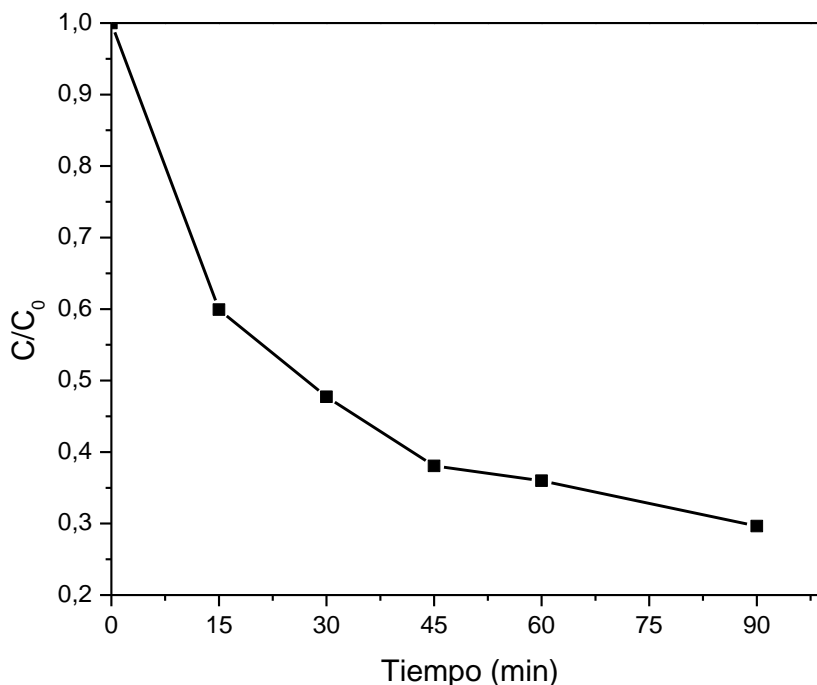


Figura 42. Curva de degradación para la fotólisis del ibuprofeno.

3.8 Fotocatálisis

Los experimentos de fotocatalisis del ibuprofeno se llevaron a cabo bajo las condiciones descritas en la sección 2.13. En la figura 43 se presenta el espectro de absorbancia del ibuprofeno durante el experimento de absorción-desorción.

Primero se dejó dos horas en completa oscuridad con el objetivo de que se alcanzara el equilibrio adsorción-desorción, el resultado de este experimento se presenta en la figura 43.

Se observa que después de 15 minutos la banda característica del ibuprofeno en 222 nm se desplaza hacia 208 nm y ocurre un incremento en su absorbancia, esta última banda indica la presencia de ibuprofeno anión [75] debido a que la muestra estaba en completa oscuridad, se infiere que las impurezas de naturaleza alcalina presentes en la superficie del anillo generaron un aumento en el pH de la solución, este aumento ocasionó la deprotonación de la molécula de ibuprofeno y la aparición de la nueva banda.

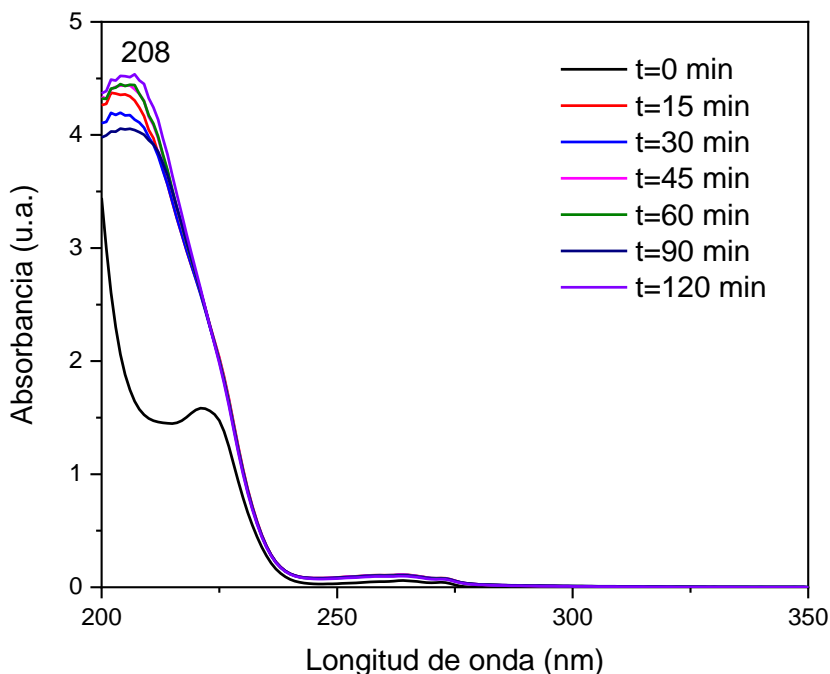


Figura 43. Espectros de absorbancia de las alícuotas de ibuprofeno en medio acuoso tomadas a distintos tiempos durante el experimento de adsorción-desorción a 50 ppm.

Por otro lado, en la figura 44 se presenta el espectro de absorbancia del ibuprofeno obtenido del experimento de fotocatalisis. De manera similar que el experimento de absorción-desorción, la banda en 208 nm asociada al ibuprofeno anión disminuye en su absorbancia después de 15 minutos de irradiación y se desplaza a 204 nm. Además de la banda a 204 nm se observa la aparición de una nueva banda a 260 nm, lo cual indica la formación del p-isobutil-fenol. Después de 60 minutos de irradiación se aprecia la disminución en la absorbancia de la banda de 260 nm, lo que indica que este compuesto comienza a degradarse. Debido a la presencia de impurezas alcalinas sobre la superficie del sustrato, se midió el pH de la solución una vez terminado el tiempo de irradiación con el fin de estudiar su efecto sobre el comportamiento observado durante ambos experimentos.

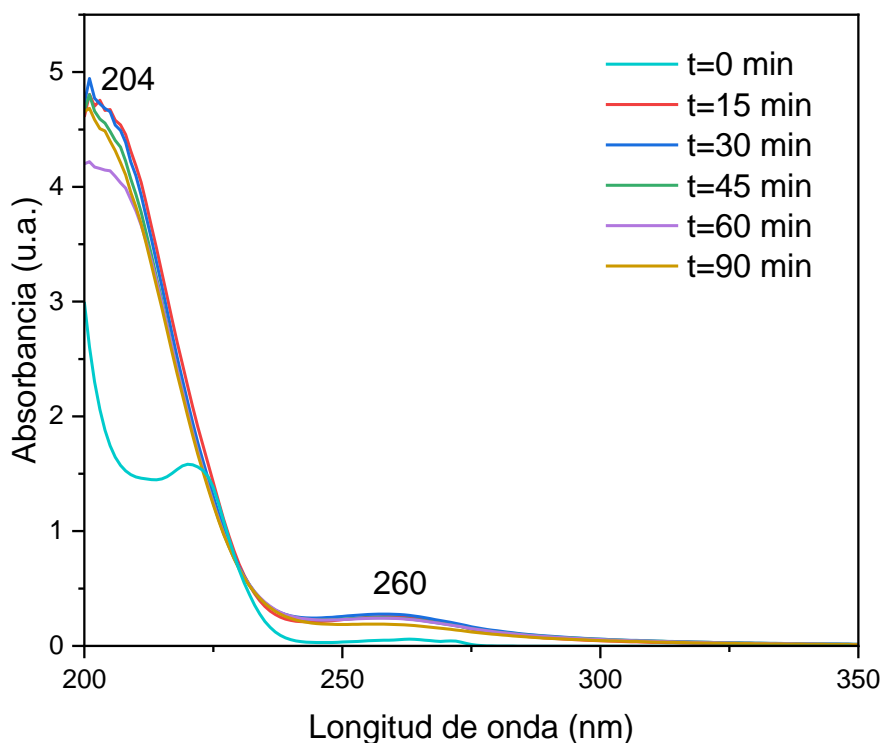


Figura 44. Espectros de absorbancia de las alícuotas de ibuprofeno en medio acuoso tomadas a distintos tiempos durante el experimento fotocatalisis a 50 ppm.

Las mediciones de pH de la solución antes y después del experimento revelan que hubo un cambio de pH de un medio ácido (pH~5) al inicio del experimento hacia un medio neutro (pH~7). El ibuprofeno es un ácido débil con un pKa de 4.91, por lo que un aumento en el pH de la solución por arriba de este valor genera una deprotonación de la molécula [76]. Esto se ve reflejado en el experimento de adsorción-desorción, pues los iones OH⁻ del anillo generan un aumento en el pH de la solución ocasionando la deprotonación del ibuprofeno, lo cual produce un efecto hipsocrómico pues la banda en 222 nm se recorre hasta 208 nm, esta banda corresponde al ibuprofeno en su forma aniónica mientras que el incremento en la absorbancia es debido a que el ibuprofeno anión tiene un mayor coeficiente de extinción [77]. Una vez comenzada la irradiación, el ibuprofeno en forma de anión reacciona con diferentes radicales libres, primero con un radical •O₂⁻ generando la descarboxilación de la molécula, posteriormente es hidroxilado por un radical •OH generando la formación del intermediario 1-(4-isobutilfenil)etanol, este intermediario vuelve a reaccionar con un radical •OH produciendo una molécula de 4-isobutilacetofenona y una de agua, finalmente, un último ataque de radicales •OH genera la formación del *p*-isobutil-fenol [78]. Esta interacción ocasiona la disminución y desplazamiento de la banda de 208 nm y la aparición de una banda en 260 nm. De acuerdo con lo anterior, la ruta de reacción que sigue el ibuprofeno se ilustra a continuación (ver figura 45).

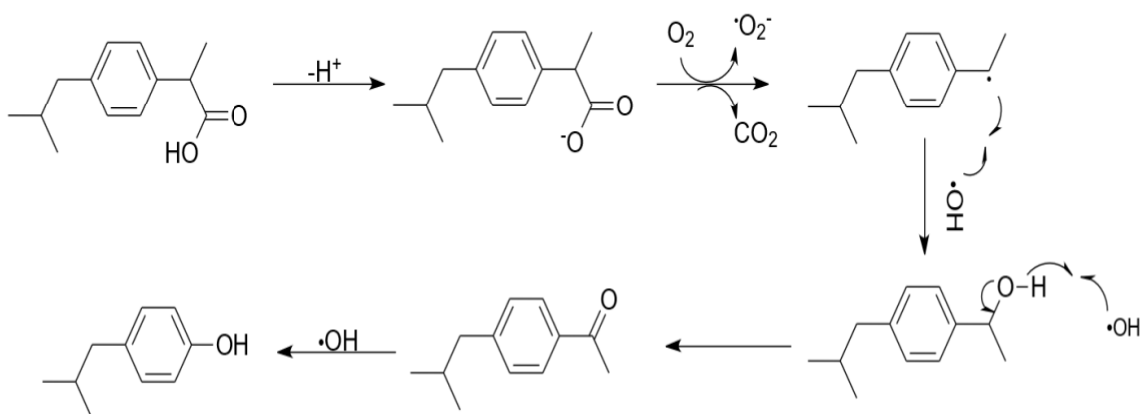


Figura 45. Mecanismo de reacción propuesto durante la fotocatalisis del ibuprofeno.

Se construyó la curva de degradación a partir de los datos obtenidos en los experimentos de adsorción-desorción y fotocátalisis (ver figura 46). En la zona de no irradiación se observa un aumento en los valores del cociente C/C_0 15 minutos después de iniciar el experimento de adsorción-desorción, lo cual es consecuencia del incremento en la absorbancia de la solución generado por la deprotonación de la molécula de ibuprofeno. Con forme inicia la irradiación los valores del cociente C/C_0 comienzan a disminuir, esto debido a la degradación del ibuprofeno anión en p-isobutil-fenol. Al finalizar ambos experimentos, el valor de C/C_0 sigue siendo superior al valor inicial, por lo que no es posible determinar el porcentaje de degradación en el experimento de fotocátalisis.

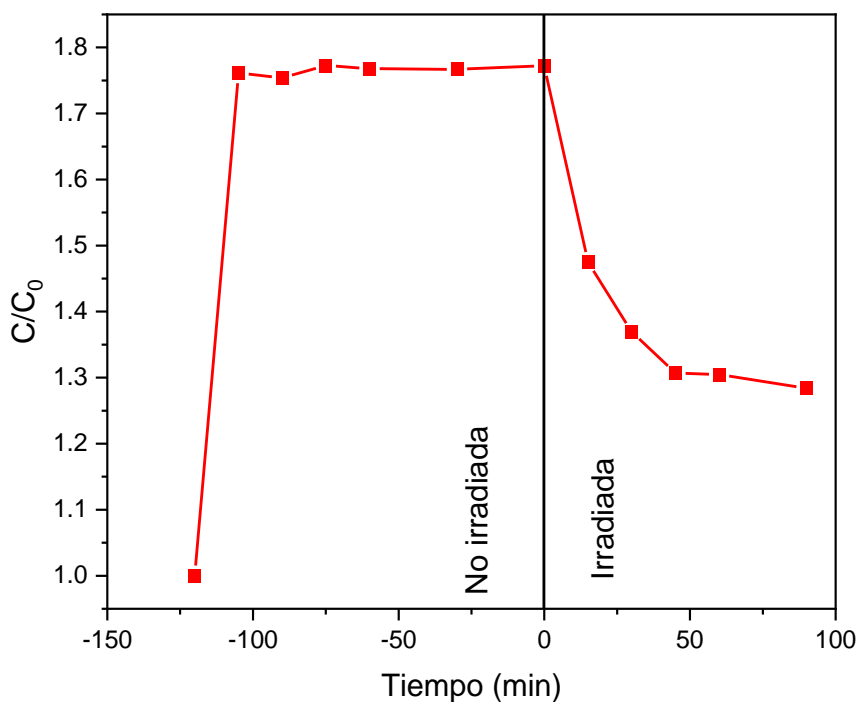


Figura 46. Curva de degradación para la fotocátalisis del ibuprofeno.

3.9 Estación de fotocátalisis

Todos los experimentos de fotodegradación se realizaron en la estación de fotocátalisis como parte del desarrollo de este proyecto, aunque no exista una referencia que proporcione información cuantitativa acerca de los parámetros que debe presentar una estación elaborada por uno mismo, se válida la utilidad de la estación pues permitió la correcta realización de todos los experimentos llevados a cabo durante este trabajo de investigación, así como la obtención de los resultados a analizar. Durante todos estos experimentos fue posible suministrarle al reactor todos los servicios auxiliares requeridos para llevarlos a cabo, además la trampa alcalina y la trampa de carbono atraparon el ozono que se genera por la utilización de la lámpara de luz UV pues no se percibió su olor característico durante el tiempo que estuvo encendida la fuente de irradiación.



Figura 47. Estación de fotocátalisis completa operando durante el experimento de fotolisis del ibuprofeno en medio acuoso.

Conclusiones

- Se diseñó y construyó una estación de fotocatalisis funcional hecha a partir de madera forrada en su interior con láminas de aluminio para llevar a cabo todos los experimentos de fotodegradación requeridos durante este trabajo de investigación.
- Se sintetizaron e impregnaron nanopartículas 2-D de ZnO en su fase cristalina Wurtzita sobre la superficie de un sustrato hidroxilado mediante el método químico asistido por microondas.
- Los picos de difracción de rayos X del ZnO en fase Wurtzita se desplazaron en un promedio de 0.16° respecto al valor reportado de acuerdo con el archivo JCPDS no. 36-1451. Esto puede ser asociado a defectos estructurales como vacancias de oxígeno.
- La presencia del modo activo E_1 (LO) a 573 cm^{-1} confirma la presencia de vacancias de átomos de oxígeno en la red cristalina del ZnO.
- La caracterización morfológica por SEM reveló la impregnación de impurezas sobre la superficie del sustrato, las cuales fueron identificadas mediante EDS como precursores y subproductos.
- Durante el experimento de fotocatalisis, las impurezas generaron un incremento en el pH de la solución ocasionando la ionización del ibuprofeno, y la formación del intermediario *p*-isobutil-fenol.

Referencias

- [1] Kushner P, McCarberg BH, Grange L, Kolosov A, Haveric AL, Zucal V, et al. The use of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in COVID-19. *npj Primary Care Respiratory Medicine* . 2022 Sep 21;32(1):1–10. <https://doi.org/10.1038%2Fs41533-022-00300-z>
- [2] Shakil MH, Munim ZH, Tasnia M, Sarowar S. COVID-19 and the environment: A critical review and research agenda. *Science of The Total Environment*. 2020 Nov;745:141022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141022>
- [3] Jacobo-Marín D, Santacruz de León G. Contaminantes emergentes en el agua: Regulación en México, principio precautorio y perspectiva comparada. *Revista de Derecho Ambiental*. 2021 Jun 22; 15:51. <https://doi.org/10.5354/0719-4633.2021.57414>
- [4] Praveenkumarreddy Y, Vimalkumar K, Ramaswamy BR, Kumar V, Singhal RK, Basu H, et al. Assessment of non-steroidal anti-inflammatory drugs from selected wastewater treatment plants of Southwestern India. *Emerging Contaminants*. 2021;7:43–51. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2021.01.001>
- [5] Ajibola AS, Adebisi AO, Nwaeke DO, Ajibola FO, Adewuyi GO. Analysis, Occurrence and Ecological Risk Assessment of Diclofenac and Ibuprofen Residues in Wastewater from Three Wastewater Treatment Plants in South-Western Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2021 Apr 27;25(3):330–40. <https://doi.org/10.4314/jasem.v25i3.5>
- [6] Nieto-Juárez JI, Torres-Palma RA, Botero-Coy AM, Hernández F. Pharmaceuticals and environmental risk assessment in municipal wastewater treatment plants and rivers from Peru. *Environment International*. 2021 Oct;155:106674. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106674>
- [7] Jurado A, Vázquez-Suñé E, Pujades E. Urban Groundwater Contamination by Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs. *Water*. 2021 Mar 6;13(5):720. <https://doi.org/10.3390/w13050720>

- [8] Contaminación del mar y las costas [Internet]. Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA). 2018 [Citado el 19 de Octubre de 2023]. Disponible en: <https://www.iaea.org/es/temas/contaminacion-del-mar-y-las-costas>
- [9] Wojcieszńska D, Guzik H, Guzik U. Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the era of the Covid-19 pandemic in the context of the human and the environment. *Science of The Total Environment*. 2022 Apr;155317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155317>
- [10] Siemens J, Huschek G, Siebe C, Kaupenjohann M. Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City–Mezquital Valley. *Water Research*. 2008 Apr;42(8-9):2124–34. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.11.019>
- [11] Neri-Cruz N, Leobardo Manuel Gómez-Oliván, Galár-Martínez M, Socorro del, Hariz Islas-Flores, García-Medina S, et al. Oxidative stress in *Cyprinus carpio* induced by hospital wastewater in Mexico. *Ecotoxicology*. 2014 Oct 22;24(1):181–93. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1371-y>
- [12] Olvera-Néstor CG, Morales-Ávila E, Leobardo Manuel Gómez-Oliván, Galár-Martínez M, García-Medina S, Neri-Cruz N. Biomarkers of Cytotoxic, Genotoxic and Apoptotic Effects in *Cyprinus carpio* Exposed to Complex Mixture of Contaminants from Hospital Effluents. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2016 Jan 11;96(3):326–32. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1721-3>
- [13] Pérez-Alvarez I, Islas-Flores H, Gómez-Oliván LM, Barceló D, López De Alda M, Pérez Solsona S, et al. Determination of metals and pharmaceutical compounds released in hospital wastewater from Toluca, Mexico, and evaluation of their toxic impact. *Environmental Pollution* . 2018 Sep 1 ;240:330–41. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.116>
- [14] Castro-Pastrana LI, Cerro-López M, Toledo-Wall ML, Gómez-Oliván LM, Saldívar-Santiago MD. Análisis de fármacos en aguas residuales de tres hospitales de la ciudad de Puebla, México. *Ingeniería del agua*. 2021 Jan 29;25(1):59. <https://doi.org/10.4995/ia.2021.13660>

- [15] PubChem. Ibuprofen [Internet]. Nih.gov. PubChem; 2019 [Citado el 19 de Octubre de 2023]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ibuprofen>
- [16] Divins MJ. Antiinflamatorios. Farmacia Profesional [Internet]. 2014 Sep 1;28(5):19–22 [Citado el 19 de Octubre de 2023]. Disponible en: <https://www.elsevier.es/es-revista-farmacia-profesional-3-articulo-antiinflamatorios-X0213932414516582>
- [17] Rodriguez M. Procesos de Oxidación avanzada en el tratamiento de agua [Internet]. Universidad Autónoma del Estado de México. Repositorio Institucional. 2020 [Citado el 19 de Octubre de 2023]. Disponible en: <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/109361>
- [18] Procesos de Oxidación Avanzada [Internet]. Universidad de Cuenca 2020 [Citado el 19 de Octubre de 2023]. Available from: <https://www2.ucuenca.edu.ec/260-espanol/investigacion/blog-de-ciencia/ano-2020/enero-2020/1509-oxidacion>
- [19] Xu C, Ravi Anusuyadevi P, Aymonier C, Luque R, Marre S. Nanostructured materials for photocatalysis. Chemical Society Reviews. 2019;48(14):3868–902. <https://doi.org/10.1039/C9CS00102F>
- [20] Hunge YM. Basics and advanced developments in photocatalysis – a review (Mini review). International Journal of Hydrology. 2018;2(4). <https://doi.org/10.15406/ijh.2018.02.00122>
- [21] Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). Ciencia e ingeniería de materiales (7a ed.). México D.F.: Cengage Learning.
- [22] Shur M. Semiconductors. The Electrical Engineering Handbook. 2005;153–62. <https://doi.org/10.1016/B978-012170960-0/50015-3>
- [23] Hanania J, Stenhouse K, Donev J. Band gap - Energy Education [Internet]. Energyeducation.ca. 2015 [Citado el 19 de Octubre de 2023]. Disponible en: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap
- [24] Djurišić AB, He Y, Ng AMC. Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. APL Materials. 2020 Mar 1;8(3):030903. <https://doi.org/10.1063/1.5140497>

- [25] Ema M, Okuda H, Gamo M, Honda K. A review of reproductive and developmental toxicity of silver nanoparticles in laboratory animals. *Reproductive Toxicology*. 2017 Jan;67:149–64. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2017.01.005>
- [26] Trotta F, Mele A. *Nanosponges: synthesis and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-Vch; 2019.
- [27] Anu Mary Ealia S, Saravanakumar MP. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017 Nov;263(3):032019. doi:10.1088/1757-899X/263/3/032019
- [28] Sefadi, J.S., Mochane, M.J. (2020). Multifunctional 3D Hybrid Nanomaterials for Clean Energy Technologies. In: Hussain, C., Thomas, S. (eds) *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10614-0_43-1
- [29] Amaya, Jahaziel & Quiroga, William. (2019). *Nanomateriales: una clasificación desde sus dimensiones*.
- [30] Abid N, Khan AM, Shujait S, Chaudhary K, Ikram M, Imran M, et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022 Feb 1;300:102597. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>
- [31] Gabano E, Ravera M. Microwave-Assisted Synthesis: Can Transition Metal Complexes Take Advantage of This “Green” Method?. *Molecules*. 2022 Jun 30;27(13):4249. <https://doi.org/10.3390/molecules27134249>
- [32] Onwudiwe DC. Microwave-assisted synthesis of PbS nanostructures. *Heliyon*. 2019 Mar;5(3):e01413. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01413>
- [33] Motshekga SC, Pillai SK, Sinha Ray S, Jalama K, Krause RuiWM. Recent Trends in the Microwave-Assisted Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes and Their Applications. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012:1–15. <https://doi.org/10.1155/2012/691503>

- [34] Muktika Tekade, Maheshwari N, Choudhury H, Bapi Gorain, Pran Kishore Deb, Tekade RK, et al. Up-to-Date Implications of Nanomaterials in Dental Science. 2019 Jan 1; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814427-5.00009-3>
- [35] Mohammad (Ph.D.), Vaseem & Umar, Ahmad & Hahn, Yoon-Bong. (2010). ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications.
- [36] Liu L, Mei Z, Tang A, Azarov A, Kuznetsov A, Xue QK, et al. Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO. *Physical Review B*. 2016 Jun 15;93(23). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235305>.
- [37] Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018 Jan;81:536–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- [38] Diao Y, Yang H. Gas-cleaning technology. Elsevier eBooks. 2021 Jan 1;279–371. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816673-4.00007-9>
- [39] Coker AK. Mass Transfer. Fortran Programs for Chemical Process Design, Analysis, and Simulation. 1995;469–589. <https://doi.org/10.1016/B978-088415280-4/50008-X>
- [40] Savoldi L, Allio A, Bonvento A, Cantone M, Jesús Fernández Reche. Experimental and numerical investigation of a porous receiver equipped with Raschig Rings for CSP applications. *Solar Energy*. 2020 Dec 1;212:309–25. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.11.006>
- [41] Sella A. Classic Kit: Raschig's rings [Internet]. Chemistry World. [Citado el 19 de Octubre de 2023]. Disponible en: <https://www.chemistryworld.com/opinion/classic-kit-raschigs-rings/3004935.article>
- [42] Tong K, Yang L, Du X. Modelling of TiO₂-based packing bed photocatalytic reactor with Raschig rings for phenol degradation by coupled CFD and DEM. *Chemical Engineering Journal*. 2020 Nov;400:125988. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125988>
- [43] Ring for Packable Short Path Distillation Head – SafeLeaf.ca [Internet]. 2019 [Citado el 19 de Octubre de 2023]. Disponible en:

<https://www.safeleaf.ca/product/8-x-8-mm-raschig-ring-for-packable-short-path-distillation-head/>

- [44] Principios de análisis instrumental; Skoog Douglas A, Holler F. James, Crouch Stanley R; Sexta Edición; Cengage Learning Editores; 2008; México
- [45] A Brief Introduction to SEM (Scanning Electron Microscopy) [Internet]. SCIMED. 2023 [Citado el 13 de Noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.scimed.co.uk/education/sem-scanning-electron-microscopy/#:~:text=Scanning%20electron%20microscopy%2C%20or%20SEM,of%20and%20its%20physical%20features.>
- [46] de Assumpção Pereira-da-Silva M, Ferri FA. Scanning Electron Microscopy. Nanocharacterization Techniques. 2017;1–35. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00001-1>
- [47] Nasrazadani S, Hassani S. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry. 2016 Jan 1;39–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8>
- [48] Harada Y, Yuichi Ikuhara. The Latest Analytical Electron Microscope and its Application to Ceramics. Elsevier eBooks. 2013 Jan 1;3–21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00001-0>
- [49] Wolverson D. Raman spectroscopy. Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures. 2008;249–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53099-8.00008-7>
- [50] Abdullahi, Sabiu & Güner, Sadik & Koseoglu, Yuksel & Musa, Ibrahim & Adamu, Bala & Abdulhamid, Mahmud. (2016). Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics. 35. 241-246.
- [51] Morales A. E., Mora, E. S. and Pal, U. (2007). Revista Mexicana De Física S53 (5) 18- 22.

- [52] Holmes-Hampton GP, Tong WH, Rouault TA. Biochemical and Biophysical Methods for Studying Mitochondrial Iron Metabolism. *Methods in Enzymology*. 2014;547:275–307. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801415-8.00015-1>
- [53] Chauhan, Jyotsna. (2019). Synthesis and Characterization Zinc , Nickel AND silver with different doping.
- [54] Aljaafari A, Ahmed F, Awada C, Shaalan NM. Flower-Like ZnO Nanorods Synthesized by Microwave-Assisted One-Pot Method for Detecting Reducing Gases: Structural Properties and Sensing Reversibility. *Frontiers in Chemistry*. 2020 Jul 2;8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00456>
- [55] Savaloni H, Savari R. Nano-structural variations of ZnO:N thin films as a function of deposition angle and annealing conditions: XRD, AFM, FESEM and EDS analyses. *Materials Chemistry and Physics*. 2018 Aug;214:402–20. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.099>
- [56] Bouasla N, Abderrahmane S, Athmani S, Oulabbas A, Bououdina M. Simultaneous removal of Na, Ca, K and Mg from synthetic brine and seawater using Fe₂O₃-SiO₂ mixed oxide nanostructures: kinetics. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. 2018;104:217–24. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2018.21928>
- [57] Abdulrahman AF, Ahmed SM, Hamad SM, Almessiere MA, Ahmed NM, Sajadi SM. Effect of different pH values on growth solutions for the ZnO nanostructures. *Chinese Journal of Physics*. 2021 Jun;71:175–89. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.02.013>
- [58] Murillo G, Leon-Salguero E, Martínez-Alanis PR, Esteve J, J. Alvarado-Rivera, Güell F. Role of aluminum and HMTA in the hydrothermal synthesis of two-dimensional n-doped ZnO nanosheets. *Nano Energy*. 2019 Jun 1;60:817–26. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.017>
- [59] O'Mahony TF, Morris MA. Hydroxylation methods for mesoporous silica and their impact on surface functionalisation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021 Apr;317:110989. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110989>

- [60] Li YN, Xu WM, Zhang GQ. Effect of coupling agent on nano-ZnO modification and antibacterial activity of ZnO/HDPE nanocomposite films. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015 Jul 16;87:012054. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/87/1/012054>
- [61] A Susanna, Armelao L, Emanuela Callone, Dirè S, Massimiliano D'Arienzo, Barbara Di Credico, et al. ZnO nanoparticles anchored to silica filler. A curing accelerator for isoprene rubber composites. Chemical Engineering Journal. 2015 Sep 1;275:245–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.017>
- [62] Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) [Internet]. Chemistry LibreTexts. 2019 [citado el 24 de November de 2023]. Available from: [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_\(EDS\)#:~:text=Second%2C%20EDS%20generally%20does%20not](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_(EDS)#:~:text=Second%2C%20EDS%20generally%20does%20not)
- [63] Biron D da S, Santos V dos, Bergmann CP. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Obtained by Combining Zinc Nitrate with Sodium Hydroxide in Polyol Medium. Materials Research. 2020;23(2). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0080>
- [64] Barreto GP, Morales G, Quintanilla MaLL. Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: Effect of Precursor Reagents, Temperature, Irradiation Time, and Additives on Nano-ZnO Morphology Development. Journal of Materials. 2013:1–11. <https://doi.org/10.1155/2013/478681>
- [65] Rimsza JM, Jones RE, Criscenti LJ. Interaction of NaOH solutions with silica surfaces. Journal of Colloid and Interface Science. 2018 Apr;516:128–37. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.049>.
- [66] Kane A, S. Thior, Ndiaye NM, B.D. Ngom, O. Sakho. Influence of Adansonia Digitata Leaves Dye Extraction Solvent Nature on the Structural and Physical Properties of Biosynthesized ZnO Nanoparticles. 2020 Feb 3;8(1):10–7. DOI: 10.12691/ajn-8-1-2.

- [67] SILAMBARASAN, Murugesan & Shanmugam, Saravanan & Soga, Tetsuo. (2015). Raman and Photoluminescence Studies of Ag and Fe-doped ZnO Nanoparticles. *International Journal of ChemTech Research*. 7. 1644-1650.
- [68] Wang M, Jiang L, Eui Hyun Kim, Sung Hong Hahn. Electronic structure and optical properties of Zn(OH)₂: LDA+U calculations and intense yellow luminescence. 2015 Jan 1;5(106):87496–503. <https://doi.org/10.1039/C5RA17024A>
- [69] Nizar Ben Moussa, Lajnef M, Nessrine Jebari, Villebasse C, Bayle F, Julien Chaste, et al. Synthesis of ZnO sol–gel thin-films CMOS-Compatible. 2021 Jan 1;11(37):22723–33. <https://doi.org/10.1039/D1RA02241E>
- [70] Jafarova VN, Orudzhev GS. Structural and electronic properties of ZnO: A first-principles density-functional theory study within LDA(GGA) and LDA(GGA)+U methods. *Solid State Communications*. 2021 Feb;325:114166. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114166>
- [71] Kamarulzaman, N., Kasim, M.F. & Rusdi, R. Band Gap Narrowing and Widening of ZnO Nanostructures and Doped Materials. *Nanoscale Res Lett* 10, 346 (2015). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1034-9>
- [72] Guan, S., Cheng, Y., Hao, L. et al. Oxygen vacancies induced band gap narrowing for efficient visible-light response in carbon-doped TiO₂. *Sci Rep* 13, 14105 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-39523-6>
- [73] Khalaf S, Shoqeir JH, Lelario F, Bufo SA, Karaman R, Scrano L. TiO₂ and Active Coated Glass Photodegradation of Ibuprofen. *Catalysts*. 2020 May 18;10(5):560. <https://doi.org/10.3390/catal10050560>
- [74] Tian H, Fan Y, Zhao Y, Liu L. Elimination of ibuprofen and its relative photo-induced toxicity by mesoporous BiOBr under simulated solar light irradiation. *RSC Advances*. 2014;4(25):13061. <https://doi.org/10.1039/C3RA47304J>
- [75] Padilla Villavicencio M, Escobedo Morales A, Ruiz Peralta Ma de L, Sánchez-Cantú M, Rojas Blanco L, Chigo Anota E, et al. Ibuprofen Photodegradation by Ag₂O and Ag/Ag₂O Composites Under Simulated Visible Light Irradiation. *Catalysis Letters*. 2020 Feb 17;150(8):2385–99. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03139-6>

- [76] Miranda MO, Cabral Cavalcanti WE, Barbosa FF, Antonio de Sousa J, Ivan da Silva F, Pergher SBC, et al. Photocatalytic degradation of ibuprofen using titanium oxide: insights into the mechanism and preferential attack of radicals. RSC Advances. 2021;11(44):27720–33. <https://doi.org/10.1039%2Fd1ra04340d>
- [77] Luo S, Wei Z, Spinney R, Zhang Z, Dionysiou DD, Gao L, et al. UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: An experimental and modelling study. Journal of Hazardous Materials. 2018 Feb 1;343:132–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.019>
- [78] Iovino P, Chianese S, Canzano S, Prisciandaro M, Musmarra D. Ibuprofen photodegradation in aqueous solutions. Environmental Science and Pollution Research. 2016 Aug 31;23(22):22993–3004. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7339-0>