



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **Trabajo Fin de Master**

Máster en Técnicas Avanzadas en Química. Análisis y Control de  
Calidad Químicos

**Degradación fotocatalítica de Clorhidrato de tetraciclina usando  
nanopartículas de ZnO y N-ZnO, y radiación de luz visible**

*Autor: Angelli Stephanie Pérez Cabeza*

*Tutor/es: Rubén Irusta/ Johanna Zambrano*

## Tabla de contenido

RESUMEN .....	6
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1    Fármacos como contaminantes en aguas.....	7
1.1.1    Estrategias de depuración de aguas usadas para la eliminación de fármacos ...	12
1.2    Procesos Avanzados de Oxidación (POAs) .....	13
1.2.1    Fotocatálisis heterogénea .....	14
1. OBJETIVOS.....	23
2.1    Objetivo Principal .....	23
2.2    Objetivos Secundarios.....	23
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	24
2.1    Materiales y equipos .....	24
2.1.1    Reactivos .....	24
2.1.2    Equipos.....	25
2.1.3    Materiales Auxiliares.....	27
2.2    Métodos .....	29
2.2.1    Síntesis de Nanopartículas de ZnO y N-ZnO.....	29
2.2.2    Caracterización de nanopartículas de ZnO y N-ZnO .....	30
2.2.3    Preparación de muestras y curva de calibración del Clorhidrato de tetraciclina .....	32
2.2.4    Carga de Punto Cero (CPZ) .....	32
2.2.5    Pruebas de Adsorción del Clorhidrato de tetraciclina con la diferentes fotocatalizadores de ZnO y N-ZnO .....	33
2.2.6    Pruebas de fotocatalisis preliminares para la degradación del Clorhidrato de tetraciclina con los diferentes fotocatalizadores de ZnO y N-ZnO.....	34
2.2.7    Estudio de la degradación del Clorhidrato de tetraciclina. Diseño de parámetros 35	
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
3.1    Caracterización.....	39
3.1.1    DRX .....	39
3.1.2    FTIR.....	40
3.1.3    UV-VIS.....	41
3.1.4    SEM Y EDS.....	42
3.2    Curva de calibración del Clorhidrato de Tetraciclina .....	47

3.3 Carga de punto cero (CPZ).....	49
3.4 Pruebas preliminares de Adsorción del Clorhidrato de Tetraciclina con las diferentes Nanopartículas de ZnO y N-ZnO.....	50
3.5 Pruebas preliminares de fotocatalisis para la degradación de Clorhidrato de tetraciclina con las diferentes Nanopartículas de ZnO y N-ZnO. ....	52
3.6 Estudio de la degradación del Clorhidrato de tetraciclina. Diseño de parámetros .....	54
4. CONCLUSIONES .....	62
5. RECOMENDACIONES .....	63
6. BIBLIOGRAFÍA.....	64

## Lista de figuras

Figura 1. Rutas de ingreso de medicamentos y residuos farmacéuticos al medio ambiente. Tomado de(United States Environmental Protection Agency, 2006) .....	8
Figura 2. Fármacos más comúnmente usados y encontrados en el medio ambiente. Tomado de (Pacheco, 2011).....	8
Figura 3. Molécula de Tetraciclina con sus respectivos pKa. Tomado de (Croitoru et al., 2020)11	
Figura 4. Esquema del mecanismo de fotocátalisis usando ZnO como fotocatalizador(Kumari et al., 2019).....	15
Figura 5. Influencia de algunos parámetros físicos que gobiernan la velocidad de reacción (r); A: masa de catalizador, B: longitud de onda, C: concentración inicial de reactivo, D: temperatura, E: Flujo radiante. Tomado de (González, 2013) .....	17
Figura 6. Mecanismo de fotocátalisis con luz visible usando N-ZnO como fotocatalizador. Tomado de(Kumari et al., 2019) .....	22
Figura 7. Reactivo de Clorhidrato de Tetraciclina usado en el desarrollo del estudio.....	24
Figura 8. Montaje de la síntesis de fotocatalizadores de ZnO .....	30
Figura 9. Montaje del proceso de fotocátalisis .....	34
Figura 10. DRX fotocatalizadores sintetizados y comercial.....	39
Figura 11. FTIR de los fotocatalizadores después de la calcinación .....	40
Figura 12. FTIR de los catalizadores previo a la calcinación.....	41
Figura 13UV-VIS fotocatalizadores sintetizados .....	42
Figura 14. SEM y EDS de 5%N-ZnO.....	43
Figura 15. SEM y EDS de 10%N-ZnO.....	44
Figura 16. SEM y EDS de 30%N-ZnO.....	45
Figura 17. SEM y EDS de ZnO sintetizadas .....	46
Figura 18. SEM y EDS de ZnO comercial.....	47
Figura 19. UV-VIS Tetraciclina .....	48
Figura 20. Curva de calibración de la tetraciclina en un rango de 1mg/L a 12mg/L.....	48
Figura 21. Punto de Carga Cero (CPZ) de los fotocatalizadores del estudio .....	50
Figura 22. Curvas de Adsorción en función del pH .....	51
Figura 23. Curvas de Adsorción en función de los fotocatalizadores .....	52
Figura 24.Curva de fotocátalisis de las pruebas preliminares en función del pH .....	53
Figura 25. Curva de fotocátalisis de las pruebas preliminares en función de los fotocatalizadores.....	54
Figura 26. Curva de fotocátalisis del Diseño Experimental .....	55
Figura 27. Curva de fotocátalisis pH constante. Diseño Experimental .....	56
Figura 28. Curva de fotocátalisis a irradiancia constante. Diseño Experimental .....	56
Figura 29. Pruebas de fotocátalisis a concetración del catalizador constante. ....	57
Figura 30. Resultados ANOVA STRATGRAPHIC 18 .....	59
Figura 31. Gráfica factorial de los resultados.....	60
Figura 32. Curva de fotocátalisis. Dosis de fotocatalizador 1g/L, pH 10, irradiancia de 100000 lux.....	60

## Lista de tablas

Tabla 1. Tratamientos primarios, secundarios y terciarios de depuración de aguas.....	13
Tabla 2. Lista de reactivos que se usaron en las diferentes etapas del trabajo experimental ...	24
Tabla 3. Lista de equipos que se usaron en las diferentes etapas del estudio .....	25
Tabla 4. Materiales usados durante la sección experimental.....	28
Tabla 5. Experimentación para las pruebas de adsorción.....	33
Tabla 6. Experimentación para las pruebas preliminares de fotocátalisis.....	35
Tabla 7. Diseño de experimentos para el estudio de fotocátalisis variando 3 parámetros: pH, concentración de fotocatalizador e intensidad de radiación.....	36
Tabla 8. Cristalinidad de los fotocatalizadores .....	39
Tabla 9 LOD y LOQ de la técnica analítica UV-Vis para el clorhidrato de tetraciclina.....	49
Tabla 10. Punto de Carga Cero de los fotocatalizadores usados en el estudio .....	49
Tabla 11. Diseño de parámetros propuesto y los porcentajes de remoción de tetraciclina en cada caso .....	57
Tabla 12. Arreglo ortogonal L8 y cálculo de promedio, factor de corrección y grados de libertad .....	58
Tabla 13. ANOVA de los factores al 95% .....	59

## RESUMEN

El aumento en la esperanza de vida de humanos y animales debido al desarrollo de fármacos, ha conllevado a un aumento en la ingesta y por lo tanto en el desecho de productos farmacéuticos a los efluentes acuíferos. Esta acumulación de contaminantes en el agua ha generado una preocupación en diferentes sectores debido a las potenciales consecuencias nefastas para la salud humana y para el medio ambiente. En el caso específico de los antibióticos, la preocupación se extiende a una resistencia bacteriana que se ha evidenciado en los últimos años y que puede seguir avanzando con la presencia cada vez más acumulada de estos contaminantes en el medio ambiente, especialmente en el medio acuático.

Es bien sabido que muchos productos farmacéuticos, incluidos los antibióticos, son refractarios a procesos de degradación biológica o tratamientos primarios y secundarios de depuración de aguas. Por esta razón, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) se han convertido en una herramienta fundamental en la intención de eliminar contaminantes en el agua, especialmente, aquellos de difícil degradación. La fotocatalisis heterogénea es una opción muy popular para la degradación de fármacos debido a su acción rápida y su posibilidad de hacer uso de energías renovables como la luz solar. Para ello, es importante tener en cuenta un fotocatalizador funcional, especialmente si se va a trabajar con luz visible. El Óxido de Zinc (ZnO), se presenta como una gran opción como fotocatalizador debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, además de su facilidad de funcionalización para el uso con luz visible.

En este trabajo de fin de máster se sintetizaron y usaron nanopartículas de ZnO (ZnONPs) y Nanopartículas de ZnO dopadas con nitrógeno (N-ZnONPs) para fines de degradación fotocatalítica con luz visible del clorhidrato de tetraciclina, un antibiótico altamente usado en medicina humana y veterinaria. Para ello, se realizó un diseño de experimentos clásico preliminar donde se comparó, a diferentes valores de pH, los fotocatalizadores de ZnONPs y N-ZnONPs sintetizados y un fotocatalizador de ZnO de una casa comercial. Adicionalmente, y usando el fotocatalizador con mejores resultados en los estudios preliminares, se realizó un diseño de experimentos tipo factorial multinivel variando tres parámetros claves en la reacción de fotocatalisis: pH, irradiancia de la fuente de luz visible y concentración de fotocatalizador.

Los resultados reflejaron el potencial del ZnO como fotocatalizador en procesos con luz visible logrando una remoción del antibiótico de hasta un 90%.

**Palabras clave:** Contaminantes en aguas, Antibiótico, Clorhidrato de tetraciclina, PAO, Fotocatalisis, ZnO, ZnONPs, N-ZnONPs, Luz visible.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Fármacos como contaminantes en aguas.

La medicina en el siglo XX, y específicamente, el desarrollo de productos farmacéuticos, ha marcado un hito fundamental en el avance científico al permitir tratar y curar muchas enfermedades, aumentando así la esperanza de vida de los humanos, especialmente, en países donde el uso de medicamentos es más usual (Lichtenberg, 2014). Adicionalmente, la salud de los animales se ha convertido en un componente fundamental en la producción alimentaria, así como también la salud de las mascotas en los hogares ha tomado un nuevo valor significativamente alto. Esta situación hace comprensible la necesidad de aumentar la ingesta de medicamentos en humanos y animales convirtiendo la industria farmacéutica, la industria ganadera, los hospitales, las clínicas veterinarias e inclusive los hogares en fuentes de residuos farmacéuticos, llegándose a encontrar más de 150 residuos farmacéuticos en lugares tan remotos como el ártico (Jaimes and Vera, 2020).

Como se muestra en la figura 1, Los productos farmacéuticos pueden ingresar al medio ambiente por diferentes rutas, incluidos los desechos urbanos e industriales o la escorrentía agrícola. Los fármacos utilizados en la medicina humana se descargan principalmente al medio ambiente desde la Estación depuradora de Aguas Residuales (EDAR). De hecho, en el caso de los antibióticos, por ejemplo, después de la ingestión, una gran cantidad de antibióticos se metaboliza solo parcialmente y los metabolitos pueden retener su actividad antibiótica. Para algunos antibióticos como las tetraciclinas, la excreción generalmente excede el 50% de la dosis administrada (Agwuh and MacGowan, 2006). En cuanto a los compuestos farmacéuticos presentes en los efluentes de hospitales, los antibióticos son quienes merecen la mayor atención. En estudios realizados en Alemania se ha determinado que el 26% de los antibióticos son consumidos en hospitales (Urbina and Solano, 2020)

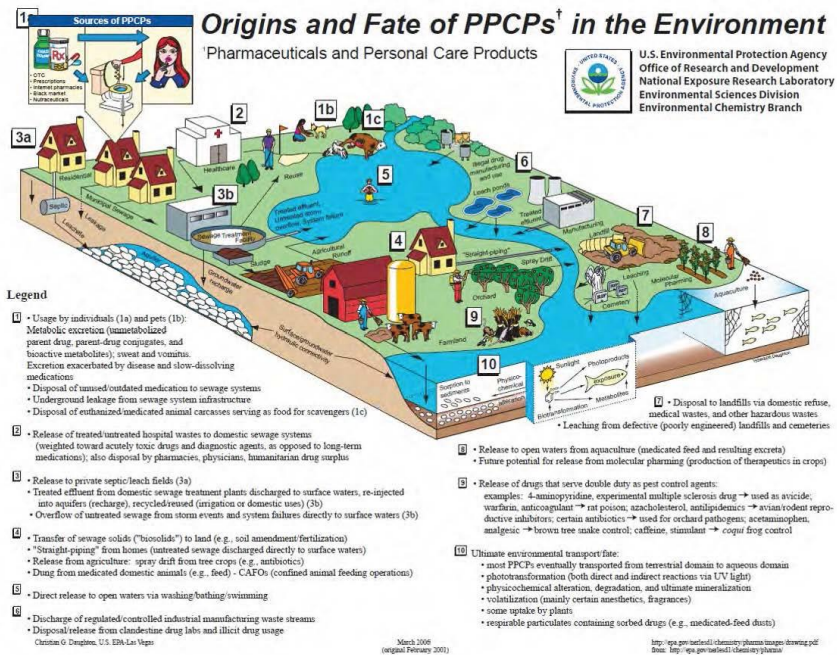


Figura 1. Rutas de ingreso de medicamentos y residuos farmacéuticos al medio ambiente. Tomado de (United States Environmental Protection Agency, 2006)

De esta manera, la atención de la comunidad internacional ha crecido debido a que están detectando fármacos frecuentemente en el medio ambiente (efluentes de plantas depuradoras, aguas superficiales, aguas subterráneas y aguas de mar). Las principales categorías de compuestos farmacéuticos para consumo humano y los productos más encontrados en el medio ambiente se muestran en la Figura 2.

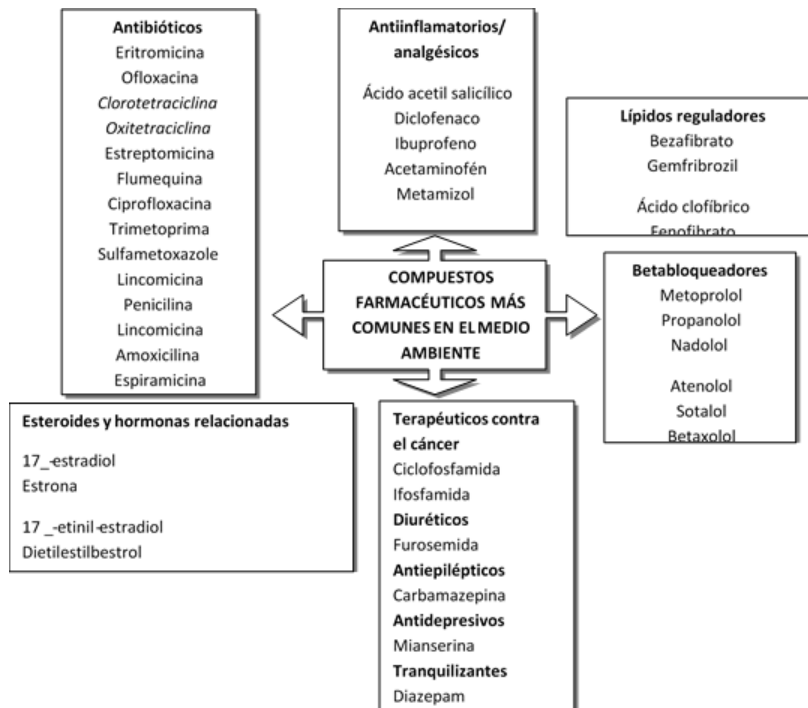


Figura 2. Fármacos más comúnmente usados y encontrados en el medio ambiente. Tomado de (Pacheco, 2011)



Entre los compuestos más comunes presentes en las aguas naturales, se encuentra el ibuprofeno, un potencial disruptor endocrino. Este es un medicamento ampliamente utilizado en todo el mundo y en numerosos estudios, se habla de concentraciones de 0,05 a 0,28 µg/L en aguas superficiales(Daghrir and Drogui, 2013). Asimismo, aproximadamente 10000 km de tramo de ríos en países europeos tienen concentraciones de diclofenaco por encima del límite de 100 ng/L, y si esta tendencia continúa, la pasivación de efluentes farmacéuticos en las vías fluviales podría aumentar en dos tercios antes de 2050(Daghrir and Drogui, 2013). Por otro lado, varios estudios han informado que antibióticos como la ciprofloxacina y la ofloxacina se detectaron en concentraciones más elevadas en los efluentes hospitalarios vertidos en el río Ter de España.(Pacheco, 2011)

La preocupación real del continuo desecho de fármacos es que, aunque puedan encontrarse en bajas cantidades, su entrada continua al ecosistema puede generar daños en la fauna y flora acuática, así como en la salud de los humanos y demás animales terrestres. Un estudio revela que, a bajas concentraciones de diclofenaco, (1µg/L), las truchas arcoíris presentan alteraciones en ciertos órganos, mientras que en los peces, la presencia de propanolol en el agua, interfiere en su capacidad de intercambio de oxígeno con el medio ambiente\_(Owen *et al.*, 2007). Igual de alarmante, la presencia de antibióticos en el agua y los ecosistemas relacionados ya está provocando un aumento en la resistencia de bacterias a dichos fármacos(Khurana *et al.*, 2016). Por esta razón, los fármacos forman parte de los ahora conocidos como CONTAMINANTES EMERGENTES(Jaimes and Vera, 2020).

Debido a estas múltiples preocupaciones junto con la creciente demanda de agua potable, los proyectos de recuperación de agua se están popularizando en todas partes del mundo.

Antibióticos. Las Tetraciclinas

Los antibióticos se clasifican comúnmente como bactericidas cuando matan a las bacterias infectantes o como bacteriostáticos cuando inhiben el crecimiento sin matar las bacterias(Nilsson-Ehle *et al.*, 1976). Se pueden agrupar en diferentes clases como aminoglicósidos, β-lactámicos, tetraciclinas y quinolonas según su estructura química y modo de acción(Vartanian, Goolsby and Brodbelt, 1998). El amplio uso de antibióticos ha contribuido a la diseminación de estos compuestos en el medio ambiente, especialmente en las masas de aguas.

#### Las tetraciclinas en el medio ambiente

Los antibióticos de tetraciclina son bacteriostáticos para una amplia gama de bacterias gram-positivas y gram-negativas. En las bacterias, la tetraciclina bloquea la unión de aminoacil-tRNA al complejo mRNA-ribosoma, inhibiendo así la síntesis de proteínas y el crecimiento de células bacterianas. El interés en la estructura de la tetraciclina aumentó cuando se descubrió que se podían modificar hasta siete sustituyentes sin disminuir la

actividad biológica, lo que llevó a una búsqueda intensificada de antibióticos de tetraciclinas nuevos y más eficaces producidos sintéticamente.

Debido a su actividad frente a una gran variedad de microorganismos, se han convertido en antibióticos de uso habitual en seres humanos y en animales. Después de la medicación, más del 70% de los antibióticos de tetraciclina se excretan y liberan en forma activa al medio ambiente a través de la orina y las heces de humanos y animales (Agwuh and MacGowan, 2006). Su carácter altamente hidrófilo y baja volatilidad han dado como resultado una persistencia significativa en el medio acuático.

Investigaciones recientes (Miyata *et al.*, 2011) muestran que los antibióticos de tetraciclina ocupan el segundo lugar en la producción y el uso de antibióticos en todo el mundo y el primer lugar en China. Las tetraciclinas se consideran una de las clases de antibióticos más baratas disponibles en la actualidad. Los hace atractivos para su uso en países en desarrollo con presupuestos limitados para el cuidado de la salud. Por ejemplo, la cantidad de antibióticos de tetraciclina utilizados en la Unión Europea en 1997 con fines terapéuticos fue de alrededor de 2294 toneladas, mientras que durante el período 2000-2001 el consumo de antibióticos de tetraciclina en EE. UU. Aumentó de 3000 a 3200 toneladas (Michalova, Novotna and Schlegelova, 2004).

Debido a su amplio uso, la mayor parte de la evidencia real sugiere que los antibióticos de tetraciclina son compuestos omnipresentes que se encuentran en diferentes compartimentos ecológicos. Recientemente, el uso de técnicas analíticas sofisticadas, como la cromatografía líquida combinada con la espectrometría de masa (LC/MS/MS), ha permitido la detección de tetraciclinas en tierra cultivada en concentraciones de 0.3 µg/kg, lo que demuestra que este grupo de antibióticos es persistente y puede acumularse en el suelo después de la fertilización con abono animal (Hamscher *et al.*, 2005). Por otro lado, un estudio de United States Geological Survey determinó niveles perceptibles de tetraciclinas en varios ríos de EE.UU., con concentraciones de 0.05 µg/L a 0.10 µg/L para tetraciclina (TC), 0.10 µg/L de oxitetraciclina (OTC) y de 0.05 µg/L a 0.10 µg/L de clorotetraciclina (CTC) (Hamscher *et al.*, 2005).

En la actualidad, no hay ninguna normativa que regule las concentraciones máximas de estos antibióticos presentes en las aguas, sin embargo, la Unión Europea ha fijado los límites residuales máximos (MRL) de tetraciclinas en alimentos como: músculos (0.1 µg/L), riñones (0.6 µg/L), huevos (0.2 µg/L) y leche (0.1 µg/L). El MRL es la suma de oxitetraciclina, tetraciclina, clorotetraciclina. En USA existe un MRL similar para riñones (0.6 µg/L), hígado (0.3 µg/L), huevos (0.2 µg/L), músculo (0.1 µg/L) y leche (0.1 µg/L). Lo extendido de su uso ha provocado que se hayan detectado tetraciclinas (TCs) en aguas superficiales en el rango de 0.11-4.20 µg/L, así como en los influentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, en un rango de valores de: 0.046-1.3 µg/L para la TC, 0.27-0.97 µg/L para la CTC y 0.24 µg/L para la OTC (Zurhelle *et al.*, 2000).

Como se ha mencionado en varias ocasiones, la presencia de trazas de estos compuestos en el medio ambiente provoca la aparición de microorganismos resistentes a estos antibióticos, siendo potencialmente tóxicos para los seres humanos debido a su presencia en las aguas destinadas a consumo, o bien, cuando se emplean aguas contaminadas con TCs en el riego de frutales y vegetales.

#### 1.1.1.1 Clorhidrato de Tetraciclina o Tetraciclina. Propiedades físico-químicas.

El clorhidrato de tetraciclina, o simplemente tetraciclina es un polvo cristalino amarillo e inodoro. La tetraciclina es estable en el aire, pero la exposición a la luz solar intensa hace que se oscurezca. Su potencia se ve afectada en soluciones de pH por debajo de 2 y se destruye rápidamente con soluciones de hidróxido alcalino (Pacheco, 2011). La tetraciclina es muy poco soluble en agua, libremente soluble en ácido diluido y en soluciones diluidas de hidróxido alcalino, escasamente soluble en alcohol y prácticamente insoluble en cloroformo y en éter. El nombre químico del clorhidrato de tetraciclina es 4-(dimetilamino)1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahidro-3,6,10,12,12a-pentahidroxi-6-metil-1,11-monoclorhidrato de dioxo-2-naftacenocarboxamida (Stephens *et al.*, 2002). Esta nomenclatura se deriva de las sustituciones de cuatro anillos en el núcleo hidronaftaceno. (Figura 3). Su peso molecular es 480 g/mol.

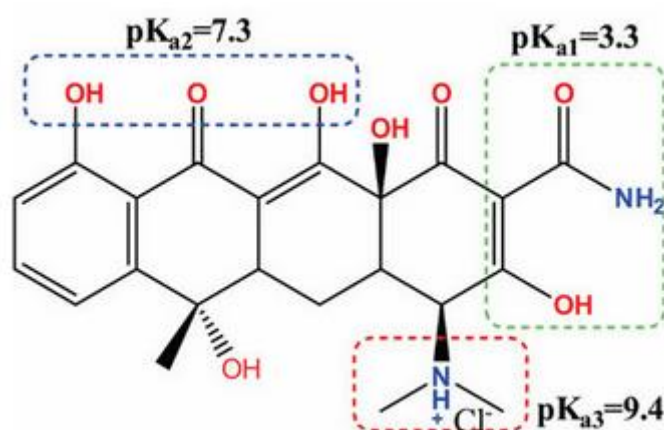


Figura 3. Molécula de Tetraciclina con sus respectivos pKa. Tomado de (Croitoru *et al.*, 2020)

Las tetraciclinas son estables a pH ácidos y muy sensibles a pH básicos. Para el clorhidrato de tetraciclina, como se muestra en la figura 3, el sistema de triona conjugado (que involucra al grupo amida) es responsable de pK<sub>a1</sub> = 3.3. El sistema de enona fenólica conjugada débilmente básica se involucra a pH = 7.3, debido a una disminución del 25% en el valor de los coeficientes de difusión de tetraciclina, en comparación con pH = 3. Los grupos amino se ionizan solo a pH > 8, que está muy por fuera los umbrales de pH para el cuerpo humano (Stephens *et al.*, 2002).

### 1.1.1 Estrategias de depuración de aguas usadas para la eliminación de fármacos

Convencionalmente, los contaminantes dañinos se eliminan de las aguas residuales con un enfoque de barrera múltiple. Las técnicas de tratamiento primario y secundario están bien establecidas (Krzeminski *et al.*, 2019). Sin embargo, recientes han demostrado que los sistemas de tratamiento convencionales, resultan inadecuados para destruir de forma efectiva este tipo de compuestos orgánicos, debido a su compleja estructura molecular, estabilidad química y a las bajas concentraciones en las que se encuentran. Así, en algunos casos, el porcentaje de compuesto que se elimina puede ser inferior al 10\_% (Roccaro, 2018). Por lo tanto, actualmente, son requeridos tratamientos terciarios más efectivos y específicos para reducir el impacto ambiental y potencial de los efluentes y cumplir con la legislación vigente que cada vez es más estricta.

De esta manera, el objetivo del tratamiento primario es variado, ya que puede consistir en regular pH, temperatura, color, olor, reducción de sólidos suspendidos, eliminación de materia flotante y elementos que pudieran dañar etapas posteriores de tratamiento. El tratamiento secundario tiene por objeto reducir los niveles de contaminación química y biológica (DQO, DBO respectivamente) a través de procesos químicos y/o biológicos. Mientras que los tratamientos terciarios buscan reducir los niveles de patógenos para desinfectar el efluente y complementar la remoción de materia contaminante del agua. En la tabla 1 se muestran tratamientos primarios, secundarios y terciarios para la depuración de aguas (*Tratamientos primario, secundario y terciario en la depuración de agua residual*. - Axisima®, ingeniería y medio ambiente, no date)

Debido a la naturaleza resistente de los fármacos a los tratamientos de degradación, no es de extrañar que la investigación para la remoción de fármacos se haya dirigido recientemente hacia la aplicación de procesos no biológicos con énfasis en los Procesos Avanzados de Oxidación. Asimismo, este trabajo se centra en la fotocatalisis heterógena como posible tratamiento terciario para la remoción de tetraciclina en agua.

Tabla 1. Tratamientos primarios, secundarios y terciarios de depuración de aguas

Tratamientos primarios	Tratamientos secundarios	Tratamientos terciarios
Homogenización	Lodos activados:	Membranas:
Neutralización	- Convencional	- Microfiltración
Ajuste de pH	- Oxígeno puro	- Ultrafiltración
Coagulación	- Aireación extendida	- Osmosis inversa
Floculación	- De lecho móvil	- Electrodialisis
Flotación	- De lecho fijo	Intercambio iónico
Filtración	- De lecho fluidizado	Adsorción
Desarenado	Biodiscos	Procesos Avanzados de oxidación:
Desaceitado	Filtros biológicos	- Electrólisis
Cribado	Lagunas aerobias	- Reactivo fenton
Otros	Lagunas anaerobias	- Ozono
	Digestión Anaerobia	- Fotocatálisis basada en irradiación ultravioleta (UV) o solar visible
	Sedimentación	- Oxidación por ultrasonidos
	Otros	- Otros

## 1.2 Procesos Avanzados de Oxidación (POAs)

Los POAs o AOPs (por sus siglas en inglés Advanced Oxidation Processes) se pueden definir ampliamente como métodos de oxidación en fase acuosa basados en la intermediación de especies altamente reactivas, hablándose principalmente de radicales hidroxilo en los mecanismos que conducen a la destrucción del contaminante objetivo (Mantzavinos and Psillakis, 2004). Los POAs claves incluyen fotocátalisis heterogénea y homogénea basada en irradiación ultravioleta (UV) o solar visible, electrólisis, ozonización, el reactivo de Fenton, oxidación por ultrasonidos y aire húmedo, mientras que los procesos menos convencionales, pero en evolución incluyen radiación ionizante, microondas, plasma pulsado y el reactivo ferrato. Aunque el tratamiento de agua y aguas residuales es, con mucho, el área más común de investigación y desarrollo, los POA también han encontrado aplicaciones tan diversas como el tratamiento de aguas subterráneas, remediación de suelos, acondicionamiento

de lodos de aguas residuales municipales, producción de agua ultrapura y tratamiento de compuestos orgánicos volátiles y control de olores.(Andreozi *et al.*, 1999)

Existe un interés creciente en el uso de POA para la eliminación de productos farmacéuticos del agua y esto se refleja en el número creciente de artículos de revistas publicados en los últimos años (Comninellis *et al.*, 2008)(Mantzavinos and Psillakis, 2004). De los estudios realizados se ha podido sugerir:

- ✓ Con respecto a la eficiencia del tratamiento, los POA generalmente son capaces de destruir completamente el producto farmacéutico específico en cuestión, pero esto no necesariamente va acompañado de una mineralización total. En varios casos, los subproductos de la degradación son más biodegradables y menos tóxicos que el sustrato original, lo que implica que puede ser factible un postratamiento biológico.
- ✓ En cuanto al tipo de POA empleado, la fotocatalisis heterogénea con semiconductores, la ozonización y las reacciones de Fenton y similares son los más populares, mientras que otros procesos involucran oxidación con aire húmedo, electrólisis y sonólisis.
- ✓ Con respecto a la matriz del agua, la mayoría de los estudios tratan con soluciones acuosas modelo y aguas superficiales (es decir, de ríos o lagos), mientras que las aguas residuales reales de plantas de tratamiento de aguas residuales o efluentes de unidades industriales farmacéuticas han recibido menos atención.
- ✓ Finalmente, los productos farmacéuticos probados con mayor frecuencia son diclofenaco, carbamazepina, sulfametoxazol, ácido clofíbrico y 17 $\beta$ -estradiol.

### 1.2.1 Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis de semiconductores heterogéneos es una tecnología emergente con ventajas clave que incluyen el funcionamiento en condiciones ambientales, así como el hecho de que el catalizador en sí es económico, disponible comercialmente en diversas formas cristalinas y características de partículas, no tóxico y fotoquímicamente estable(Doll and Frimmel, 2004). Las reacciones fotocatalíticas comienzan cuando las nanopartículas de Zn, por ejemplo, absorben fotones con la energía adecuada de la fuente de luz, lo que lleva a la formación de pares de electrones y huecos ( $e^- - h^+$ )(Lee *et al.*, 2016). Para lograr una alta eficacia fotocatalítica, la tasa de recombinación debe ser menor. Durante el proceso de recombinación de pares de electrones y huecos, algunos pares de electrones y huecos escapan del proceso, migran a la superficie del catalizador y reaccionan con grupos hidroxilo (OH), H<sub>2</sub>O o el oxígeno para producir radicales hidroxilo ( $\bullet$  OH) altamente reactivos o superóxido. radicales libres que son lo suficientemente fuertes como para romper diferentes enlaces (C - C, C = C y C = O) presentes en contaminantes orgánicos que conducen a la formación de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y otros

compuestos inorgánicos(Xuan *et al.*, 2019). En la figura 4 se muestra un mecanismo general para la fotodegradación de contaminantes utilizando el material semiconductor.

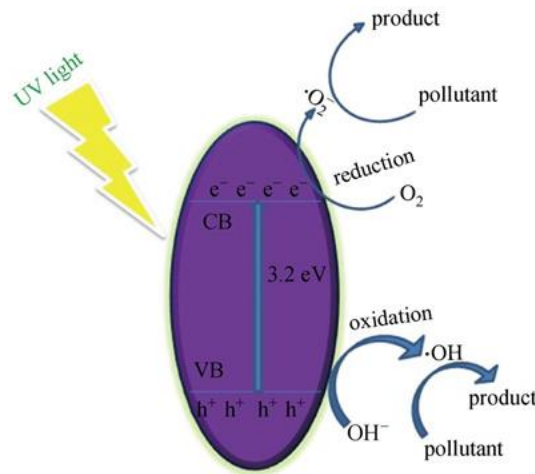
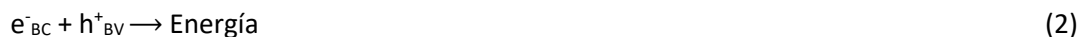


Figura 4. Esquema del mecanismo de fotocatalisis usando ZnO como fotocatalizador(Kumari *et al.*, 2019)

La actividad fotocatalítica del ZnO hacia la fotodegradación de contaminantes orgánicos consiste principalmente en los siguientes cuatro pasos:

(i) Inducción de portadores de carga: cuando el ZnO se expone con fotones de energía apropiada, los electrones presentes en la banda de valencia (VB) se excitan en la banda de conducción (CB) y generan pares de electrones-huecos ( $e^- - h^+$ ) (Ecuación 1 y 2)(Kumari *et al.*, 2019).



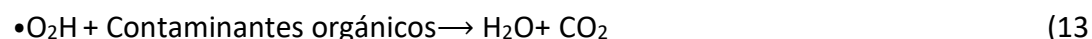
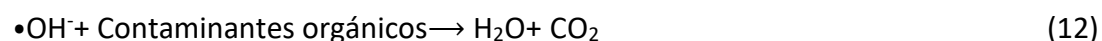
(ii) Captura de portadores de carga: el agujero de VB reacciona con el agua o el ión hidroxilo para generar el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), que es un oxidante no selectivo extremadamente fuerte que conduce a la degradación parcial o completa de los componentes orgánicos. compuestos. Además, el alto poder oxidativo del agujero también permite la oxidación directa de contaminantes a intermedios reactivos. Simultáneamente, el electrón excitado en CB se combina con  $\text{O}_2$  (el oxígeno molecular) para formar un anión de radical libre superóxido reactivo ( $\bullet\text{O}^-$ ) junto con radicales de hidroperóxido ( $\bullet\text{O}\text{H}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como se indica en las siguientes reacciones. (Ecuaciones 3-10)(Kumari *et al.*, 2019)





(iii) Recombinación de portadores de carga: la recombinación de portadores de carga fotoinducida puede tener lugar en el interior o en la superficie de los fotocatalizadores y evoluciona en forma de calor como subproducto.(Panthi *et al.*, 2015)

(iv) Disociación de contaminantes orgánicos: Las especies de oxígeno altamente reactivas como los radicales  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2\text{H}$  y  $\bullet\text{O}_2^-$  en las Ecs. (3) - (10) reaccionarán más con contaminantes y resultarán en su degradación la disociación de contaminantes orgánicos(Panthei *et al.*, 2015)



Además de  $\text{TiO}_2$  (catalizador empleado para casi todos los estudios de tratamiento fotocatalítico de productos farmacéuticos), se han empleado  $\text{ZnO}$  y  $\text{CdS}$  como fotocatalizadores en el tratamiento de aguas(Chatzitakis *et al.*, 2008). En el contexto del tratamiento con productos farmacéuticos, Castro et al. (2009) compararon la actividad catalítica de  $\text{ZnO}$  y  $\text{Degussa TiO}_2$  para la degradación de tetraciclina e informaron que el  $\text{ZnO}$  era más efectivo que el  $\text{TiO}_2$ (Palominos *et al.*, 2009).

A pesar de los promisorios resultados de las investigaciones de fotocatalisis usando UV, desde un punto de vista económico, el uso de luz UV limita y encarece el proceso. Por ello, es probable que la fotocatalisis también se beneficie del uso de fuentes de energía renovables para impulsar el proceso. En esta dirección, la fotocatalisis solar para el



tratamiento de productos farmacéuticos ha ganado una atención considerable. Recientemente se ha desarrollado un sistema fotocatalítico solar que comprende 100 m<sup>2</sup> de colectores parabólicos compuestos para tratar efluentes a flujos de hasta 250 L/h. Esta unidad de escala industrial, cuya aplicación ha sido demostrada para el tratamiento de soluciones de  $\alpha$ -metilfenilglicina, está diseñada para tratar diversos tipos de efluentes mediante una combinación de pretratamiento de foto-Fenton solar y post-tratamiento de biomasa inmovilizada.

En la degradación fotocatalítica de la tetraciclina, Wu et al. (2020), reportaron por primera vez, degradación de tetraciclina con TiO<sub>2</sub> usando luz visible. De esta manera se logró una eficiencia del 25,1% de eliminación de tetraciclina, incluso con una irradiación de luz de 700 nm. Además, se demostró que las especies radicales O<sup>·2-</sup>, que se generaron a partir de la fotoexcitación de un complejo de superficie entre las moléculas de tetraciclina y el TiO<sub>2</sub>, desempeñaron un papel fundamental en la degradación fotocatalítica de tetraciclina con luz visible.

### 1.2.1.1 Parámetros que influyen en las reacciones de fotocatalisis heterogénea

Un proceso fotocatalítico es fuertemente dependiente de ciertos parámetros que logran la eficacia y el grado de oxidación, y que, además, gobiernan la cinética de la fotomineralización. En la figura 4 se ilustran algunos de estos parámetros.

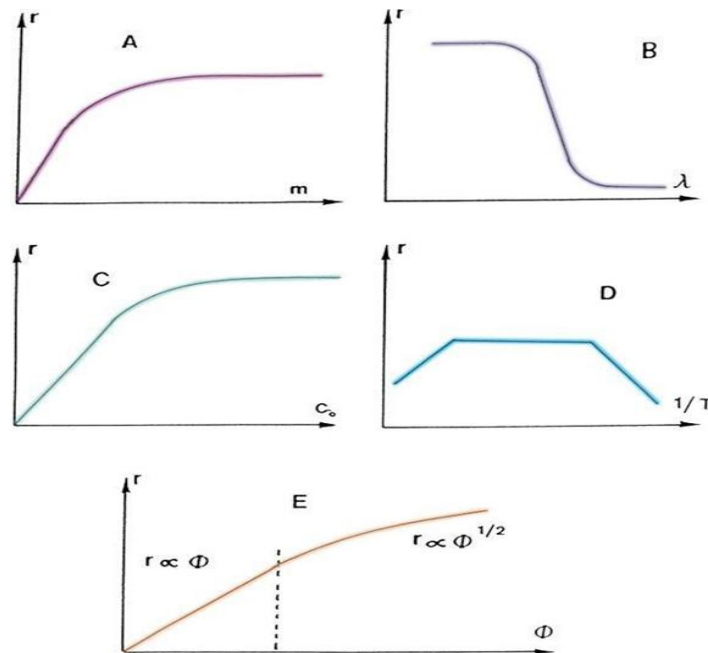


Figura 5. Influencia de algunos parámetros físicos que gobiernan la velocidad de reacción ( $r$ ); A: masa de catalizador, B: longitud de onda, C: concentración inicial de reactivo, D: temperatura, E: Flujo radiante. Tomado de (González, 2013)

Masa del catalizador: Cuando trabajamos con metales semiconductores como el ZnO en suspensión, mejora el índice de mineralización cuanto mayor sea la concentración del catalizador, hasta llegar a un valor a partir del cual ya no aumenta la mineralización. Este valor depende de la geometría y las condiciones de operación que tengamos en el fotorreactor, y se corresponde al punto en el que todas las partículas de catalizador se encuentren iluminadas. Pero también depende de otros factores, cuanto mayor sea la concentración del catalizador, mayor será la turbidez del agua, lo cual nos va a impedir que penetre bien la luz en el reactor. Por lo que para cualquier proceso fotocatalítico, hay que buscar la concentración óptima de catalizador, evitando así excesos y asegurando una absorción total de los fotones (González, 2013)

Longitud de onda: En función del catalizador empleado, el uso de las distintas fuentes de luz con diferentes longitudes de onda, van a tener un fuerte impacto sobre la velocidad de reacción. La velocidad experimenta una variación en función de la longitud de onda, que dependerá del espectro de absorción del catalizador, con un valor umbral mínimo de longitud de onda correspondiente a su "bandgap" o energía de salto de banda ( $E_g$ )(González, 2013).

Concentración de contaminante: Normalmente, la desaparición de un contaminante en fotocatalisis, sigue inicialmente una cinética de Langmuir-Hinshelwood. Este modelo nos dice que la velocidad de reacción ( $r$ ) es proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato ( $S_x$ ) y a la constante cinética de la reacción ( $k_r$ ), que depende también de la concentración del contaminante ( $C$ ) y de la constante de adsorción ( $K$ ) del reactivo. A medida que avanza la oxidación, y el contaminante se va degradando, la superficie del catalizador cubierta disminuye, siempre y cuando los productos de reacción no queden adsorbidos en la superficie. Para disoluciones diluidas ( $C < 10^{-3}$  M),  $KC$  se va haciendo cada vez más pequeño ( $KC \ll 1$ ), y la reacción se hace de orden aparente uno, mientras que a concentraciones mayores, de  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $KC$  se va haciendo cada vez más grande ( $KC \gg 1$ ), y la velocidad de reacción es máxima, siendo de orden aparente cero (González, 2013)

Temperatura: Debido a la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente. La temperatura para nuestro trabajo se considera un parámetro secundario, ya que la energía de activación es nula y la energía aparente de activación experimental es muy pequeña en un rango medio de temperaturas entre 20 y 80 °C. A temperaturas muy bajas, de -40 °C a 0 °C, la actividad disminuye y la energía de activación se vuelve positiva, mientras que a temperaturas más altas, mayores de 70 u 80 °C, para varios tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye y la energía de activación aparente se vuelve negativa, como podemos ver en la Como consecuencia de esto, la temperatura óptima está comprendida entre 20 y 80 °C. Estos procesos fotocatalíticos son atractivos desde el punto de vista medioambiental, por no necesitar un aporte de calor, y no tener necesidad de malgastar energía en calentar agua que posee una alta capacidad calorífica (González, 2013)

Flujo radiante: Para todas las reacciones fotocatalíticas, la velocidad de reacción ( $r$ ) es proporcional al flujo radiante ( $\phi$ ), lo que nos confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso fotocatalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Por encima de un valor alrededor de  $\phi=250 \text{ W/m}^2$ , la velocidad de reacción se vuelve proporcional  $\phi^{1/2}$ , lo que nos indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, favoreciendo así la recombinación electrón-hueco. Por lo tanto, en cualquier proceso fotocatalítico, la utilización óptima de la energía tiene lugar cuando la irradiación se corresponde con el rango dentro del cual  $r$  sea proporcional al flujo radiante (González, 2013)

pH: Este parámetro también nos puede afectar de forma significativa en el comportamiento del fotocatalizador. Influye en la carga de las partículas, el tamaño de los agregados y sus formas, y las posiciones de las capas de conducción y de valencia. Pero también está comprobado que no hay dependencia excesivamente fuerte en pHs que vayan de 4 a 10; además, trabajar a pHs que salgan de este intervalo, no tendría utilidad medioambiental ni económica (González, 2013).

El pH en el que la superficie de un óxido está descargada se denomina Punto de Carga Cero (PCZ). Si trabajamos con pHs menores que las del PCZ, la superficie del catalizador se carga positivamente ejerciendo atracción electrostática hacia los compuestos que estén cargados negativamente. A pHs mayores que el PCZ, ocurre lo contrario, la superficie estará cargada negativamente y repelerá compuestos aniónicos. Por lo que será preferible no trabajar cerca del PCZ, ya que la ausencia de fuerzas de repulsión entre las partículas del catalizador, hace que se formen agregados que tienen más facilidad para precipitarse, y es necesaria una buena agitación. Además, también tendrá repercusión el aumento del tamaño de los agregados a la hora de transmitir y absorber la luz (González, 2013)

Oxígeno: Hay estudios que reflejan la diferencia entre dos experimentos, uno burbujeando y otro sin burbujear oxígeno en el reactor, en los que se observa un claro aumento de la degradación del contaminante al burbujear oxígeno, desde un 62 hasta un 70 %. Prácticamente todos los contaminantes orgánicos aumentan algo su degradación al haber más oxígeno en disolución. También se ha demostrado, que el hecho de tener oxígeno presente suele aumentar la mineralización de los contaminantes, ya que actúa a través de dos vías, sirve como oxidante suplementario en el medio, y acelera la velocidad de degradación. Los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  /  $\text{HO}_2^{\bullet}$ , además, son especies altamente reactivas que pueden reaccionar directamente con los contaminantes orgánicos oxidándolos (González, 2013)

### 1.2.1.2 Nanomateriales de ZnO y N-ZnO como fotocatalizador para procesos con luz visible

A medida que la extensión de la contaminación ambiental global y el desperdicio de energía aumentan continuamente, el desarrollo de una tecnología ecológica de bajo costo se vuelve cada vez más importante. La fotocatalisis asistida por semiconductores, una tecnología ecológica de bajo costo, abrió una nueva puerta para la eliminación de dichos contaminantes orgánicos que utiliza directamente la luz solar para disociar los contaminantes orgánicos en CO<sub>2</sub>, agua o aire y ayuda a reducir la contaminación ambiental. Varios tipos de semiconductores utilizados en la fotocatalisis son ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, CdS entre otros (Kumari *et al.*, 2019).

Los fotocatalizadores de semiconductores de bajo costo con alta eficiencia fotocatalítica ofrecen un gran poder para la purificación ambiental y para convertir la energía luminosa en energía química. Entre estos semiconductores antes mencionados, el ZnO se considera un fotocatalizador semiconductor adaptable para la fotooxidación de contaminantes orgánicos (Majumder *et al.*, 2020). El ZnO es un material ecológico, ya que es congruente con los organismos vivos y proporciona una amplia gama de aplicaciones diarias sin ningún efecto de riesgo para la salud humana y el medio ambiente (Lee *et al.*, 2009). La mayor conveniencia del ZnO es su capacidad para absorber una región muy grande del espectro solar y más cuantos de luz que otros semiconductores de óxido metálico. El ZnO es un semiconductor típico con una amplia banda prohibida de 3,37 eV, una gran energía de enlace de excitación de 60 meV a temperatura ambiente, un costo muy bajo en comparación con otros óxidos metálicos, alta fotosensibilidad y estabilidad ambiental, por lo que se usa ampliamente como un fotocatalizador para disminuir los contaminantes orgánicos presentes en el agua y el aire (Lee *et al.*, 2016).

#### Modificación del ZnO

La mejora de las propiedades del ZnO se ha convertido en un trabajo desafiante en la actualidad. Por lo tanto, se han utilizado varios tipos de métodos para mejorar la actividad fotocatalítica del ZnO, como el proceso de coprecipitación (Subhendu K. Panda, Apurba Dev and Chaudhuri\*, 2007), la técnica de evaporación térmica (Lu *et al.*, 2009), el método hidrotermal (C and D, 2006) y la sulfuración a alta temperatura de ZnO con gases H<sub>2</sub>S (Di Paola, Addamo and Palmisano, 2003).

Además, la recombinación de huecos y electrones fotoinducidos es el principal inconveniente de la fotocatalisis asistida por semiconductores, que reduce la eficiencia cuántica de los fotocatalizadores y da como resultado el desperdicio de energía. Por lo tanto, para mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores, la tasa de recombinación debe ser baja, lo que prolonga la vida de los portadores de carga (Kumari *et al.*, 2019). El dopaje metálico o no metálico podría contrarrestar el problema de la recombinación mejorando la separación de carga entre electrones y huecos. Además, los dopantes

pueden atrapar electrones, reducir la posibilidad de recombinación electrón-hueco y acelerar el sistema fotocatalítico. Para mejorar la actividad fotocatalítica del ZnO, generalmente se consideran tres estrategias: (i) introducir diferentes dopantes metálicos o no metálicos (Fe, Cu, Ag, Sn, C, N, F, P, S, Si) en ZnO para intercalar los niveles de donantes localizados en la banda prohibida (ii) construir fotocatalizadores heteroestructurados basados en ZnO hibridando con otros óxidos metálicos semiconductores como CeO, CuO, CdS, TiO, etc. (Chen *et al.*, 2008)

El ZnO generalmente muestra conductividad de tipo “n” debido a defectos intrínsecos que tienen intersticiales de Zn y O vacantes. Para mejorar las propiedades del ZnO, el dopaje de no metales de tipo “p” como C, N, B, P y Si en ZnO se ha convertido en un tema candente de investigación y surge una nueva posibilidad para el desarrollo de materiales fotocatalíticos inducidos por la energía solar (Kumari *et al.*, 2019). Se cree que el dopaje no metálico en el fotocatalizador asistido por semiconductores ZnO es una forma conceptualmente simple y prometedora de mejorar la eficiencia fotocatalítica del fotocatalizador de ZnO para la limpieza ambiental. En la actualidad, los materiales de carbón que incluyen grafito, negro de carbón, carbón activado, fibras de carbón, nanotubos de carbón (CNT) y fullerenos se combinan con semiconductores para aumentar la actividad fotocatalítica. La adición de grafeno en semiconductores extiende la capacidad de absorción de luz, mejora la tasa de migración de los portadores de carga y aumenta la capacidad de adsorción de contaminantes (Guozhen Shen *et al.*, 2005). Por otro lado, Ohno *et al.* demostró que el dopaje con azufre en ZnO es una forma eficiente de estrechar la banda prohibida y también es útil para cambiar la longitud de onda del umbral a la región de luz visible (Ohno *et al.*, 2004). Chen y col. informó que la introducción de no metales (S, N, C) puede afectar la cristalización y las propiedades estructurales del ZnO, lo que puede modificar la actividad fotocatalítica aumentando la absorción de luz y disminuyendo la recombinación de portadores de carga fotogenerados (Chen *et al.*, 2008). De manera similar, el ZnO dopado con N también ayuda en el estrechamiento de la banda prohibida, así como en el desplazamiento de la banda prohibida hacia la región de luz visible. (Zong *et al.*, 2013)

#### Nanopartículas de Zinc dopadas con Nitrógeno (N-doped ZnO)

Entre los elementos no metálicos, el N ha sido considerado como uno de los dopantes de tipo “p” más apropiados gracias a su no toxicidad, abundancia de radio atómico, similar al del O y menor electronegatividad y energía de ionización que las del átomo de O. El dopaje N ayuda a convertir el tipo “n” en la estructura de semiconductores de ZnO tipo “p”. Dado que el radio iónico de N a O es casi similar, una fuerte contribución de la mezcla de su orbital 2p con el orbital 2p de O ayuda en el estrechamiento de la banda prohibida, lo que mejora la absorción de iones OH<sup>-</sup> o radicales •OH en la superficie del catalizador y por lo tanto su actividad fotocatalítica (Silva *et al.*, 2016).

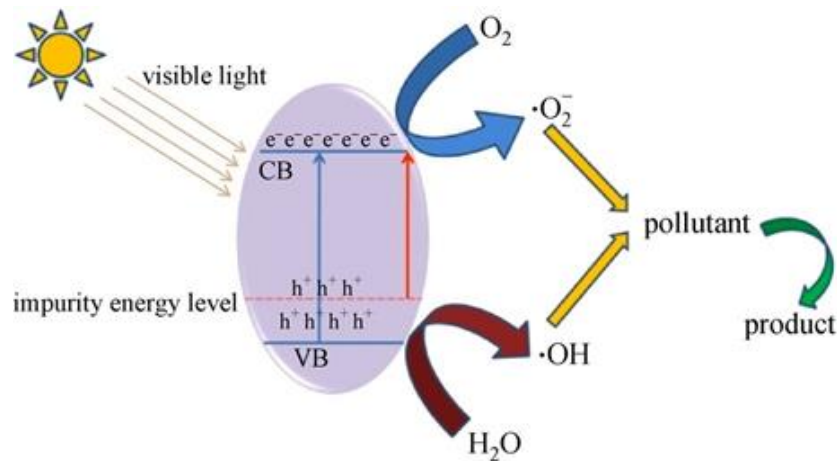


Figura 6. Mecanismo de fotocatalisis con luz visible usando N-ZnO como fotocatalizador. Tomado de(Kumari et al., 2019)

Como se muestra en la Figura 5, con la adición de N, se forma una interbanda entre VB y CB de ZnO, lo que resulta en la disminución de la energía de banda prohibida, así como en la generación de una gran cantidad de huecos en VB que convierte el semiconductor de tipo “n” al tipo “p”. La concentración de N dopado en la red cristalina de ZnO depende de la sustitución de los átomos de O. Generalmente, se propusieron dos formas diferentes para la sustitución de N en la red de ZnO: la primera fue N atómico en sitios O que se comporta como aceptores, y la segunda fue N molecular en lugar de sitios O que actúan como donantes. La entalpía de formación del N molecular se midió mucho más baja que la del N atómico, lo que da lugar a la conducción de tipo n de ZnO dopado con N(Li and Haneda, 2003). Las propiedades modificadas del ZnO fueron el resultado de la presencia de varios tipos de defectos intrínsecos como vacantes de O o Zn, intersticiales de Zn y defectos antisitio que ayudaron a obtener un mejor sistema fotocatalítico para reducir los contaminantes ambientales. En su mayoría, el N ocupa sitios intersticiales o vacantes de O(Wang and Zunger, 2003), mientras que Li y Haneda(Li and Haneda, 2003) informaron que los átomos de N en los polvos de ZnO pulverizados existen en dos formas químicas: una es el residuo N que se originó a partir del precursor de ZnO después de la calcinación y el otro es N reemplazando átomos de O.

# 1. OBJETIVOS

## 2.1 Objetivo Principal

“Degradar una solución acuosa de clorhidrato de tetraciclina por fotocátalisis heterógena utilizando luz visible como fuente de irradiación y fotocatalizadores de ZnO y N-ZnO”

## 2.2 Objetivos Secundarios

- ✚ Sintetizar nanopartículas de ZnO dopadas con nitrógeno (N-ZnO), así como nanopartículas de ZnO sin dopaje
- ✚ Caracterizar las nanopartículas sintetizadas y el ZnO comercial usados para los ensayos de fotocátalisis
- ✚ Realizar curvas de calibración del clorhidrato de tetraciclina a diferentes pHs.
- ✚ Realizar ensayos de adsorción del antibiótico con los fotocatalizadores disponibles para el estudio.
- ✚ Realizar ensayos preliminares de fotocátalisis usando LED en el rango de luz visible comparando los diferentes fotocatalizadores sintetizados y el fotocatalizador comercial.
- ✚ Realizar un diseño de experimentos de fotocátalisis usando LED en el rango de luz visible con el fotocatalizador con mejor actividad en el proceso anterior, variando parámetros: pH, irradiancia y concentración de fotocatalizador.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y equipos

#### 2.1.1 Reactivos

*Clorhidrato de tetraciclina*  $C_{22}H_{25}ClN_2O_8$ : Para la realización experimental de este trabajo se usó como antibiótico objeto de estudio, Clorhidrato de tetraciclina  $\geq 90.0\%$ , grado estándar analítico de la marca Sigma-Aldrich (Figura 6).



Figura 7. Reactivo de Clorhidrato de Tetraciclina usado en el desarrollo del estudio.

En la tabla 2 se presenta la lista de reactivos auxiliares que se usaron durante las diferentes etapas del trabajo experimental con una breve descripción del objetivo de su uso en el trabajo de laboratorio.

Tabla 2. Lista de reactivos que se usaron en las diferentes etapas del trabajo experimental

Reactivos	Especificaciones
Óxido de Zinc $ZnO$	Se usó como uno de los fotocatalizadores para los experimentos de fotocatalisis heterogénea.
Acetato de Zinc dihidratado $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$	Se usó como precursor para la síntesis de las nanopartículas ZnO y N-ZnO
Urea $CO(NH_2)_2$	Se utilizó como agente dopante en la síntesis de nanopartículas de N-ZnO
Hidróxido de Amonio $NH_4OH$	Se usó como base para subir el pH de la reacción.
Ácido Clorhídrico 37% $HCl$	Se usó para variación de pH. Grado: reactivo analítico para uso general. Se preparó una disolución al 5% con el objeto de variar suavemente el pH de las soluciones trabajo. Suministrado por Sigma-Aldrich.
Hidróxido de Sodio $NaOH$	Se usó para variación de pH. Grado: reactivo analítico para uso general. Solución al 1 % w/w



### 2.1.2 Equipos

En la tabla 3 se presenta la lista de equipos que se usaron durante las diferentes etapas del trabajo experimental con una breve descripción del objetivo de su uso en el trabajo de laboratorio.

Tabla 3. Lista de equipos que se usaron en las diferentes etapas del estudio

Equipo	Descripción
	Plancha de agitación Multipoint marca Cimarec. Rango de agitación de 80 a 1000 rpm. Se utilizó para la reacción de síntesis de ZnO y N-ZnO. Además, se utilizó para agitar las muestras en el proceso de adsorción y fotocatalisis. Finalmente, también se usó para agitar las muestras cuando se realizó la medida de PCZ de los fotocatalizadores
	Campana Extractora. Se utilizó para extraer los vapores desprendido del hidróxido de amonio en la reacción de síntesis de los fotocatalizadores. Capacidad de extracción usada de 378 m <sup>3</sup> /h, aproximadamente
	Centrifugadora Solvall LEGEND RT+. Marca Thermo Scientific para tubos de centrífuga de 50 mL tipo Falcon. Se usó para purificar las nanopartículas de ZnO y N-ZnO sintetizadas.
	Estufa de laboratorio MEMMERT VM400, temperatura máxima 220°C. Se utilizó para secar los fotocatalizadores sintetizados a 80°C, previo a la calcinación.

Tabla 3. Lista de equipos que se usaron en las diferentes etapas del estudio. *Continuar (Cont.)*

Equipo (Cont.)	Descripción (Cont.)
	<p>Horno Mufla Marca Selecta Modelo 467. Para temperatura de hasta 1150°C. Se utilizó para calcinar los nanofotocatalizadores a 400°C</p>
	<p>Baño de ultrasonido Sonorex Digitec, Marca Bandelin. Potencia de salida 215 W. Pico ultrasónico 860W. Se usó para dispersar el fotocatalizador en agua</p>
	<p>Espectrofotómetro UV-2550. Marca Shimadzu. Se utilizó para calcular las concentraciones de tetraciclina en el desarrollo experimental. También se usó para la caracterización de los fotocatalizadores.</p>
	<p>Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) compacto Alpha II. Marca Bruker. Se utilizó para la caracterización de fotocatalizadores</p>
	<p>Equipo de Difracción de Rayos X (DRX). BRUKER D8 DISCOVER A25. Generador 3Kw. Tubo cerámico de Cobre 2.2Kw tipo FFF. Detector LynxEye. Se utilizó para la caracterización de los fotocatalizadores</p>
	<p>Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) QUANTA 200 FEG. Se usó para la caracterización de los fotocatalizadores</p>

Tabla 3. Lista de equipos que se usaron en las diferentes etapas del estudio. *Continuar (Cont.)*

Equipo (Cont.)	Descripción (Cont.)
	<p>Instalación para procesos de fotólisis. Fue empleada para llevar a cabo los experimentos de degradación de la tetraciclina. Se trata de un cubículo abierto con luces led instaladas en el techo y un extractor para el aire caliente. Luces LED: Phillips LED electronic Driver 9290008712503 150 W 0.7 A ; 220 V a 240 V ; 50/60 Hz</p>
	<p>pHmetro Basic 20+ marca Crison: Calibrado con 3 soluciones buffer: 7,00, 4,01 y 9.20, Precisión <math>\pm 0.02</math> pH. Se usó para el monitoreo de pH en los experimentos</p>
	<p>Balanza analítica para laboratorio. Precisión <math>\pm 0,1</math>mg. Se utilizó para pesar los reactivos de la síntesis de los fotocatalizadores. Además, se usó para pesar la cantidad de tetraciclina necesaria en la preparación de la solución patrón. También se usó para pesar la cantidad de fotocatalizador necesario en cada experimentación.</p>
	<p>Medidor de luz PCE-UV34. Se utilizó para medir la radiación visible en LUX de las luces LED. Rango de medición: 0 a 100000 lux.</p>

### 2.1.3 Materiales Auxiliares

Durante los experimentos de degradación se usaron como materiales secundarios los descritos en la tabla 4.

Tabla 4. Materiales usados durante la sección experimental.











Materiales	Descripción
	<p>Vasos de precipitados de 250±10 mL, en vidrio pyrex. Se utilizaron como reactores para la reacción de fotocatalisis.</p>
	<p>Termómetro con un rango de medición de 0°C hasta 100°C. Se utilizó para el monitoreo de temperatura de las reacciones de fotocatalisis</p>
	<p>Tubo de centrífugo graduado de polipropileno, 50 mL. Fondo cónico sin faldón. Se usó para la purificación de las nanopartículas obtenidas</p>
	<p>Filtros de jeringa de PTFE hidrofóbico, no estériles. Retención 0,22 µm. Se usó para filtrar las muestras tomadas en los diferentes experimentos antes de medirlo por UV-VIS</p>
	<p>Viales de vidrio transparentes para muestras. Capacidad 20mL. Se usaron para la recolección de las muestras, conservación de soluciones, conservación de las nanopartículas sintetizadas etc.</p>
	<p>Jeringas desechables estériles. Capacidad 2mL. Se usaron para la recolección de muestras en los diferentes experimentos</p>
	<p>Viales. Capacidad 4mL. Se usaron para tomar las muestras que se iban a analizar por UV.VIS</p>

Tabla 4. Materiales usados durante el desarrollo experimental. *Continuar (Cont.)*

Materiales (Cont.)	Descripción (Cont.)
	<p>Matraz aforado de 10mL. Tolerancia <math>\pm 0,025</math> mL. Fabricado en vidrio borosilicato. Usado para la preparación de todas las disoluciones de Clorhidrato de Tetraciclina</p>
	<p>Microespátula. Se usó para pesar el antibiótico de estudio</p>
	<p>Espátula. Se usó para pesar los precursores de la síntesis de fotocatalizadores, así como para pesar el fotocatalizador para los ensayos de adsorción y fotocatalisis</p>

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Síntesis de Nanopartículas de ZnO y N-ZnO

El método sol-gel permite la mezcla del reactivo inicial a nivel atómico, que, si bien hay control de composición química y existen materiales bastante homogéneos en su composición, reduce la posibilidad de tener impurezas que son difíciles de detectar y tiene buenas propiedades. Los materiales de gran superficie se pueden preparar a bajo costo y el procedimiento experimental se puede realizar fácilmente (Macías-Sánchez *et al.*, 2015). Una de las ventajas de la síntesis mediante proceso sol-gel, es que permite la incorporación de dopante de N a la red cristalina usando como precursor, Urea. Entre las fuentes de nitrógeno, la urea es un reactivo económico que ha demostrado conducir a la nucleación y el crecimiento controlados de nanocristales, lo que permite la formación de estructuras mesoporosas bien ordenadas. En el proceso sol-gel, los niveles de dopaje y el tamaño de las nanopartículas pueden controlarse fácilmente dependiendo de las condiciones de reacción, como los disolventes utilizados, el pH, la temperatura y la velocidad de hidrólisis.

Las nanopartículas de N-ZnO (N-ZnO Nps) se prepararon mediante el método sol-gel encontrado en la literatura (Macías-Sánchez *et al.*, 2015) utilizando acetato de zinc como precursor y urea como fuente de nitrógeno a diferentes relaciones molares Acetato de Zinc:Urea 1:1,5 y 1:0.5. Durante el trabajo los diferentes catalizadores dopados con Nitrógeno se nombraron como 30%N-ZnO y 5%N-ZnO, respectivamente. Se disolvieron 13,5 g de acetato de zinc y cierta cantidad de urea en 250 mL de agua. Se añadió una solución acuosa (30% v/v) de  $\text{NH}_4\text{OH}$  bajo agitación magnética continua para alcanzar un pH de aprox. 9. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante

todo el proceso de gelificación. El gel obtenido se envejeció durante 24 horas a temperatura ambiente para completar la polimerización. El producto obtenido se purificó centrifugando con agua desionizada y posteriormente se secó 48 horas a 80 °C. El polvo resultante se calcinó a 400 °C durante 4 horas. Las nanopartículas de ZnO sin dopar se prepararon mediante el mismo procedimiento sin adición de urea (ZnO sintetizado). El montaje de las síntesis realizadas donde se da la formación de las nanopartículas se muestra en la figura 8



Figura 8. Montaje de la síntesis de fotocatalizadores de ZnO

## 2.2.2 Caracterización de nanopartículas de ZnO y N-ZnO

### 2.2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La radiación procedente del tubo de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide sobre la muestra con un espaciado interplanar, si tiene estructura cristalina. Este haz sale reflejado con un ángulo  $\theta$  de acuerdo con la ley de Bragg ( $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$ ). Un detector se mueve, variando el ángulo que forma con la muestra y va registrando dicho haz reflejado. El resultado de intensidad en función del ángulo proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra (Laboratorio de Técnicas Instrumentales UVA, no date).

La cristalinidad de los fotocatalizadores sintetizados se analizó por DRX utilizando un sistema XRD, D8 DISCOVER A25. Marca Bruker en el rango de exploración de 10.0°-70.0°. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales LTI en la unidad de Rayos X.

### 2.2.2.2 Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La estructura básica de los compuestos puede ser determinada a partir de cómo absorben sus enlaces la energía infrarroja a frecuencias específicas. Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan

lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopia IR en la determinación estructural(CAI de Técnicas Geológicas. Universidad Complutense de Madrid., no date).

Las caracterizaciones estructurales de los fotocatalizadores se analizaron por Infrarrojo con transformada de Fourier, usando un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) compacto Alpha II. Marca Bruker, del Instituto de Procesos sostenibles (IPC), en un rango de número de onda de  $400\text{cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$

#### *2.2.2.3 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis)*

Los métodos espectroscópicos se basan en la absorción de la radiación electromagnética por parte de la molécula, pasando ésta de un nivel cuántico bajo a otro superior, constituyendo la región del espectro UV-Vis(CAI de Técnicas Geológicas. Universidad complutense de Madrid, no date).

En el desarrollo experimental de este estudio, se utilizó un espectrofotómetro UV-2550. Marca Shimadzu del Instituto de Procesos sostenibles (IPC). Se caracterizaron los fotocatalizadores por UV-VIS haciendo un barrido de 200nm a 700 nm. Las concentraciones de clorhidrato de tetraciclina se calcularon a partir de las absorbancias a la longitud de onda 356 nm.

#### *2.2.2.4 Microscopía electrónica de barrido y Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (SEM Y EDS)*

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.(Universitat Politècnica de València, no date)

El Detector de rayos X (EDS) es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS(Universitat Politècnica de València, no date).

Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) QUANTA 200 FEG equipado con EDS de rayos X con una resolución  $<135\text{eV}$ , WD: 10mm del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

### 2.2.3 Preparación de muestras y curva de calibración del Clorhidrato de tetraciclina

Las soluciones para los experimentos y para la curva de calibración se prepararon a partir de una solución madre de 1000 mg/L. Para ello se pesó 10mg de clorhidrato de tetraciclina y se aforó en un matraz a un volumen de 10 mL. Para cada experimento de 100 mL, se tomó 1 mL de la solución madre para tener una solución final de 10mg/L

Teniendo en cuenta que la muestra inicial de todos los experimentos debía tener una concentración cercana a 10mg/L, de la solución madre se realizó una dilución a 100 mg/L y a partir de allí se prepararon 12 soluciones para la curva de calibración en un rango de 1mg/L a 12 mg/L.

Las soluciones se midieron por espectrofotometría UV-VIS para realizar la curva de calibración, así como las muestras de los experimentos de adsorción y fotocatalisis

Para la validación del método empleado en la investigación se determinaron los parámetros: linealidad, precisión, límite de detección y límite de cuantificación (José Marcos Juradp, 2017)

Linealidad: Se construyó una curva analítica con 12 puntos. Este parámetro se determinó mediante regresión lineal y calculando el coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ ) usando el software Microsoft Excel 2016.

Límite de cuantificación (LQ) - el límite de cuantificación se determinó mediante la aplicación de la ecuación

$$LQ = 10 * \frac{s}{S} \quad (12)$$

Siendo  $s$  la desviación estándar y  $S$  la pendiente de la curva analítica del método.

Límite de detección (LD): se evaluó utilizando la desviación estandar calculada y la pendiente a partir de la curva analítica, mediante el uso de la ecuación 13.

$$LD = 3 * \frac{s}{S} \quad (13)$$

Donde  $s$  es la desviación estándar y  $S$  la pendiente de la curva analítica.

### 2.2.4 Carga de Punto Cero (CPZ)

El punto de carga cero, CPZ, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual (Franks and Meagher, 2003). Este parámetro es característico para cada material, y determina las cargas



superficiales del adsorbente para un determinado pH de la solución, revelando las posibles interacciones electrostáticas entre el adsorbente y adsorbato.

En vasos de precipitados de vidrio de  $250 \pm 10$  mL se pusieron  $100,0 \pm 0,5$  mL de soluciones con pH ajustados entre  $3,0 \pm 0,02$  y  $11,0 \pm 0,02$ ; A cada vaso de precipitados se le adicionó  $50,0 \pm 0,1$  mg de fotocatalizador y se taparon inmediatamente. Se dejaron por 24 horas en agitación constante. Después de las 24 horas de agitación se midió el pH final de cada experimento para construir la gráfica ( $pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}}$ ) versus  $pH_{\text{inicial}}$ . El punto de intersección de la curva con el eje de las x indicó el punto de carga cero  $pH_{\text{pzc}}$  del material. Para la medición de este parámetro se utilizó un pHmetro Basic 20+ marca Crison.

### 2.2.5 Pruebas de Adsorción del Clorhidrato de tetraciclina con la diferentes fotocatalizadores de ZnO y N-ZnO

Teniendo en cuenta que un paso clave en el proceso de fotocatalisis es la adsorción del contaminante en la superficie del catalizador, se realizaron pruebas de adsorción como pruebas preliminares de este estudio. En cada reactor se trabajó con  $100,0 \pm 0,5$  mL de una solución acuosa de Clorhidrato de tetraciclina, con concentración inicial de  $10,00 \pm 0,08$  mg/L. Se agregó 50mg de cierto fotocatalizador y se sometió a un baño de ultrasonido por 10 min. Se ajustó la dispersión a cierto pH (pH 5,85; pH 8; pH 10) y bajo agitación y en ausencia de luz, se dejaron las muestras en contacto con el respectivo fotocatalizador por 120 min a  $25^{\circ}\text{C}$ . Se tomó muestras cada 15 minutos utilizando un filtro de  $0,22 \mu\text{m}$  para retirar el fotocatalizador antes de la medida por espectrofotómetro.

Para realizar las pruebas de adsorción, con el objetivo de analizar la capacidad de adsorción de los fotocatalizadores a 3 diferentes pHs, se utilizó la experimentación de la tabla 5

Tabla 5. Experimentación para las pruebas de adsorción

Condiciones constantes: T= $25^{\circ}\text{C}$ , Concentración de Antibiótico= 10mg/L, Concentración del fotocatalizador= 0.5g/L		
<b># Experimento</b>	<b>pH</b>	<b>Fotocatalizador</b>
1	5.85	5%N-ZnO
2	8.0	5%N-ZnO
3	10.0	5%N-ZnO
4	5.85	30%N-ZnO
5	8.0	30%N-ZnO
6	10.0	30%N-ZnO

7	5.85	ZnO Sintético
8	8.0	ZnO Sintético
9	10.0	ZnO Sintético
10	5.85	ZnO Comercial
11	8.0	ZnO Comercial
12	10.0	ZnO Comercial

### 2.2.6 Pruebas de fotocátalisis preliminares para la degradación del Clorhidrato de tetraciclina con los diferentes fotocatalizadores de ZnO y N-ZnO

En cada reactor se trabajó con  $100,0 \pm 0,5$  mL de una solución acuosa de Clorhidrato de tetraciclina, con concentración inicial de  $10,00 \pm 0,08$  mg/L. Se agregó 50mg (0,5 g/L) del fotocatalizador (5% N-ZnO, 30% N-ZnO, ZnONPs sintetizado y ZnO comercial) y se sometió a un baño de ultrasonido por 10 min. Se ajustó la dispersión a cierto pH (pH 8; pH 10) y bajo agitación y en ausencia de luz, se dejó el contaminante en contacto con el respectivo fotocatalizador por 60 min en oscuridad para asegurar la adsorción. Después del tiempo de contacto, se encendieron las luces LED con la respectiva intensidad lumínica (100000 lux). El proceso fotocatalítico se mantuvo por 360 min tomando muestras cada 60 minutos. En todo el proceso se trabajó a 25°C. Los montajes para los experimentos de fotocátalisis se muestran en la figura 9

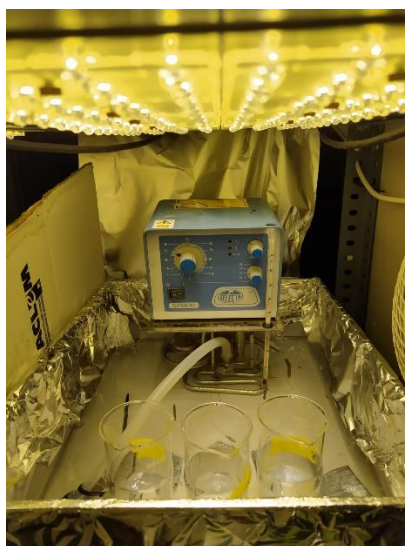


Figura 9. Montaje del proceso de fotocátalisis

Para realizar las pruebas de preliminares de fotocátalisis, se realizó la experimentación que se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Experimentación para las pruebas preliminares de fotocatalisis

Iluminación 100.000 lux, T= 25°C, Concentración de Antibiótico= 10mg/L, Concentración del fotocatalizador= 0.5g/L		
<b># Experimento</b>	<b>pH</b>	<b>Fotocatalizador</b>
2	8.0	5%N-ZnO
3	10.0	5%N-ZnO
5	8.0	30%N-ZnO
6	10.0	30%N-ZnO
8	8.0	ZnO Sintetizado
9	10.0	ZnO Sintetizado
11	8.0	ZnO Comercial
12	10.0	ZnO Comercial

### 2.2.7 Estudio de la degradación del Clorhidrato de tetraciclina. Diseño de parámetros

Teniendo en cuenta los resultados preliminares descritos anteriormente, se realizó un diseño de parámetros tipo taguchi para el proceso de fotocatalisis usando el fotocatalizador con mejores resultados en el apartado anterior.

#### 2.2.7.1 Tratamiento Estadístico. Método taguchi

Un diseño de Taguchi es un experimento diseñado que permite elegir un producto o proceso que funciona con mayor consistencia en el entorno operativo. Los diseños de Taguchi reconocen que no todos los factores que causan variabilidad pueden ser controlados. Estos factores que no se pueden controlar se denominan factores de ruido. Los diseños de Taguchi intentan identificar factores controlables (factores de control) que minimicen el efecto de los factores de ruido. Durante el experimento, usted manipula los factores de ruido para hacer que haya variabilidad y luego determina la configuración óptima de los factores de control para que el proceso o producto sea robusto o resistente ante la variación causada por los factores de ruido. Un proceso diseñado con esta meta producirá una salida más consistente. Un producto diseñado con esta meta tendrá un rendimiento más consistente, independientemente del entorno en el que se utilice (Minitab 18, no date b)

Los diseños ortogonales permiten estimar el efecto de cada factor sobre la respuesta independientemente del resto de los factores.

La notación L(corridas) (niveles ^ factores) indica lo siguiente:

- $L(\text{corridas}) = \text{número de corridas}$
- $(\text{niveles} \wedge \text{factores}) = \text{número de niveles para cada factor} \wedge \text{número de factores}$

Por ejemplo, un diseño  $L_8$  tiene 8 corridas.  $(2^3)$  o  $(2^3)$  significa 3 factores en 2 niveles.

Si su notación es  $L(\text{corridas}) (\text{número} \wedge \text{exponente número} \wedge \text{exponente})$ , usted tiene un diseño de niveles combinados. Por ejemplo, un  $L_{18} (2^1 3^7)$  significa que el diseño tiene 18 corridas, 1 factor con 2 niveles y 7 factores con 3 niveles (Minitab 18, no date a).

La selección de un diseño ortogonal según Taguchi se realiza en función de los grados de libertad de la siguiente manera. Un diseño  $L_n$  tiene asociados  $n - 1$  grados de libertad, por tanto, un diseño apropiado para el desarrollo del estudio es el más pequeño cuyos grados de libertad están justo por encima de los grados de libertad asociados con todos los factores e interacciones. El proceso de selección podría resumirse de la siguiente manera:

1. Cada factor con  $L$  niveles tiene  $L - 1$  grados de libertad.
2. Los grados de libertad que tiene una interacción de factores son el producto de los grados de libertad de los factores principales que la dan.
3. Los grados de libertad de todos los factores y sus interacciones se suman para obtener el total de grados de libertad ( $f_T$ ) requeridos para la experimentación.
4. Se selecciona el  $L_n$  más pequeño por el cual  $n - 1 \geq f_T$  y que puede acomodar a los factores e interacciones que intervienen en el experimento.

Siguiendo esta metodología, se propone un diseño de ortogonal  $L_8$  de 3 factores de control, 4 niveles para el factor de dosis de catalizador, 2 niveles para el factor pH y 2 factores para el parámetro de irradiación como se presenta en la Tabla 7, para estudiar la eficacia de la degradación de tetraciclina usando ZnO Nps como fotocatalizador. Cada fila del arreglo ortogonal  $L_8$  se corresponde a un experimento en las condiciones que vienen fijadas por los niveles de los factores correspondientes.

Tabla 7. Diseño de experimentos para el estudio de fotocatalisis variando 3 parámetros: pH, concentración de fotocatalizador e intensidad de radiación.

Nº Exp	Dosis catalizador (g/L)	pH	Irradiación (lux)
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	1
4	2	2	2
5	3	1	2
6	3	2	1
7	4	1	2
8	4	2	1

### ANOVA del arreglo ortogonal L<sub>8</sub>

Los resultados de % de degradación fueron utilizados para realizar un ANOVA de los datos obtenidos para comprender el aporte de cada uno de los parámetros en este experimento particular de fotocatalisis.

En primer lugar, y antes de comenzar con el Análisis de Varianza del Arreglo Ortogonal, se indica la nomenclatura que se utilizará para su cálculo:

- n : Número de experimentos
- r : Número de repeticiones
- P(%) : Porcentaje de contribución
- T : Suma total (de resultados)
- SS : Suma de cuadrados
- ST : Suma de cuadrados totales
- f<sub>e</sub> : Grados de libertad del error
- F : Ratio Varianza
- $\bar{Y}$  : Variable Respuesta Promedio
- S' : Suma Pura de cuadrados
- V : Varianza
- CF : Factor de corrección
- e : Error
- f<sub>i</sub> : Grados de libertad de i
- f : Grados de libertad
- f<sub>T</sub> : Grados de libertad total
- Y<sub>ij</sub> : Valores de la variable Respuesta
- $\langle T \rangle$  : Promedio del Total

A continuación, se indica el procedimiento seguido para determinar los grados de libertad y resto de parámetros descritos anteriormente.

*n = 9 (Número de experimentos del Arreglo Ortogonal L<sub>9</sub>)*

Para el cálculo del número total de repeticiones realizadas, r, se procede a la multiplicación de n por el número de muestras obtenidas en cada experimento (Ecuación [3]).

$$r = (n \times 1) \quad (14)$$

Por tanto, el número total de grados de libertad, f<sub>T</sub>, es:

$$f_T = r - 1 \quad (15)$$

Siendo los grados de libertad (f<sub>i</sub>) de cada uno de los factores de control investigados:

$$f_{\text{Dosis catalizador (DC)}} = L_{\text{DC}} - 1 = 4 - 1 = 3 \quad (16)$$

$$f_{\text{pH}} = L_{\text{pH}} - 1 = 2 - 1 = 1 \quad (17)$$

$$f_{\text{Irradiancia (Irrad.)}} = L_{\text{Irrad.}} - 1 = 2 - 1 = 1 \quad (18)$$

$$T = \sum Y_{ij} \quad (19)$$

$$CF = T^2 / r \quad (20)$$

$$\langle T \rangle = T/r \quad (21)$$

Los grados de libertad del error vienen determinados por la diferencia entre los grados de libertad totales menos los grados de libertad de los factores de control.

$$f_e = f_T - f_{Dosis\ de\ catalizador} - f_{pH} - f_{irradiancia} \quad (22)$$

Una vez se han obtenido estos parámetros, que se utilizarán más adelante, se realiza el ANOVA para encontrar la contribución relativa de los factores.

- Cálculo de la suma de cuadrados totales.

$$ST = \sum Y^2 - CF \quad (23)$$

- Cálculo de la suma de cuadrados (SS) de cada factor:

$$SS_{DC} = \frac{DC_1^2}{N_{DC1}} + \frac{DC_2^2}{N_{DC2}} + \frac{DC_3^2}{N_{DC3}} \quad (24)$$

$$SS_{pH} = \frac{pH_1^2}{N_{DC1}} + \frac{pH_2^2}{N_{DC2}} + \frac{pH_3^2}{N_{DC3}} \quad (25)$$

$$SS_{DC} = \frac{Irrad_1^2}{N_{Irrad1}} + \frac{Irrad_2^2}{N_{Irrad2}} + \frac{Irrad_3^2}{N_{Irrad3}} \quad (26)$$

La varianza (V) de los factores viene por el radio de la suma de los cuadrados y los grados de libertad de los factores

$$V_{DC} = \frac{SS_{DC}}{f_{DC}} \quad (27)$$

$$V_{pH} = \frac{SS_{pH}}{f_{pH}} \quad (28)$$

$$V_{Irrad.} = \frac{SS_{Irrad}}{f_{Irrad}} \quad (29)$$

Cálculo de los parámetros del error

$$SS_E = ST - SS_{DC} - SS_{pH} - SS_{Irrad} \quad (30)$$

$$V_e = SS_e / f_e \quad (31)$$

Una vez determinada la varianza del error, se puede obtener el cociente de las varianzas del error.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización

##### 3.1.1 DRX

La pureza y la estructura cristalina de las ZnO-NP se analizaron mediante DRX. El espectro DRX de ZnO-NP que se observa en la figura 10 mostró picos a  $2\theta$  de  $31,81^\circ$ ,  $34,47^\circ$ ,  $36,29^\circ$ ,  $47,58^\circ$ ,  $56,57^\circ$ ,  $62,89^\circ$ ,  $66,39^\circ$ ,  $67,91^\circ$ ,  $69,16^\circ$ , conectados a superficies a niveles de (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), respectivamente (Lavand and Malghe, 2015). Como se reporta en la bibliografía, la introducción de vacancias N, no altera la cristalinidad de la nanopartícula caracterizada como una red cristalina wurzita del ZnO (Kabir *et al.*, 2020) (Xuan *et al.*, 2019) (Lu *et al.*, 2006).

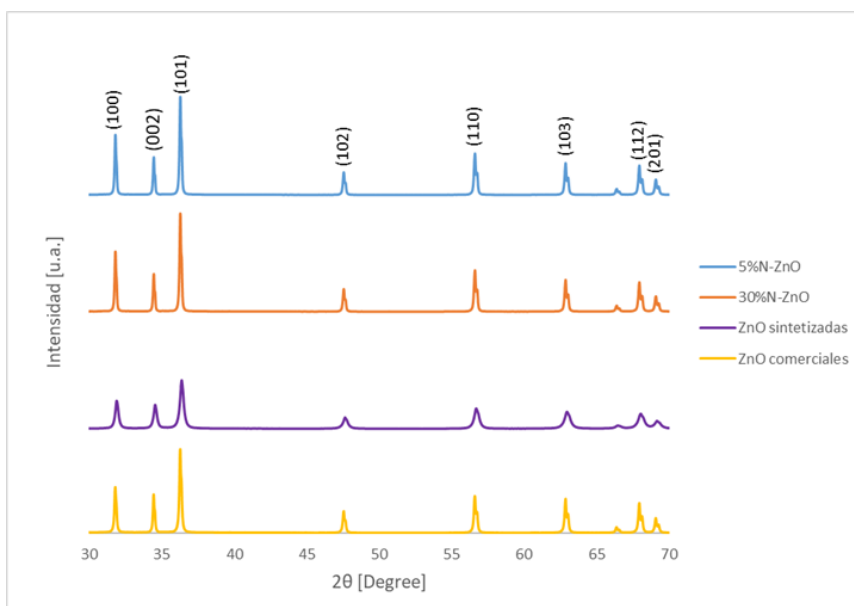


Figura 10. DRX fotocatalizadores sintetizados y comercial.

La cristalinidad, fue calculada por el software del equipo y arrojó los siguientes resultados mostrados en la tabla 8:

Tabla 8. Cristalinidad de los fotocatalizadores

Muestra	% Cristalinidad BRUKER
5%N-ZnO	86.8
5%N-ZnO sin calcinar	82.1
30%N-ZnO	83.3
ZnO sintetizadas	88.1
ZnO comerciales	82.6

La tabla anterior muestra que las nanopartículas de ZnO sintetizadas en este trabajo, presenta la mayor cristalinidad, mientras que las nanopartículas comerciales tienen la mas baja cristalinidad junto con las nanopartículas 5%N-ZnO que no fueron calcinadas. Lo que indica que la calcinación influye en la cristalinidad de las nanopartículas y probalemente en su capacidad como fotocatalizador.

### 3.1.2 FTIR

Los espectros FTIR del precursor, ZnO puro y ZnO dopado con N se presentan en la Figura 11. Al calcar los fotocatalizadores, sólo aparece un pico correspondiente al modo de estiramiento del enlace Zn-O a alrededor de  $400\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la estructura cristalina de wurtzita de ZnO hexagonal(AK *et al.*, 2011). Las únicas diferencias que se observan es la pequeña banda en  $3350\text{ cm}^{-1}$ , asociado a la vibración de enlace del O-H, que aún alcanza a parecer en los fotocatalizadores sin nitrógeno posterior a la calcinación. Esto podría indicar la variación de la densidad del defecto de oxígeno, debido al dopaje N-ZnO(Kabir *et al.*, 2020). Por otro lado, el pico alrededor de  $400\text{ cm}^{-1}$  tiene un leve corrimiento a número de onda más pequeños en los nanomateriales dopado con nitrógeno. Este comportamiento ha sido previamente informado en la literatura(Lavand and Malghe, 2015).

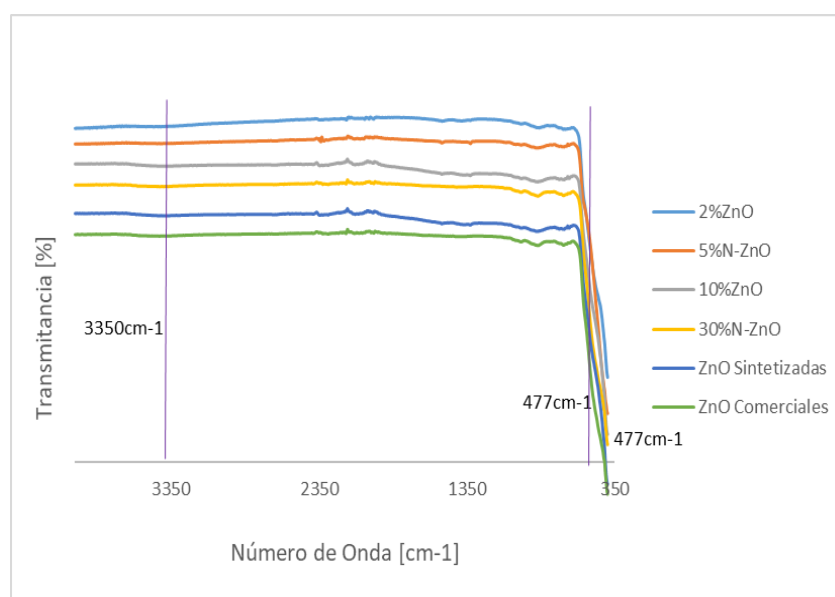


Figura 11. FTIR de los fotocatalizadores después de la calcinación

Sin embargo, al observar en la figura 12 los espectros FTIR de los fotocatalizadores previo a la calcinación, se pueden observar dos picos a  $1390, 1560$  y  $2970\text{ cm}^{-1}$  para la muestra de ZnO dopado con N. Estos picos, que fueron asociados a vibración OH en la nanopartículas de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y otras especies remanentes de los precursores(AK *et al.*, 2011), disminuyen conforme va aumentando la cantidad de nitrógeno incorporado. Este espectro también muestra picos de absorción por debajo de  $500\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la absorción característica de Zn simple en óxido de zinc. Igual que en el caso anterior,



tiene un leve corrimiento a número de onda más pequeños en los nanomateriales dopado con nitrógeno.

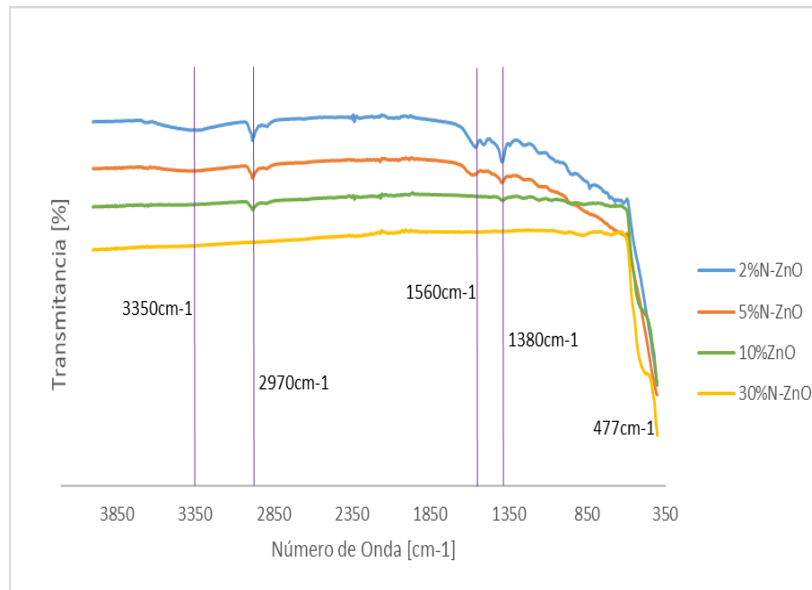


Figura 12. FTIR de los catalizadores previo a la calcinación

### 3.1.3 UV-VIS

La caracterización óptica y la confirmación de las ZnO-NP sintetizadas utilizando Acacia nilotica se presentan en la Figura 13. El espectro de absorbancia de ZnO-NP mostró un fuerte pico de absorbancia alrededor de 365 nm, lo que confirmó la formación de ZnO-NPs (Kabir *et al.*, 2020) (AK *et al.*, 2011). El fotocatalizador nombrado “30%N-ZnO”, presenta un ligero corrimiento de la longitud de onda de absorción hacia la derecha, lo que indicaría una pequeña disminución en el band Gap del material. Los demás fotocatalizadores mostraron una absorción con una longitud de onda menor a las nanopartículas de zinc sintetizadas

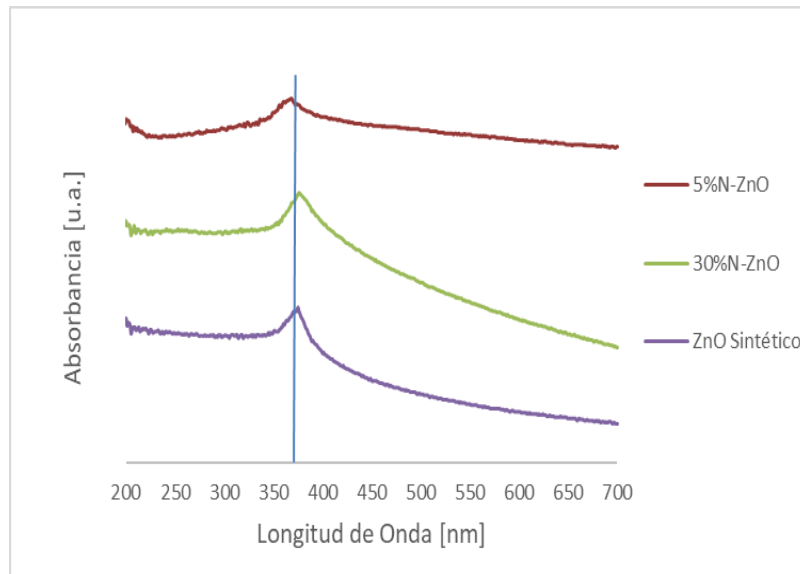


Figura 13 UV-VIS fotocatalizadores sintetizados

### 3.1.4 SEM Y EDS

#### 3.1.4.1 5%N-ZnO NPs

En la figura 14 se muestra las imágenes SEM a diferentes resoluciones de las nanopartículas sintetizadas “5%N-ZnO”, donde se utilizó una relación molar 1:0,5 de precursores Acetato de Zinc y de Urea, respectivamente. En la figura 14A. Se presenta una imagen con una resolución de 15000x, donde se observa claramente una forma tubular del nanomaterial sintetizado. En la figura 13B. con una resolución del 30000x, se midieron el tamaño de algunas partículas. Se observan que los tubos medidos tienen una longitud de entre 1-2 $\mu$ m, con un diámetro tubular de entre 200 y 400 nm. Según la observación realizada a la micrografía, pueden encontrarse partículas más pequeñas o más grandes que las medidas. Pero en general se observan morfologías similares. En la figura 13C. Se muestran una región de nanopartículas de tamaño mucho menos y que se encontraban aglomeradas en diferentes sitios de la micrografía. Los tamaños que se midieron en esta zona se encuentra entre 40 y 70 nm. En la figura 13D se muestra el EDS realizado donde se observa un porcentaje mayoritario de Zn con 79,65% y 15,79% de oxígeno. Se observa cierto porcentaje de carbono, debido probablemente al soporte de carbono donde se deposita la muestra para realizar la microscopía. Estas situaciones se presenta en todos los espectros, excepto las nanopartículas de ZnO sintetizadas sin adición de nitrógeno.

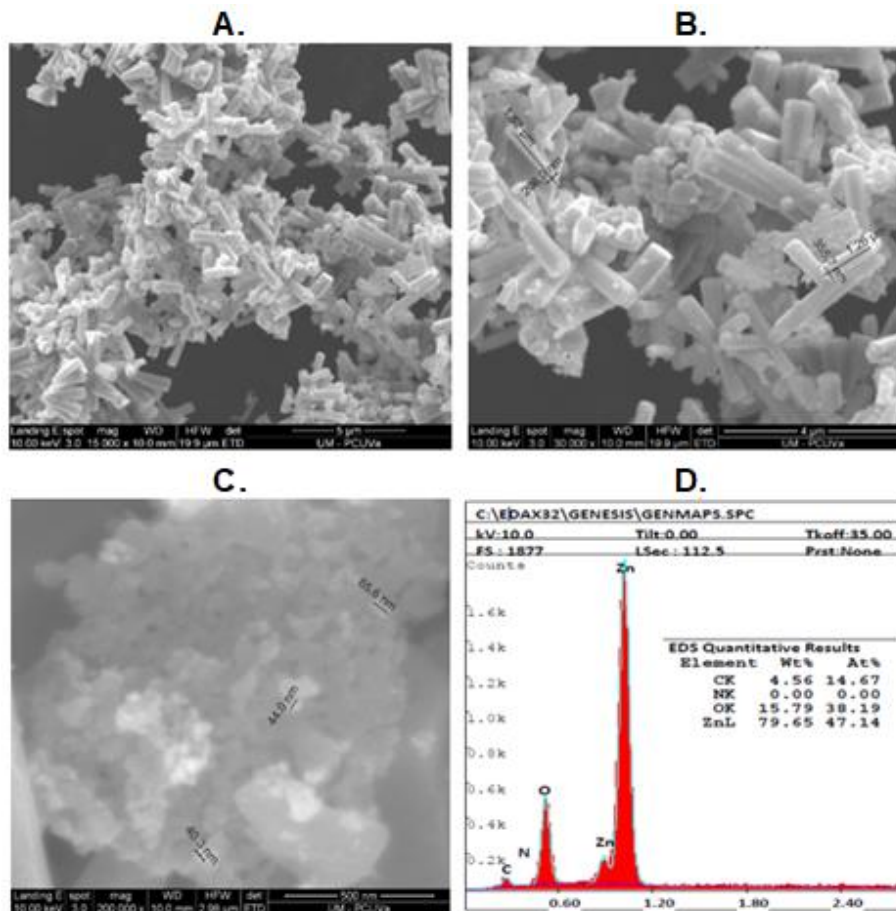


Figura 14. SEM y EDS de 5%N-ZnO

### 3.1.4.2 10%N-ZnO

En la figura 15 se muestra las imágenes SEM a diferentes resoluciones de las nanopartículas sintetizadas “10%N-ZnO”, donde se utilizó una relación molar 1:1 de precursores Acetato de Zinc y de Urea, respectivamente. En la figura 14A. Se presenta una imagen con una resolución de 15000x, donde, al igual que en las nanopartículas “5%N-ZnO” se observa una forma tubular del nanomaterial sintetizado pero mucho más alargado y aparentemente más estrecho. En la figura 14B. con una resolución del 30000x, se midieron el tamaño de algunas partículas. Se observan que los tubos medidos tienen una longitud de alrededor de 5µm, con un diámetro tubular de entre 100 y 400 nm. Según la observación realizada a la micrografía, pueden encontrarse partículas más pequeñas o más grandes que las medidas. Pero en general se observan morfologías similares. En la figura 14C. Se muestran una región de nanopartículas de tamaño mucho menos y que se encontraban aglomeradas en diferentes sitios de la micrografía. Los tamaños que se midieron en esta zona se encuentra entre 40 y 55 nm. En la figura 14D se muestra el EDS realizado donde se observa un porcentaje mayoritario de Zn con 80.15% y 15,15% de oxígeno. Se observa una baja cantidad de N de 0,45% en peso. También se observa que bajo levemente el porcentaje de oxígeno con respecto a las nanopartículas anteriormente descritas con SEM.

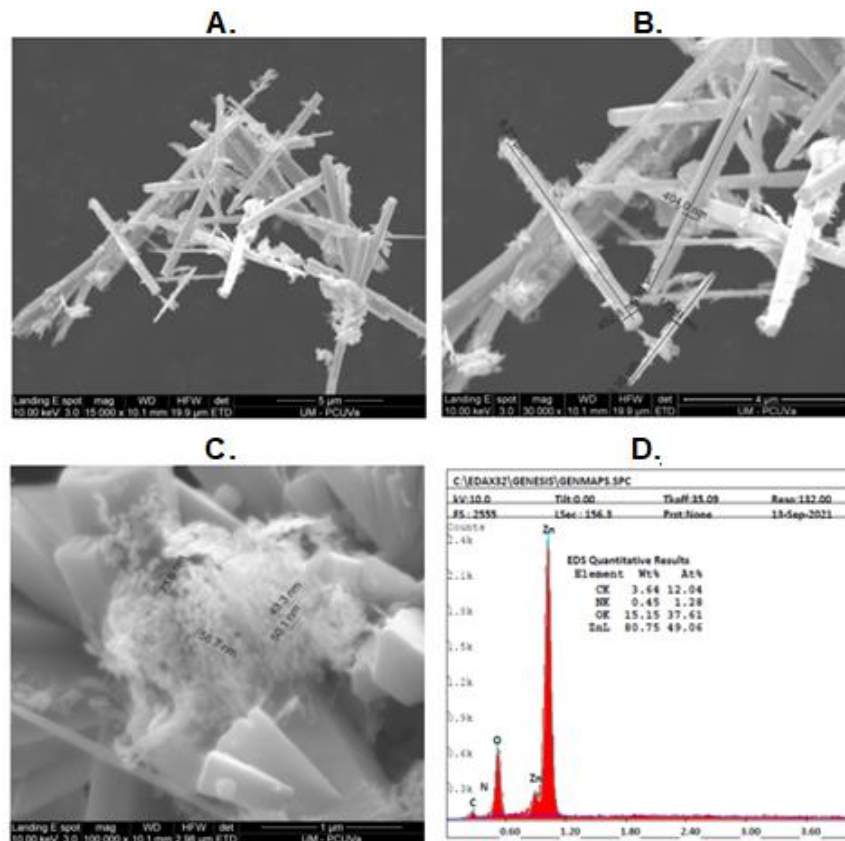


Figura 15. SEM y EDS de 10%N-ZnO

### 3.1.4.3 30%N-ZnO

En la figura 15 se muestra las imágenes SEM a diferentes resoluciones de las nanopartículas sintetizadas “30%N-ZnO”, donde se utilizó una relación molar 1:1,5 de precursores Acetato de Zinc y de Urea, respectivamente. En la figura 15A. Se presenta una imagen con una resolución de 10000x, donde, nuevamente, se observa una forma tubular del nanomaterial sintetizado pero inclusive más alargado que las nanopartículas “10%N-ZnO”. Al parecer, el aumento en la adición de Urea en la síntesis aumenta la longitud de la partícula, afectando también el diámetro de la misma, haciéndola ligeramente más estrecha lo que las hace parecer mucho más delgadas con respecto a las nanopartículas sintetizadas con menores cantidades de Urea. En la figura 15B. con una resolución del 20000x, se midieron el tamaño de algunas partículas. Se observan que los tubos medidos tienen una longitud de alrededor de 3 y 6  $\mu\text{m}$ , con un diámetro tubular de entre 100 y 200 nm. Según la observación realizada a la micrografía, pueden encontrarse partículas más pequeñas o más grandes que las medidas. Pero en general se observan morfologías similares. En la figura 15C se muestran una región de nanopartículas de tamaño nanométrico, por debajo de 100 nm, pero se encuentran en cantidades más bajas que las nanopartículas con menor cantidad de nitrógeno. Los tamaños que se midieron en esta zona se encuentra entre 60 y 80 nm. En la figura 15D se muestra el EDS realizado donde se observa un porcentaje mayoritario de Zn con 79.52% y 15,36% de oxígeno. Se observa una baja cantidad de N de 0,57% en peso.

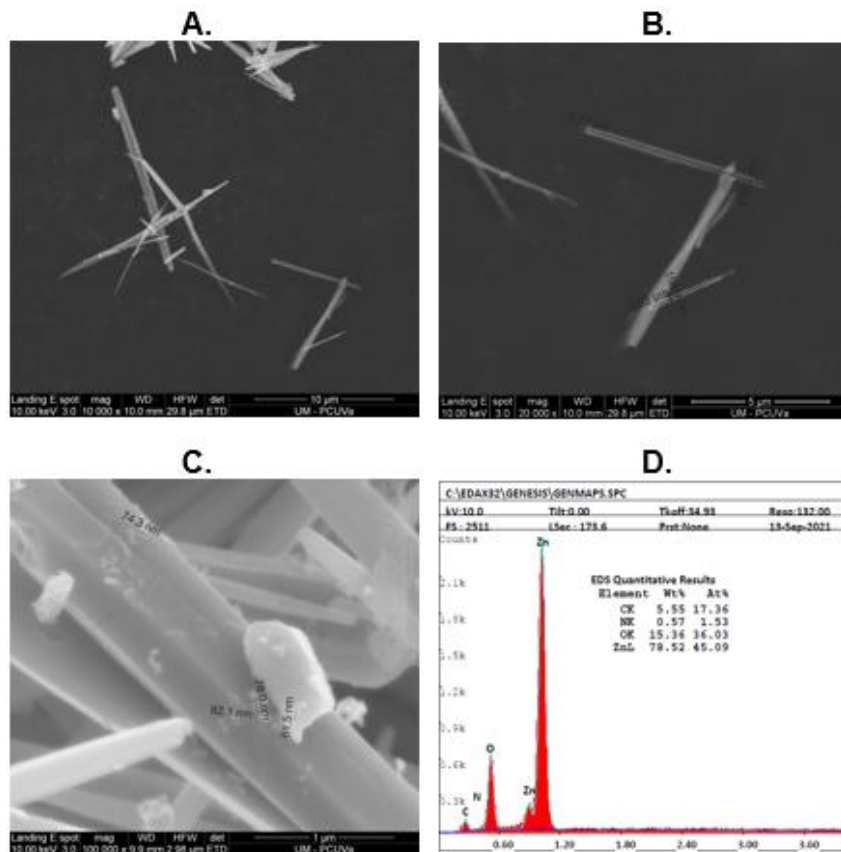


Figura 16. SEM y EDS de 30%N-ZnO

#### 3.1.4.4 ZnO NPs sintetizadas

En la figura 16 se muestra las imágenes SEM a diferentes resoluciones de las nanopartículas sintetizadas “ZnO sintetizado”, sin adición de Urea. En la figura 16A. Se presenta una imagen con una resolución de 15000x, donde, como era de esperarse, las nanopartículas no parecen tener una morfología tubular como los fotocatalizadores N-ZnO. En la figura 16B. con una resolución del 50000x, se realizó un acercamiento a los aglomerados observados en la figura anterior, para descubrir que efectivamente son aglomeraados de nanopartículas, al parecer de una morfología más esférica. Fue necesario una resolución de 240000x para la medición de los tamaños de las nanopartículas (Figura 16C). Los tamaños medidos para las ZnO NPs estuvieron comprendidos entre 19 y 80 nm. En la figura 16D se muestra el EDS realizado donde se observa un porcentaje mayoritario de Zn con 85.17% y 14,83% de oxígeno. ZnO NPs fue el único fotocatalizador que no presentó impurezas de carbono o nitrógeno en su estructura.

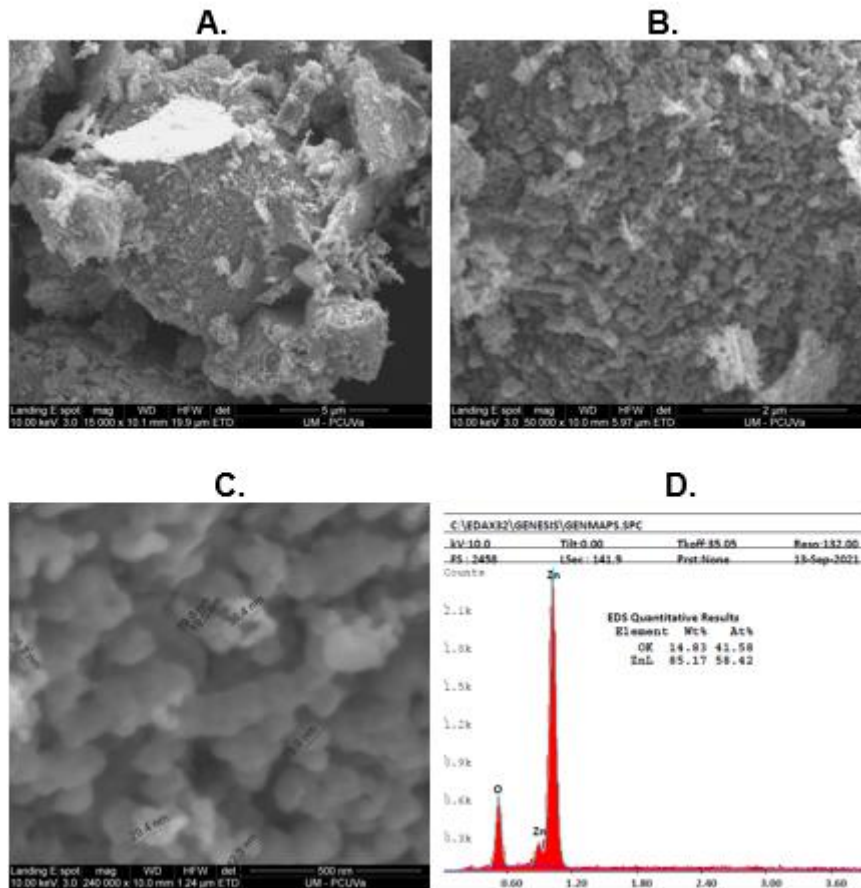


Figura 17. SEM y EDS de ZnO sintetizadas

### 3.1.4.5 ZnO comercial

En la figura 17 se muestra las imágenes SEM de las nanopartículas de ZnO comerciales. Marca Sigma Aldrich. En la figura 17A. Se presenta una imagen con una resolución de 3000x, donde, al igual que en la situación anterior, se observan agregados de nanopartículas que no parecen tener una morfología tubular como los fotocatalizadores N-ZnO. En la figura 17B. con una resolución del 50000x, se realizó un acercamiento a los aglomerados observados en la figura anterior, para descubrir que efectivamente son aglomerados de nanopartículas, al parecer de una morfología más esférica. Fue necesario una resolución de 200000x para la medición de los tamaños de las nanopartículas (Figura 17C). Distinto a lo esperado, se observó mayor polimorfología en las ZnO NPs comerciales que en las nanopartículas de ZnO sintetizadas en este trabajo. Las variedades de tamaños medidos estuvieron comprendidas entre 46 y 340 nm con morfologías esféricas diferentes. En la figura 17D se muestra el EDS realizado donde se observa un porcentaje mayoritario de Zn con 79.25% y 16.8% de oxígeno.

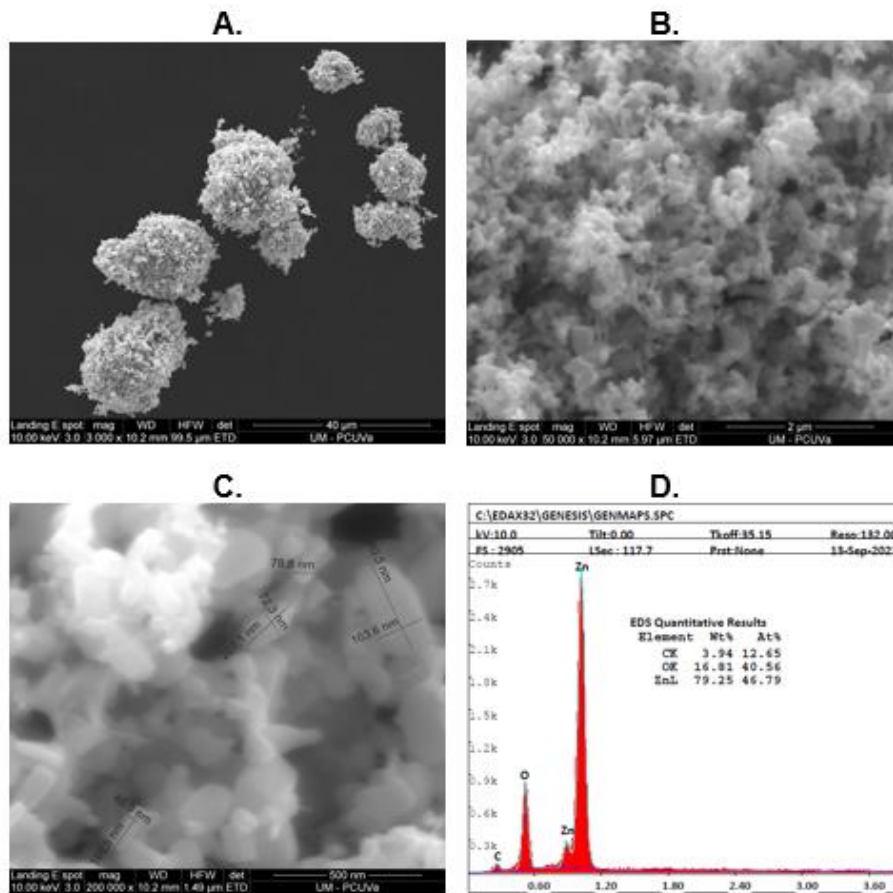


Figura 18. SEM y EDS de ZnO comercial

### 3.2 Curva de calibración del Clorhidrato de Tetraciclina

La concentración de tetraciclina se determinó con un espectrofotómetro UV-Vis. La Figura 1 muestra el espectro de exploración de la tetraciclina en el rango de longitud de onda de 200 a 500 nm. Se observaron dos picos de absorción principales a longitudes de onda de 276 y 355 nm que corresponden a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de C = C. Basado en el método de medición citado en Wang et al. (2013a), se identificó 357 nm como la máxima longitud de onda de absorción para la determinación de la concentración de tetraciclina. En la gráfica de la figura 18 se muestra el espectro UV-VIS de la tetraciclina.

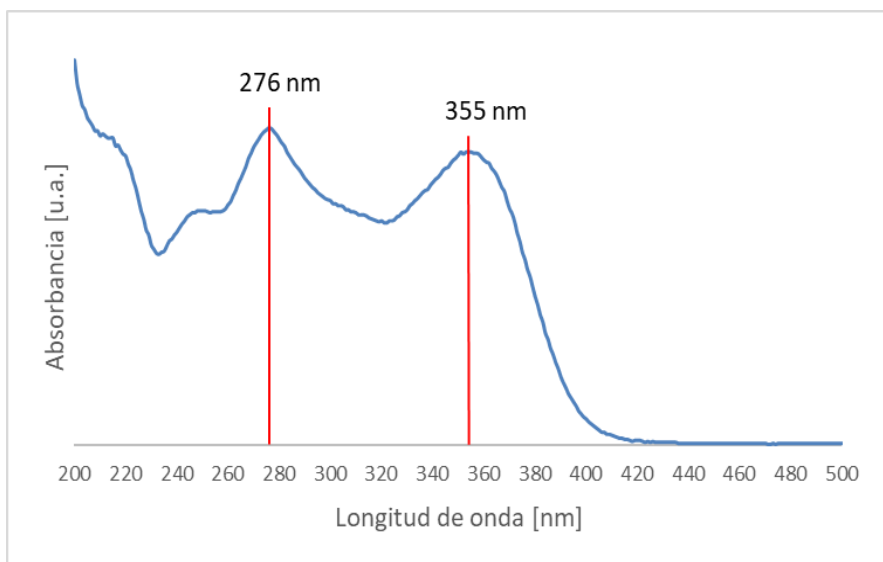


Figura 19. UV-VIS Tetraciclina

A continuación, en la figura 20, se muestra la curva de calibración realizada al clorhidrato de tetraciclina. El análisis de linealidad del método se analizó mediante la ecuación de la curva de tendencia y su respectivo  $R^2$ . Como se puede observar el coeficiente de correlación obtenido es de  $R^2 = 0.9999$  por lo que la linealidad del método es aceptable.

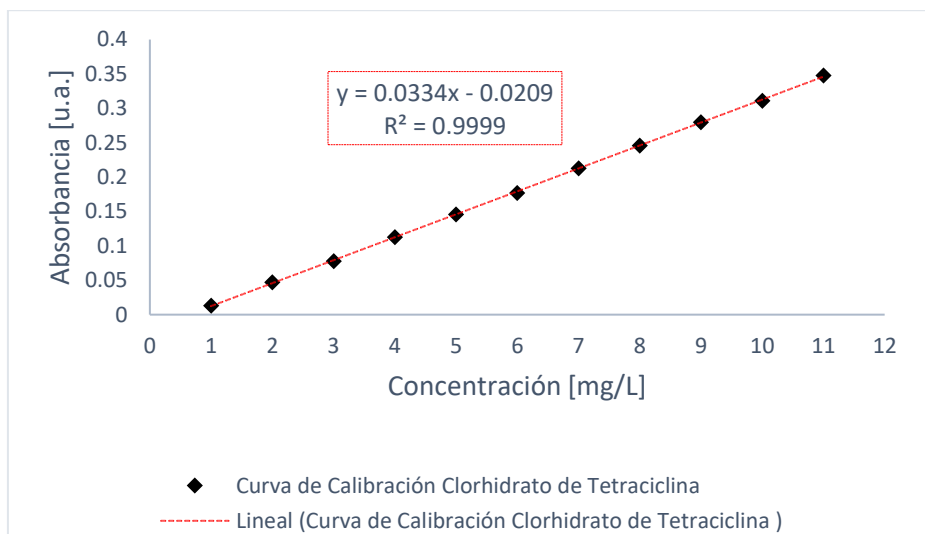


Figura 20. Curva de calibración de la tetraciclina en un rango de 1mg/L a 12mg/L

Los límites de detección y cuantificación fueron obtenidos por el método en base a la relación entre la desviación estándar de la respuesta y la inclinación de la curva, según lo indicado en la sección 3.2.3. La Tabla 8 presenta los resultados de LOD y LOQ para el método analítico de determinación de tetraciclina en solución acuosa en un rango de concentraciones de trabajo de 1mg/L a 12mg/L. El valor de LOD indica que la cantidad mínima detectable con una incertidumbre aceptable es de 0.106mg/L, mientras que el valor de LOQ indica que la menor concentración de clorhidrato de tetraciclina que puede



ser determinada con exactitud y precisión aceptables bajo las condiciones experimentales es 0,354 mg/L.

Tabla 9 LOD y LOQ de la técnica analítica UV-Vis para el clorhidrato de tetraciclina

Desviación estándar de la regresión	Pendiente de la curva	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
0.00193	0.0334	0.106	0.354

### 3.3 Carga de punto cero (CPZ)

El punto de carga cero (pHpzc) es el valor de pH para el cual la carga superficial del material es neutra. El pHpzc fue determinado siguiendo el procedimiento descrito en el epígrafe 3.2.4. Los resultados experimentales obtenidos se plasman en la tabla 10 y se representan gráficamente en la Figura 21, donde se observa que la curva intercepta el eje de las x en un valor de pH aproximado de 7,35 en todos los fotocatalizadores probados.

Tabla 10. Punto de Carga Cero de los fotocatalizadores usados en el estudio

Fotocatalizador	pH inicial	pH final	pH final-pH inicial
<b>5%N-ZnO NPs</b>	3.4	7.02	3.62
	5.6	7.3	1.7
	7.37	7.4	0.03
	9.1	7.36	-1.74
	10.6	7.93	-2.67
<b>30%N-ZnO NPs</b>	3.34	7.08	3.74
	5.7	7.39	1.69
	7.28	7.39	0.11
	9.1	7.45	-1.65
	10.75	8.02	-2.73
<b>ZnO NPs</b>	3.35	7.11	3.76
	5.33	7.41	2.08
	7.25	7.41	0.16
	8.95	7.46	-1.49
	10.83	8.1	-2.73

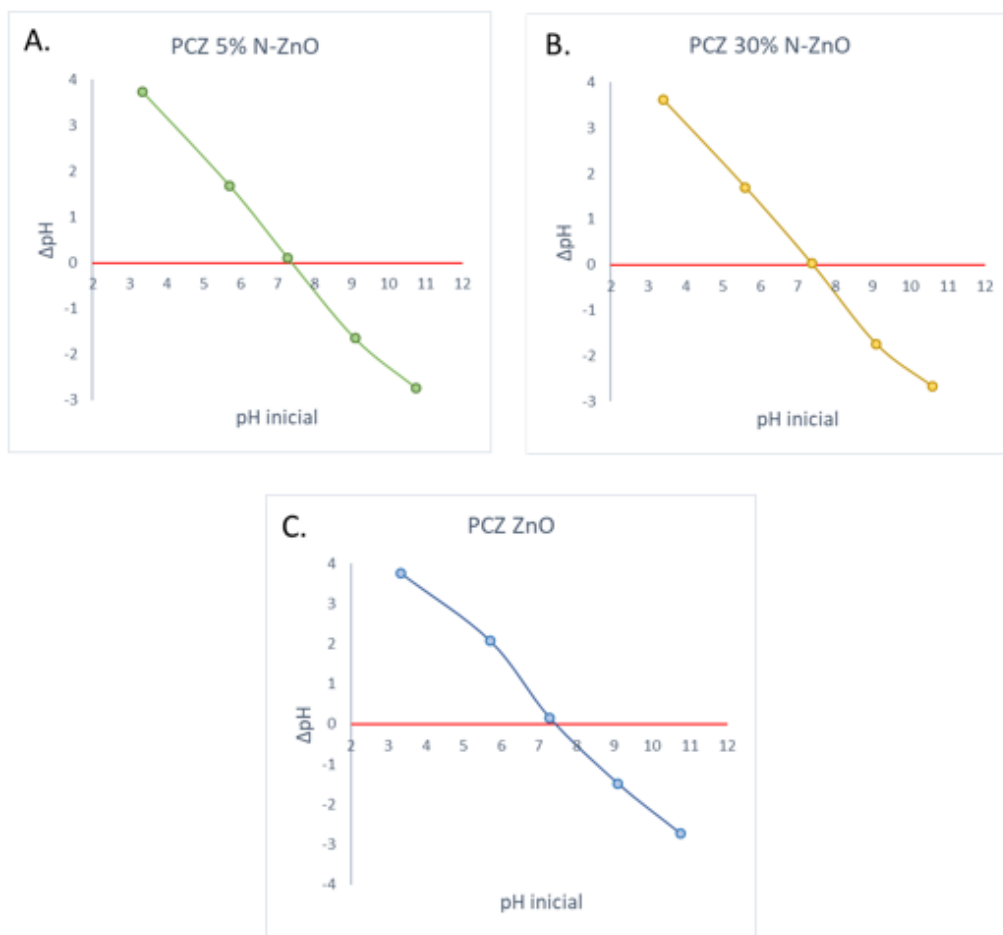


Figura 21. Punto de Carga Cero (CPZ) de los fotocatalizadores del estudio

Si el pH del medio es menor que el punto de carga cero ( $\text{pH} < 7.35$ ), la superficie del sólido tendrá un predominio de cargas positivas, favoreciendo las interacciones con los aniones presentes en el medio. Si, por el contrario, el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del sólido, existirá un predominio de cargas negativas en la superficie, lo cual favorecerá la interacción con cationes.

Conociendo el valor del punto de Carga Cero para los fotocatalizadores, se hicieron los experimentos a valores de pH 5.85, 8.00 y 10.00, con el objeto de analizar el comportamiento de los procesos de adsorción y fotocátalisis para el clorhidrato de tetraciclina bajo estas condiciones descritas.

### 3.4 Pruebas preliminares de Adsorción del Clorhidrato de Tetraciclina con las diferentes Nanopartículas de ZnO y N-ZnO.

Teniendo en cuenta el experimento diseñado, a continuación, en la figura 22 se muestran curvas de adsorción de la tetraciclina con los diferentes fotocatalizadores usados en función de los 3 pHs propuestos durante el desarrollo experimental.

Se observa que, en todos los casos, el proceso de adsorción es más eficiente a pH 10, adsorbiéndose entre el 40% y el 50% de la tetraciclina en 120 min. La eficiencia baja ligeramente a pH 8, excepto en el experimento con el fotocatalizador “30%N-ZnO”. Sin embargo, a pH 5.85, no existe ninguna adsorción, por el contrario, parece formarse especies que “aumentan” aparentemente la concentración de tetraciclina. Esto probablemente suceda debido a que se estén formando especies a un pH ácido. Sin embargo, no se puede tomar una posición sin una técnica analítica como HPLC donde se puede caracterizar posibles especies que se puedan formar. El fotocatalizador “5%N-ZnO” presenta las mayores diferencias entre los tres pHs.

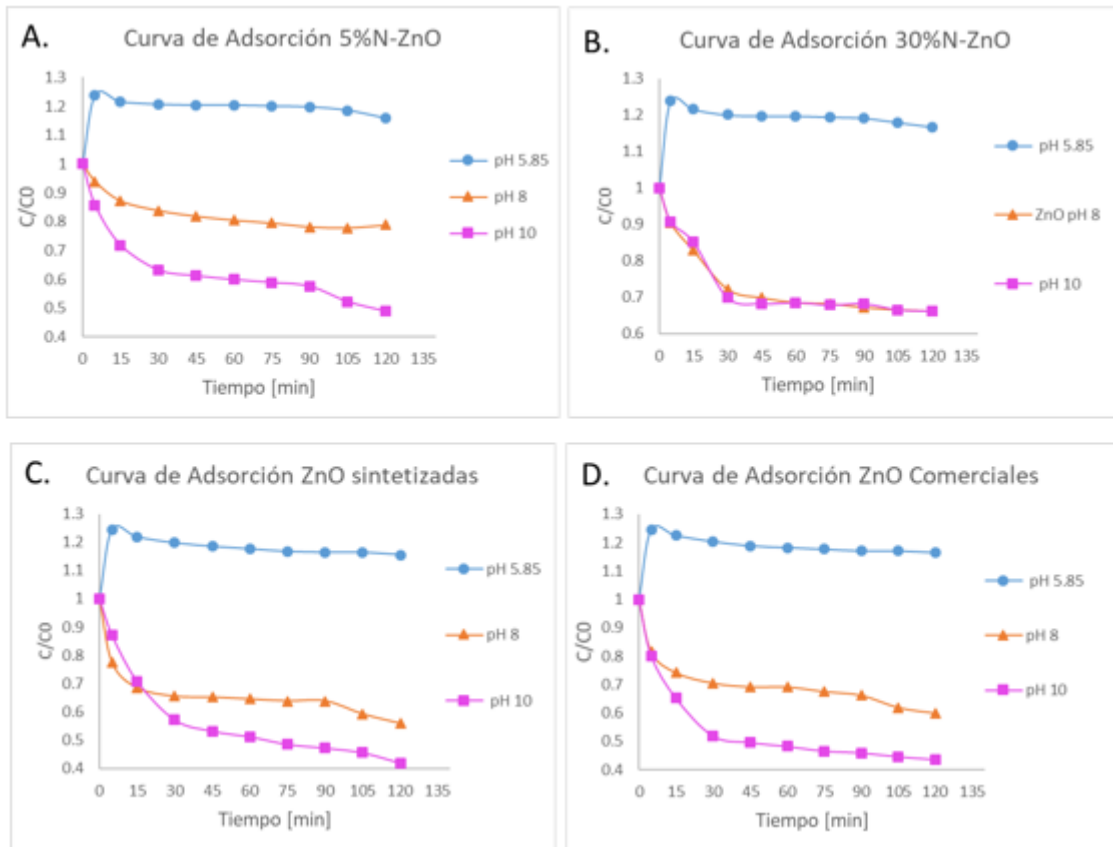


Figura 22. Curvas de Adsorción en función del pH

En la figura 23 se muestran nuevamente las curvas de adsorción, graficadas en función de los diferentes fotocatalizadores, en cada pH usado. Se observa, como era de esperarse según las gráficas anteriores, que a pH 10 todos los fotocatalizadores adsorbieron más eficientemente, similar a lo publicado en la bibliografía. También se observa de forma clara, que a pH 5.85 y pH 8, el fotocatalizador “5%N-ZnO” es quien menos adsorbe, mientras que las nanopartículas de ZnO sintetizadas en este trabajo son quienes más absorben la tetraciclina, inclusive por encima de las nanopartículas comerciales. A pH 10 el fotocatalizador “30%N-ZnO” presenta la menor actividad de adsorción, mientras que las nanopartículas comerciales tuvieron el mejor comportamiento.

Teniendo en cuenta la naturaleza y los 3 pKa de la tetraciclina a 3.3, 7.3 y 9.4, se puede inferir que a pHs ácidos, la tetraciclina está protonada y por lo tanto los pares electrónicos de átomos altamente electronegativos como el N y el O no estarían disponibles para una posible adsorción por interacciones electrostáticas con el  $Zn^{+2}$  del fotocatalizador. Por otro lado, a 9.4, estos elementos electronegativos tendrían mayor disposición de sus electrones para su interacción con el fotocatalizador de ZnO. Podría pensarse que, a pHs básicos, el fotocatalizador podría tener disponibles electrones que harían repulsión con los electrones libres de la tetraciclina, pero, al parecer, el hecho de que el tamaño del catión  $Zn^{+2}$  sea mayor, asegura la interacción electrostática con los electrones de la tetraciclina. El  $Zn^{+2}$ , independientemente del pH, presenta una electrodeficiencia debido a sus enlaces con un átomo electronegativo como el oxígeno. A pH 8, también existe una buena adsorción ya que su pH es mayor a dos de sus pKa.

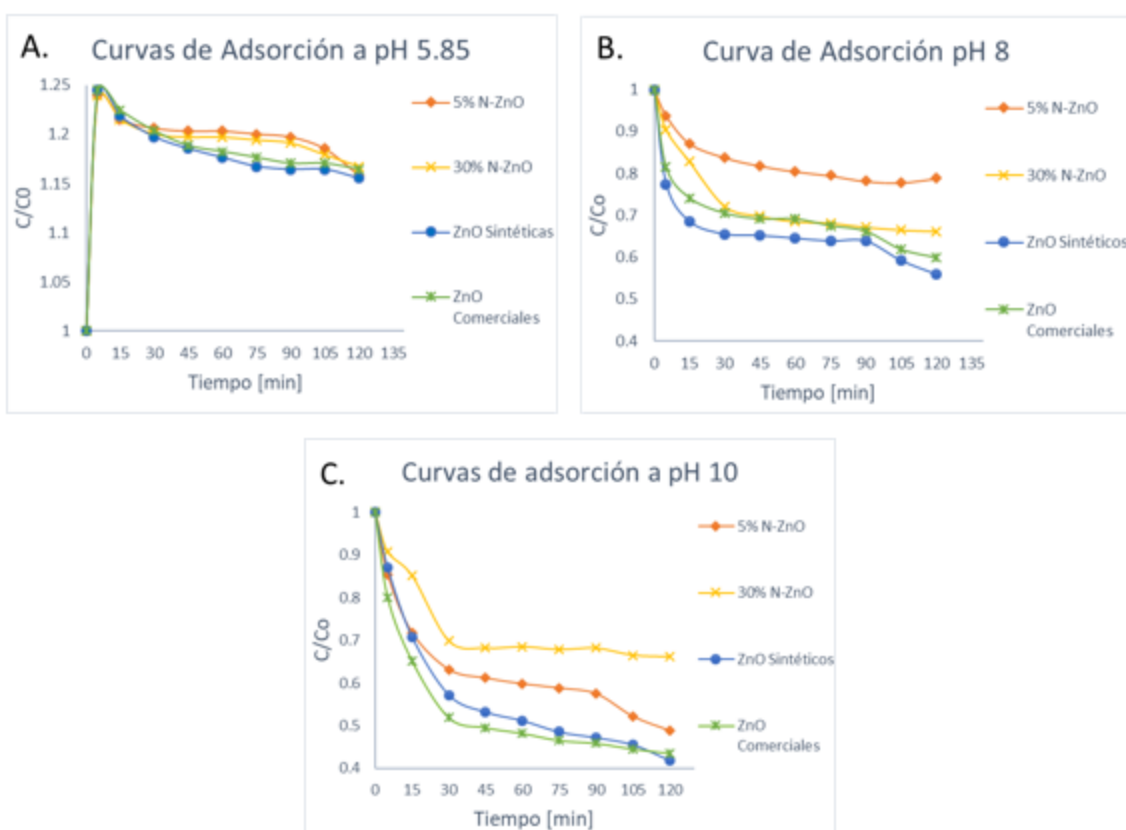


Figura 23. Curvas de Adsorción en función de los fotocatalizadores

### 3.5 Pruebas preliminares de fotocatálisis para la degradación de Clorhidrato de tetraciclina con las diferentes Nanopartículas de ZnO y N-ZnO.

Teniendo en cuenta que a pH 5.85, la concentración en la adsorción aumenta en los primeros minutos, se decidió descartar este pH para las pruebas de fotocatálisis por la limitante de no poder dar una explicación química a lo sucedido sin una técnica analítica como HPLC. Por lo tanto, sólo se trabajará a pH 8 y pH 10 de aquí en adelante.

A continuación, en la figura 24 se muestran curvas preliminares de fotocatalisis para la degradación de clorhidrato de tetraciclina usando los diferentes fotocatalizadores en función de los 2 pHs propuestos durante el desarrollo experimental. Se observa que, en todos los casos, el proceso de degradación de tetraciclina es más eficiente a pH 10, sin embargo, la eficiencia solo baja ligeramente a pH 8, excepto en el experimento con el fotocatalizador “30%N-ZnO” donde la diferencia de degradación entre ambos pHs es casi despreciable

Similar al proceso de adsorción, usando el fotocatalizador “5%N-ZnO”, se muestra la mayor varianza de los datos a los diferentes pHs usado, mientras que usando “30%N-ZnO” se observó la menor diferencia. Teniendo en cuenta, que el comportamiento fue similar en ambos procesos (adsorción y fotocatalisis), se podría sugerir que el proceso fotocatalítico depende en gran medida de la adsorción previa a la fotocatalisis.

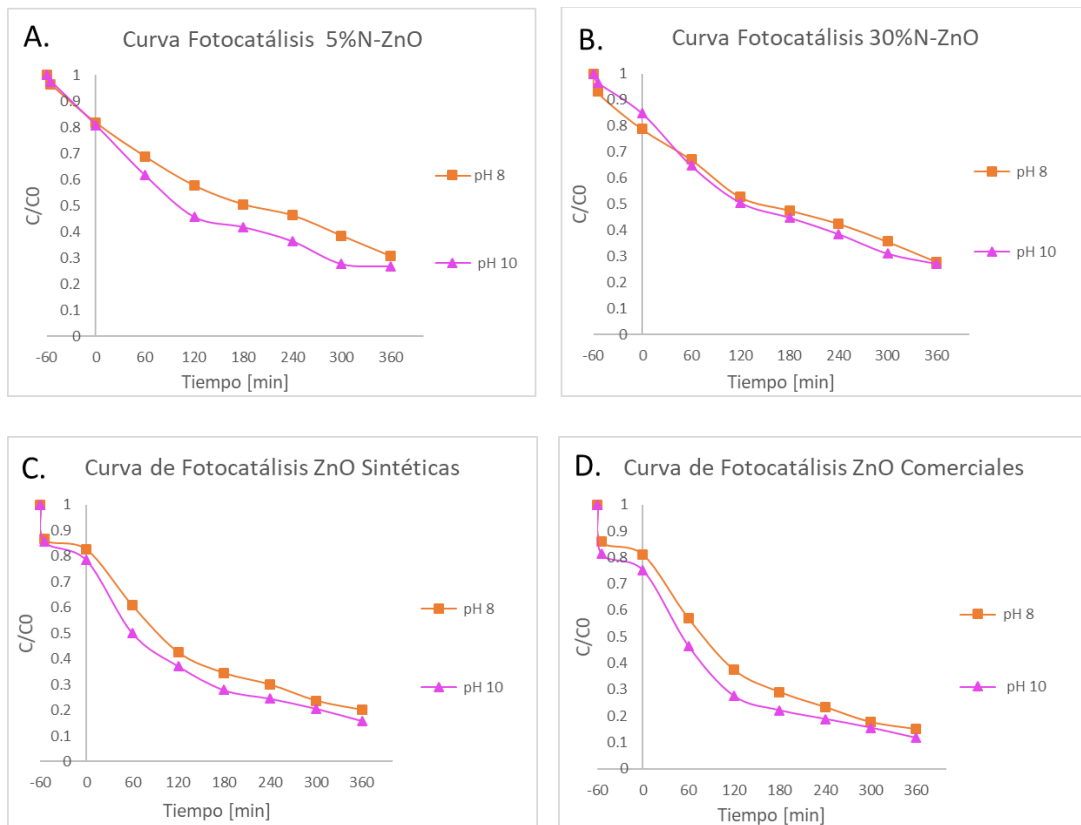


Figura 24. Curva de fotocatalisis de las pruebas preliminares en función del pH

En la figura 25 se muestran nuevamente las curvas de fotocatalisis, graficadas en función de los diferentes fotocatalizadores, en cada pH usado. Se observa, como era de esperarse según las gráficas anteriores, que a pH 10 todos los fotocatalizadores tuvieron un mejor comportamiento, similar a lo publicado en la bibliografía. También se observa, al igual que en el proceso de adsorción, que a pH 8, el fotocatalizador “5%N-ZnO” es quien menos tiene actividad fotocatalítica, sin embargo, son las nanopartículas de ZnO comerciales quienes ofrecen la mayor degradación de la tetraciclina. A pH 10 el

fotocatalizador “30%N-ZnO” presenta la menor actividad de adsorción, mientras que las nanopartículas comerciales tuvieron el mejor comportamiento.

A diferencia del proceso de adsorción, las diferencias en el proceso de fotocatalisis en los pHs 8.0 y 10.0 es menor, por lo que se sugiere que, a parte del proceso de adsorción, la fotocatalisis depende de otros parámetros, probablemente la intensidad de radiación.

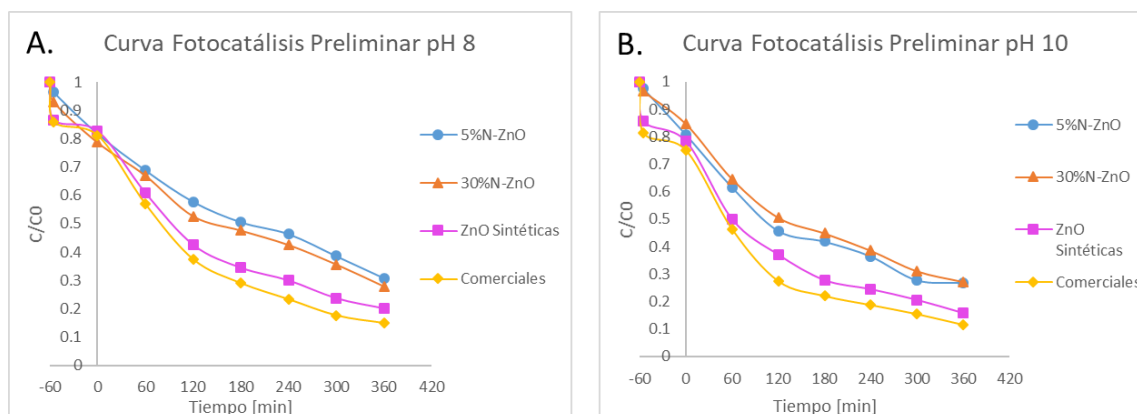


Figura 25. Curva de fotocatalisis de las pruebas preliminares en función de los fotocatalizadores

Adicionalmente se observa en los resultados que las nanopartículas sin dopar presentan los mejores resultados, contrariamente a los reportado en la literatura para procesos de fotocatalisis con luz visible. Esto resulta posiblemente debido a que la síntesis de N-ZnO no se realizó en las condiciones necesarias para obtener la cantidad precisa que mejoraría las propiedades ópticas de las nanopartículas de ZnO. Es importante tener en cuenta que los dopajes a nanopartículas para mejorar propiedades ópticas en el espectro visible y disminuir su Band Gap depende de la cantidad de dopante introducido. Una mayor o menor cantidad del mismo puede no sólo no mostrar mejoría sino inclusive afectar negativamente la propiedad óptica de la nanopartícula.

### 3.6 Estudio de la degradación del Clorhidrato de tetraciclina. Diseño de parámetros

Debido a los experimentos preliminares, se diseñó un experimento clásico para analizar la influencia del pH, concentración del fotocatalizador e intensidad de radiación en el proceso de fotocatalisis para degradar tetraciclina, usando como fotocatalizador ZnO Nps, debido a que, en los ensayos preliminares, presentó la mejor eficiencia. Es importante tener en cuenta que los niveles de los parámetros se eligieron después de una intensa búsqueda bibliográfica. Por otro lado, los diferentes pH se eligieron y confirmaron después de encontrar el punto de carga cero de los fotocatalizadores. Los niveles de intensidad de iluminación de luz visible se eligieron según la radiación en lux medida en el laboratorio en diferentes días, así como por lo reportado en la bibliografía sobre la media de intensidad de radiación solar, sobre todo en una ciudad como Valladolid, quien presenta una de la mayores irradiancias en España.

En la figura 26 se muestra las curvas de fotocatalisis de los 8 experimentos realizados en este diseño de parámetros. A grandes rasgos se puede observar con amplia diferencia que el experimento que presenta la mayor degradación es el que tiene la mayor cantidad de fotocatalizador a un pH 10 e irradiancia de 5000 lux. Mientras que los ensayos con menor degradación son los dos experimentos donde no se usó fotocatalizador. Sin embargo, a continuación se hará un estudio más específico de cada uno de los parámetros y su influencia en el proceso de fotocatalisis

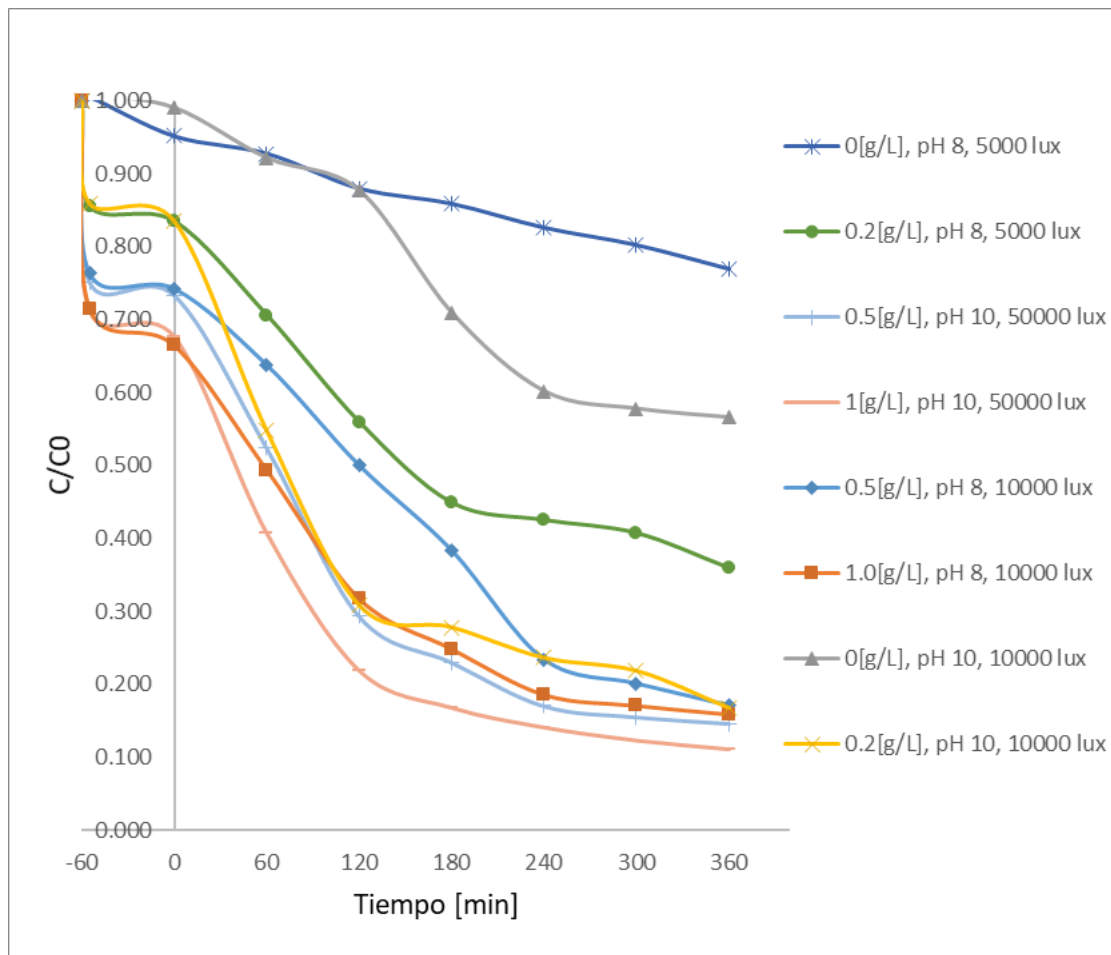


Figura 26. Curva de fotocatalisis del Diseño Experimental

En la figura 27 se muestran las curvas de fotocatalisis en función del pH. Se observa en cada gráfica que, a un pH constante, la cantidad de fotocatalizador influye ampliamente en el proceso de degradación, especialmente entre las concentraciones extremas, a medida que va disminuyendo la concentración de fotocatalizador, es más evidente la diferencia de degradación con respecto a concentraciones altas. En cambio, a concentraciones de 0,5 y 1 g/L, las diferencias de degradación son relativamente pequeñas. Lo que infiere que cerca hay un límite superior de concentración donde la eficiencia no crecería más o inclusive disminuiría debido a la dificultad para el haz de luz de atravesar una dispersión muy concentrada o turbia. Finalmente, es importante

observar que el pH y la irradiancia juega un papel menor que el de la concentración, pero también aparentemente significativo, ya que como se observa, a concentraciones de 0 y 0,2 g/L se presentan mejores resultados a pH 10 y 10000 lux. En cambio en el caso de 0,5 g/L y 1 g/L tienen un comportamiento similar a pH 8 con irradiancia de 100000 lux y a pH 10 con irradiancia de 50000 lux. La diferencia en eficiencia debido al pH, se debe probablemente a temas de adsorción explicado anteriormente en el apartado 3.4

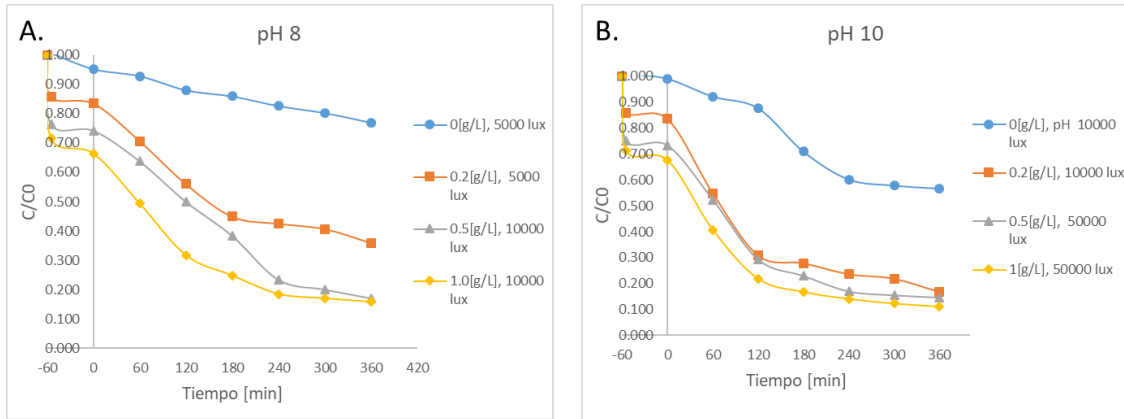


Figura 27. Curva de fotocátalisis pH constante. Diseño Experimental

En la figura 28 se observan las curvas de fotocátalisis a una irradiancia constante. Su comportamiento es similar al caso anterior, donde las diferencias son más notorias entre las concentraciones extremas, sin embargo, la irradiancia juega un papel importante, ya que todos los experimentos tuvieron mejor comportamiento a irradiancia de 100000 lux, en comparación de los experimentos a 50000 lux. El aumento en la eficiencia del proceso fotocatalítico a mayor irradiación se debe a que al haber mayor cantidad de fotones para irradiar las partículas del de ZnO NPs mayor cantidad de pares electrón-hueco se generaban para desencadenar las reacciones de oxidación- reducción en la superficie del fotocatalizador.

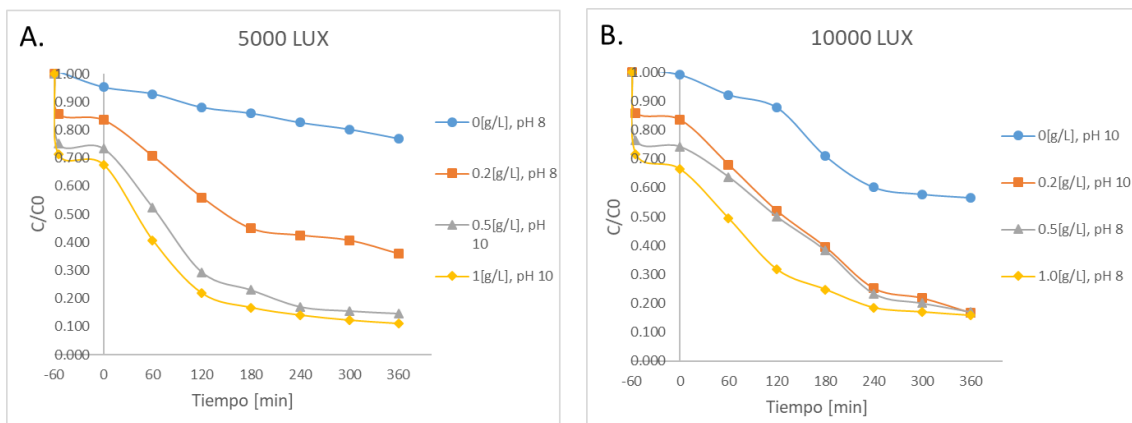


Figura 28. Curva de fotocátalisis a irradiancia constante. Diseño Experimental

Finalmente, en la figura 29 se observan las curvas de fotocátalisis a una dosis de fotocatalizador constante. Se observa que son mayores las diferencias entre las curvas



de fotocatalisis a diferentes pHs e irradiancia, cuando la concentración de fotocatalizador es mayor, mientras que, a las dos dosis más altas, la diferencia es más estrecha. También se observa que la eficiencia de la fotocatalisis se concentra más en el pH que en la irradiancia, ya que en todos los casos a pH 10 se obtenía una mayor degradación independientemente del valor de irradiancia.

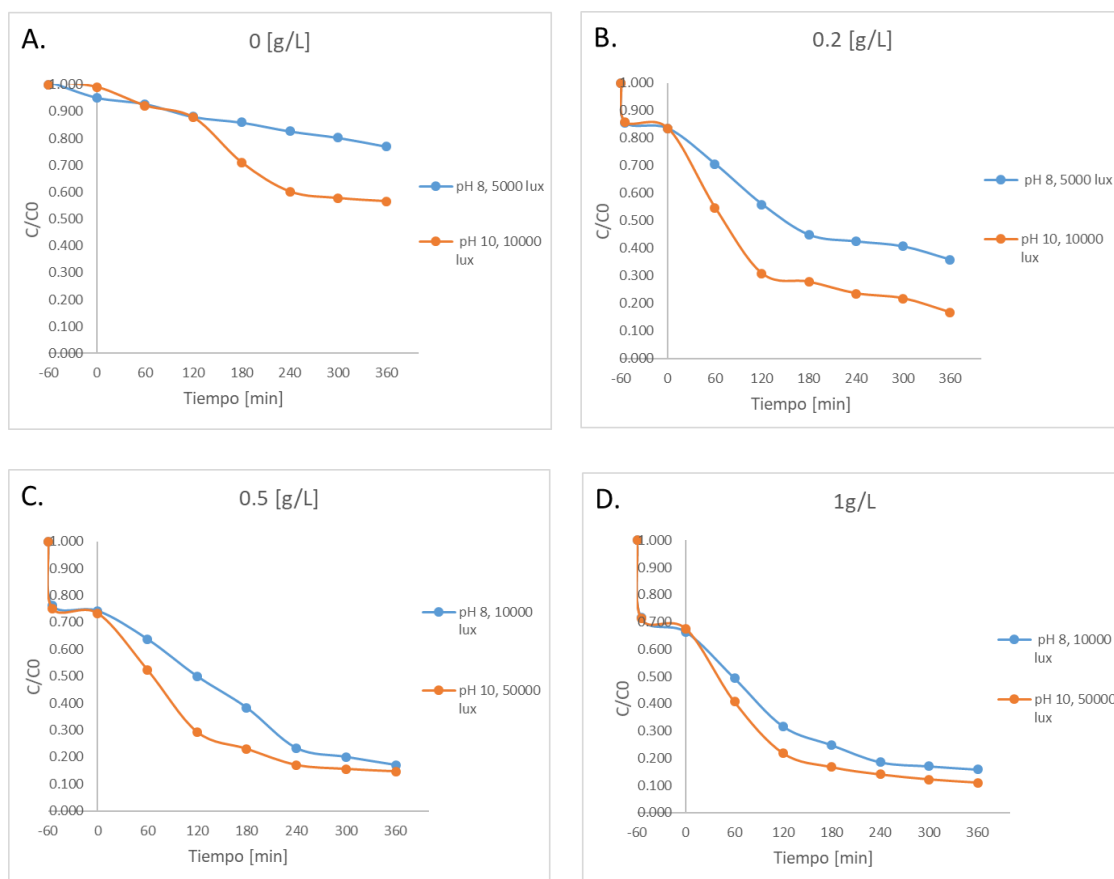


Figura 29. Pruebas de fotocatalisis a concentración del catalizador constante.

Sin embargo, para observar de manera estadística, estas diferencias, a continuación, se presenta el análisis estadístico realizado a partir del diseño de parámetros propuesto. En la tabla 11, se muestra el diseño de experimentos trabajado con los respectivos porcentajes de remoción en cada caso.

Tabla 11. Diseño de parámetros propuesto y los porcentajes de remoción de tetraciclina en cada caso

T= 25°C, Concentración de Antibiótico= 10mg/L				
#Experimento	pH	Dosis fotocatalizador [mg/L]	Irradiancia [Lux]	Remoción [%]
1	8	0	50000	23.08
2	8	0.2	50000	64.10
3	10	0.5	50000	85.36
4	10	1	50000	88.95

5	10	0	100000	43.44
6	10	0.2	100000	83.26
7	8	0.5	100000	82.96
8	8	1	100000	84.16

A continuación, en la tabla 12, se presenta el diseño de parámetros y las respuestas, organizadas en un arreglo ortogonal  $L_8$  junto con los resultados de promedio, factor de corrección y grados de libertad de los diferentes parámetros calculados a partir de las ecuaciones 14-22 plasmados en el desarrollo experimental

Tabla 12. Arreglo ortogonal  $L_8$  y cálculo de promedio, factor de corrección y grados de libertad

Nº Exp	Dosis catalizador	pH	Irradiación	Respuesta X	Respuesta
					X <sup>2</sup>
1	1	1	1	23.080	532.6864
2	1	2	2	43.440	1887.0336
3	2	1	1	64.100	4108.81
4	2	2	2	83.260	6932.2276
5	3	1	2	82.960	6882.3616
6	3	2	1	85.360	7286.3296
7	4	1	2	84.160	7082.9056
8	4	2	1	88.950	7912.1025
			T	555.310	
			CF	<b>38546.1495</b>	
			<T>	<b>69.41375</b>	
<b>L8 (8)</b>	8		<b>f Dosis Cat</b>	3	
<b>n=r-8=1*8=</b>	8		<b>f Irradiación</b>	1	
<b>fT</b>	7		<b>f pH</b>	1	
<b>f error</b>	2				

En la Tabla 13 se presentan los resultados del ANOVA correspondientes al plan experimental llevado a cabo. Todos los valores que aparecen en la Tabla 13 se han obtenido aplicando las ecuaciones 23-31 detalladas en el capítulo de desarrollo experimental. Se observa que el error residual tan solo es del 0.15% mientras que el mayor error, es decir, la mayor influencia le corresponde a la dosis del catalizador. El pH y la irradiancia presentan %error considerablemente más pequeño, siendo la irradiación quien al parecer influye más que el pH

Tabla 13. ANOVA de lo factores al 95%

ANOVA DE LOS FACTORES al 95%						
FACTOR	GDL	SS	V	F	S'	(%)
Dosis Catalizador [g/L]	3	3673.1377	1224.3792	1369.5326	3670.4557	90.00
Irradiación [lux]	1	272.7280	272.7280	305.0606	271.8340	6.67
pH [u.a.]	1	130.6536	130.6536	146.1429	129.7596	3.18
error	39	1.7880	0.8940		6.2581	0.15

Análisis de Varianza para Remoción de tetraciclina [%] - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Dosis de catalizador [g/L]	3673.14	3	1224.38	1369.53	0.0007
B:pH	272.728	1	272.728	305.06	0.0033
C:Irradiancia [lux]	130.654	1	130.654	146.14	0.0068
RESIDUOS	1.78802	2	0.894012		
TOTAL (CORREGIDO)	4078.31	7			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Figura 30. Resultados ANOVA STRATGRAPHIC 18

Teniendo en cuenta, las herramientas conocidas a través del máster, se confirmó el análisis de varianza usando el software STRATGRAPHICS 18 y los resultados se observan en la tabla de la figura 30. Se observan que los resultados de suma de cuadrados como de F son exactamente iguales a los calculados con Excel. Además se muestra el valor P, que indica que un parámetro es influyente si su valor  $P < 0.05$ . Como se observa en la tabla, los 3 parámetros tienen influencia en el proceso, pero es la concentración del catalizador quien muestra el mayor peso en la fotocatalisis usando ZnO NPs como fotocatalizador.

A partir de los valores de la variable respuesta del Arreglo Ortogonal L8 representado en la Figura 31 la Gráfica Factorial de los resultados.

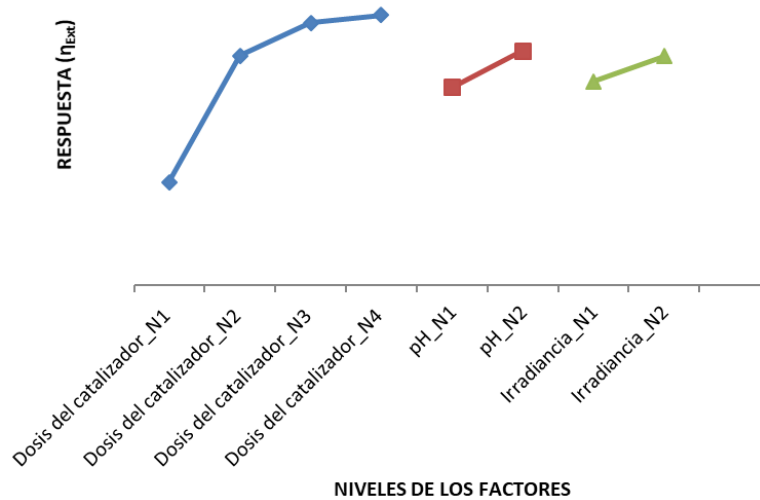


Figura 31. Gráfica factorial de los resultados

La gráfica factorial de los resultados indica que si se desea maximizar la respuesta y tener el valor más alto de remoción de tetraciclina, se debería trabajar con los niveles más altos de todos los parámetros estudiados. Es decir, el experimento debería realizarse con las siguientes condiciones:

Dosis de catalizador : 1g/L; pH: 10; Irradiancia: 10000 lux

En la figura 32 se observa la curva de fotocatalisis a las condiciones anteriormente descritas.

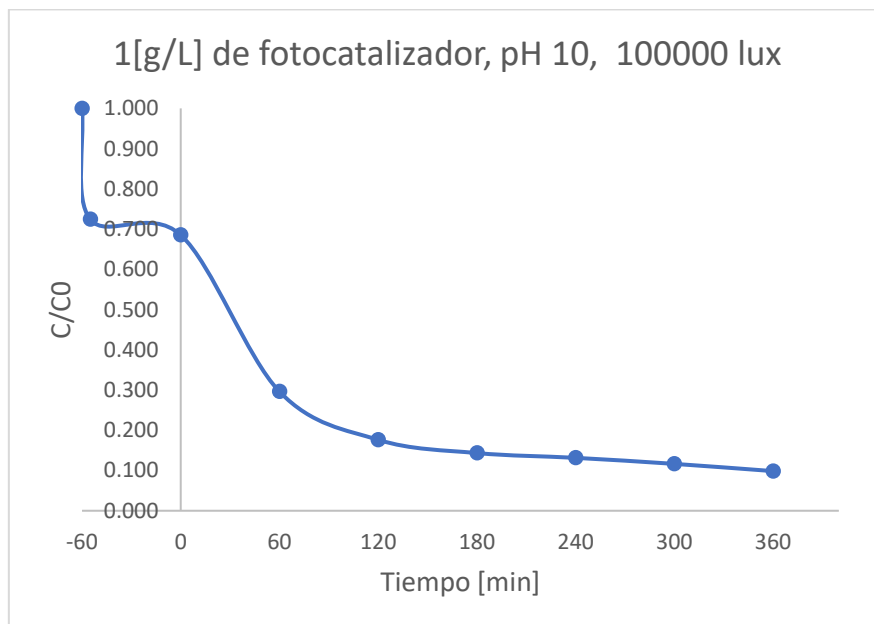


Figura 32. Curva de fotocatalisis. Dosis de fotocatalizador 1g/L, pH 10, irradiancia de 100000 lux

Según los resultados obtenidos, se logró una remoción máxima del 90.15% al trabajar con los tres niveles altos de los parámetros confirmando que es la respuesta más alta que se podía obtener con los parámetros y sus niveles propuestos en el diseño de parámetros de este trabajo.

## 4. CONCLUSIONES

- ✓ Las nanopartículas N-ZnO sintetizadas presenta resultados en su caracterización similares a los informados en la literatura, sin embargo, no se consideran determinantes para confirmar el dopaje con Nitrógeno y la cantidad del mismo en las nanopartículas de ZnO
- ✓ El método analítico utilizado en este trabajo mostró ser robusto y permite obtener datos de absorbancia directamente proporcionales a la concentración de Clorhidrato de Tetraciclina, con un coeficiente de correlación de 0,9999.
- ✓ La determinación del pH<sub>pzc</sub> de los fotocatalizadores fue importante para entender los fenómenos de interacción molecular entre el fotocatalizador y el clorhidrato de tetraciclina en fase acuosa que se presentaron en los procesos de adsorción y fotocátalisis. El pH<sub>pzc</sub> encontrado en todos los fotocatalizadores estudiados fue de 7.3
- ✓ Las pruebas preliminares de adsorción mostraron una mejor interacción de los fotocatalizadores con la tetraciclina a pHs básicos. Sin embargo, las nanopartículas de ZnO mostraron una mejor capacidad como adsorbente de Clorhidrato de Tetraciclina que las nanopartículas modificadas con nitrógeno
- ✓ Las pruebas preliminares de fotocátalisis mostraron que, a pesar de lo informado en la literatura, las nanopartículas de ZnO tuvieron un mejor comportamiento como fotocatalizador usando luz visible en comparación con las dopadas con Nitrógeno, probablemente porque el material modificado no presento la cantidad de nitrógeno necesaria para una actividad fotocatalítica mayor a longitudes de onda en el espectro visible.
- ✓ Las pruebas preliminares de fotocátalisis presentaron comportamientos concordantes con los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción lo que supone una estrecha relación entre la adsorción fotocatalizador-antibiótico y el proceso fotocatalítico. De esta manera, las nanopartículas de ZnO sin dopar fueron mejores adsorbentes del antibiótico y, por ende, mostraron mejor comportamiento fotocatalítico para la degradación del mismo
- ✓ EL ANOVA de los experimentos de fotocátalisis en el diseño experimental propuesto, reveló que la mejor condición para conseguir una respuesta más alta de remoción de tetraciclina es cuando se usa los niveles más altos de todos los parámetros estudiados. A las condiciones propuestas por el diseño, se consiguió una remoción del 90,15%, siendo efectivamente la más alta de todos los resultados obtenidos

## 5. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar un estudio más específico para determinar el porcentaje de Nitrógeno necesario para mejorar las propiedades ópticas de las nanopartículas de ZnO en la degradación fotocatalítica de antibióticos.
- ✓ Estudiar dopajes para nanopartículas de óxido de zinc que además mejoren su papel como adsorbente. Las modificaciones con nanomateriales de carbono, como grafeno, óxido de grafeno o nanotubos de carbono, son una interesante opción para tal fin ya que no sólo actúa como buen adsorbente de moléculas orgánicas sino también gracias a la cantidad de electrones deslocalizados que posee puede ser un intensificador de las propiedades fotocatalíticas que de por sí ya tiene un material como el ZnO.
- ✓ Diseñar un sistema (reactor) más apropiado para la realización de experimentos de fotocatálisis y de esta manera disminuir inconvenientes como la evaporación del agua del sistema por el contacto prolongado con la fuente lumínica que aumenta la temperatura en la superficie del líquido, entre otros.
- ✓ Realizar repeticiones de los ensayos en un diseño experimental tagushi para obtener una información más completa del proceso y S/N del arreglo ortogonal usado.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Agwuh, K. N. and MacGowan, A. (2006) 'Pharmacokinetics and pharmacodynamics of the tetracyclines including glycylicyclines', *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 58(2), pp. 256–265. doi: 10.1093/JAC/DKL224.

AK, Z. *et al.* (2011) 'Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles', *International journal of nanomedicine*, 6(1), pp. 1399–1403. doi: 10.2147/IJN.S19693.

Andreozzi, R. *et al.* (1999) 'Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery', *Catalysis Today*, 53(1), pp. 51–59. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.

C, Y. and D, X. (2006) 'Conversion of ZnO nanorod arrays into ZnO/ZnS nanocable and ZnS nanotube arrays via an in situ chemistry strategy', *The journal of physical chemistry. B*, 110(51), pp. 25850–25855. doi: 10.1021/JP0659296.

CAI de Técnicas Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. (no date) *Espectroscopía de Infrarrojos (FTIR)*. Available at: <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/espectroscopia-de-infrarrojos-ftir> (Accessed: 20 September 2021).

CAI de Técnicas Geológicas. Universidad complutense de Madrid (no date) *Espectrofotometría UV-Vis*. Available at: <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/espectrofotometria-uv-vis-> (Accessed: 20 September 2021).

Chatzitakis, A. *et al.* (2008) 'Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol', *Water research*, 42(1–2), pp. 386–394. doi: 10.1016/J.WATRES.2007.07.030.

Chen, L.-C. *et al.* (2008) 'Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination', *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2–3(199), pp. 170–178. doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2008.05.022.

Comninellis, C. *et al.* (2008) 'Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(6), pp. 769–776. doi: 10.1002/JCTB.1873.

Croitoru, C. *et al.* (2020) 'Diffusion and controlled release in physically crosslinked poly (vinyl alcohol)/iota-carrageenan hydrogel blends', *Polymers*, 12(7), pp. 1–25. doi: 10.3390/POLYM12071544.

Daghrir, R. and Drogui, P. (2013) 'Tetracycline antibiotics in the environment: a review', *Environmental Chemistry Letters* 2013 11:3, 11(3), pp. 209–227. doi: 10.1007/S10311-013-0404-8.

Doll, F. and Frimmel, F. (2004) 'Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO<sub>2</sub> materials--determination of intermediates and reaction pathways', *Water research*, 38(4), pp. 955–964. doi: 10.1016/J.WATRES.2003.11.009.

Franks, G. V. and Meagher, L. (2003) 'The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*



*Aspects*, 214(1–3), pp. 99–110. doi: 10.1016/S0927-7757(02)00366-7.

González, N. de la C. (2013) 'Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados', *TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)*. Available at: <http://www.tdx.cat/handle/10803/308120> (Accessed: 19 September 2021).

Guozhen Shen, † *et al.* (2005) 'Synthesis and Optical Properties of S-Doped ZnO Nanostructures: Nanonails and Nanowires', *Journal of Physical Chemistry B*, 109(12), pp. 5491–5496. doi: 10.1021/JP045237M.

Hamscher, G. *et al.* (2005) 'Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure', *Environmental toxicology and chemistry*, 24(4), pp. 861–868. doi: 10.1897/04-182R.1.

Jaimes, J. A. and Vera, J. A. (2020) 'Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización', *Informador Técnico*, 84(2), pp. 249–263. doi: 10.23850/22565035.2305.

José Marcos Jurado (2017) *Aplicación de Microsoft Excel a Química Analítica: validación de métodos analíticos*. Available at: [https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:yZBLPtDX\\_III:https://personal.us.es/jmjurado/docs/AQAEXCEL.pdf+&cd=1&hl=es-419&ct=clnk&gl=es&client=firefox-b-d](https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:yZBLPtDX_III:https://personal.us.es/jmjurado/docs/AQAEXCEL.pdf+&cd=1&hl=es-419&ct=clnk&gl=es&client=firefox-b-d) (Accessed: 20 September 2021).

Kabir, R. *et al.* (2020) 'Synthesis of N-Doped ZnO Nanocomposites for Sunlight Photocatalytic Degradation of Textile Dye Pollutants', *Journal of Composites Science* 2020, Vol. 4, Page 49, 4(2), p. 49. doi: 10.3390/JCS4020049.

Khurana, C. *et al.* (2016) 'Influence of antibiotic adsorption on biocidal activities of silver nanoparticles', *IET Nanobiotechnology*, 10(2), pp. 69–74. doi: 10.1049/IET-NBT.2015.0005.

Krzeminski, P. *et al.* (2019) 'Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review', *Science of the Total Environment*, 648, pp. 1052–1081. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.08.130.

Kumari, V. *et al.* (2019) 'S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review', *Frontiers of Materials Science*, 13(1). doi: 10.1007/S11706-019-0453-4.

Laboratorio de Técnicas Instrumentales UVa (no date) *Difractometría de Rayos X (Polvo)*. Available at: <https://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/difractometra-de-rayos-x-polvo> (Accessed: 20 September 2021).

Lavand, A. B. and Malghe, Y. S. (2015) 'Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres', *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), pp. 305–310. doi: 10.1016/J.JASCER.2015.06.002.

Lee, J. M. *et al.* (2009) 'ZnO nanorod-graphene hybrid architectures for multifunctional conductors', *Journal of Physical Chemistry C*, 113(44), pp. 19134–19138. doi: 10.1021/JP9078713.

Lee, K. M. *et al.* (2016) 'Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review', *Water Research*, 88, pp. 428–448. doi:

10.1016/J.WATRES.2015.09.045.

Li, D. and Haneda, H. (2003) 'Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155(1–3), pp. 171–178. doi: 10.1016/S1010-6030(02)00371-4.

Lichtenberg, F. R. (2014) 'Pharmaceutical innovation and longevity growth in 30 developing and high-income countries, 2000-2009', *Health Policy and Technology*, 3(1), pp. 36–58. doi: 10.1016/J.HLPT.2013.09.005.

Lu, J. *et al.* (2006) 'Synthesis of N-Doped ZnO by grinding and subsequent heating ZnO-urea mixture', *Powder Technology*, 162(1), pp. 33–37. doi: 10.1016/J.POWTEC.2005.12.007.

Lu, M. Y. *et al.* (2009) 'ZnO#ZnS heterojunction and ZnS nanowire arrays for electricity generation', *ACS Nano*, 3(2), pp. 357–362. doi: 10.1021/NN800804R.

Macías-Sánchez, J. J. *et al.* (2015) 'Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol-gel method: Characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides', *Photochemical and Photobiological Sciences*, 14(3), pp. 536–542. doi: 10.1039/C4PP00273C.

Majumder, S. *et al.* (2020) 'ZnO based nanomaterials for photocatalytic degradation of aqueous pharmaceutical waste solutions – A contemporary review', *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 14. doi: 10.1016/J.ENMM.2020.100386.

Mantzavinos, D. and Psillakis, E. (2004) 'Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79(5), pp. 431–454. doi: 10.1002/JCTB.1020.

Michalova, E., Novotna, P. and Schlegelova, J. (2004) 'Tetracyclines in veterinary medicine and bacterial resistance to them', *Veterinarni Medicina*, 49(3), pp. 79–100. doi: 10.17221/5681-VETMED.

Minitab 18 (no date a) *Catálogo de diseños de Taguchi*. Available at: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/taguchi-designs/catalogue-of-taguchi-designs/> (Accessed: 20 September 2021).

Minitab 18 (no date b) *Diseños de Taguchi*. Available at: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/taguchi-designs/taguchi-designs/> (Accessed: 20 September 2021).

Miyata, M. *et al.* (2011) 'Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO<sub>2</sub> anode for wastewater treatment of animal husbandry', *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 63(3), pp. 456–461. doi: 10.2166/WST.2011.243.

Nilsson-Ehle, I. *et al.* (1976) 'Quantitation of Antibiotics Using High-Pressure Liquid Chromatography: Tetracycline', *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 9(5), p. 754. doi: 10.1128/AAC.9.5.754.

Ohno, T. *et al.* (2004) 'Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light', *Applied Catalysis A: General*, 265(1), pp. 115–121. doi: 10.1016/J.APCATA.2004.01.007.

Owen, S. *et al.* (2007) 'Comparative physiology, pharmacology and toxicology of beta-blockers: mammals versus fish', *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 82(3), pp. 145–162. doi: 10.1016/J.AQUATOX.2007.02.007.

Pacheco, C. V. G. (2011) 'Eliminación de Tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora', *undefined*.

Palominos, R. A. *et al.* (2009) 'Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions', *Catalysis Today*, 144(1–2), pp. 100–105. doi: 10.1016/J.CATTOD.2008.12.031.

Panthi, G. *et al.* (2015) 'Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, pp. 26–35. doi: 10.1016/J.JIEC.2014.03.044.

Di Paola, A., Addamo, M. and Palmisano, L. (2003) 'Mixed oxide/sulfide systems for photocatalysis', *Research on Chemical Intermediates*, 29(5), pp. 467–475. doi: 10.1163/156856703322149008.

Roccaro, P. (2018) 'Treatment processes for municipal wastewater reclamation: The challenges of emerging contaminants and direct potable reuse', *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 2, pp. 46–54. doi: 10.1016/J.COESH.2018.02.003.

Silva, I. M. P. *et al.* (2016) 'Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO doped with N (ZnO:N)', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 417, pp. 89–100. doi: 10.1016/J.MOLCATA.2016.02.027.

Stephens, C. R. *et al.* (2002) 'Acidity Constants of the Tetracycline Antibiotics', *Journal of the American Chemical Society*, 78(16), pp. 4155–4158. doi: 10.1021/JA01597A081.

Subhendu K. Panda, Apurba Dev, and Chaudhuri\*, S. (2007) 'Fabrication and Luminescent Properties of c-Axis Oriented ZnO–ZnS Core–Shell and ZnS Nanorod Arrays by Sulfidation of Aligned ZnO Nanorod Arrays', *Journal of Physical Chemistry C*, 111(13), pp. 5039–5043. doi: 10.1021/JP068391C.

*Tratamientos primario, secundario y terciario en la depuración de agua residual. - Axisima®*, ingeniería y medio ambiente (no date). Available at: <http://axisima.com/tratamientos-primario-secundario-y-terciario-en-la-depuracion-de-agua-residual/> (Accessed: 19 September 2021).

United States Environmental Protection Agency. 2006 (no date) *Origins and Fate of PPCP's Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment Life Cycle Diagram*. Available at: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P100ZLSD.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2006+Thru+2010&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&ntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=> (Accessed: 19 September 2021).

Universitat Politècnica de València (no date) *Microscopia electrónica de barrido* :

Servicio de Microscopía Electrónica : UPV. Available at:  
<http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html> (Accessed: 20  
September 2021).

Urbina, J. A. J. and Solano, J. A. V. (2020) 'Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización', *Informador Técnico*, 84(2), pp. 249–263. doi: 10.23850/22565035.2305.

Vartanian, V. H., Goolsby, B. and Brodbelt, J. S. (1998) 'Identification of tetracycline antibiotics by electrospray ionization in a quadrupole ion trap', *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 9(10), pp. 1089–1098. doi: 10.1016/S1044-0305(98)00078-6.

Wang, L. G. and Zunger, A. (2003) 'Cluster-Doping Approach for Wide-Gap Semiconductors: The Case of  $\text{ZnO}$ ', *Physical Review Letters*, 90(25), p. 256401. doi: 10.1103/PhysRevLett.90.256401.

Xuan, M. C. T. *et al.* (2019) 'Zinc-containing precursor dependence of hydrothermal method for the synthesis of N-doped ZnO photocatalysts', <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1694917>, 208(2), pp. 149–158. doi: 10.1080/00986445.2019.1694917.

Zong, X. *et al.* (2013) 'Activation of Photocatalytic Water Oxidation on N-Doped ZnO Bundle-like Nanoparticles under Visible Light', *Journal of Physical Chemistry C*, 117(10), pp. 4937–4942. doi: 10.1021/JP311729B.

Zurhelle, G. *et al.* (2000) 'Metabolites of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline and their distribution in egg white, egg yolk, and hen plasma', *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(12), pp. 6392–6396. doi: 10.1021/JF000141K.