

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“FOTOELECTRODEGRADACIÓN DE OXITETRACICLINA Y
NAPROXENO EN AGUAS EMPLEANDO PELÍCULAS
NANOESTRUCTURADAS DE ZnO/TiO₂/Ag₂Se SOPORTADAS EN
VIDRIO CONDUCTOR (FTO)”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS
CON MENCIÓN EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

KATHERINA CHANGANAQUI BARRIENTOS

ASESOR:

Dr. HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO

CO-ASESOR:

Dr. IGNACIO SIRÉS SADORNIL

LIMA – PERÚ

2021

Dedicatoria:
A mis amados padres Arminda y César.

“The impression sometimes created among the public is that scientists are working away in their labs, and maybe they’re not always thinking about the implications of their work. But we are.”

Jennifer Doudna

AGRADECIMIENTOS

Con especial amor, quiero dar gracias a mis padres por su apoyo incondicional en los buenos y malos momentos, por su cariño, su motivación para culminar mis estudios de doctorado y preguntar sobre mis días en la universidad y pasantías realizadas.

Agradezco al Grupo de Investigación de Síntesis de Materiales Avanzados (GISMA), por permitirme el acceso a su laboratorio y uso de equipos. A su vez, agradecer a mi asesor y profesor el Dr. Hugo Alarcón por aceptarme en su Grupo de investigación desde mis estudios de pregrado, asesorarme y permitirme conocer personas que me ayudaron en el progreso de mi carrera profesional.

Agradezco a mi co-asesor el Dr. Ignacio Sirés por aceptarme en su Laboratorio de Electroquímica de los Materiales y del Medio Ambiente (LEMMA) en la Universidad de Barcelona, a pesar de que no me conocía, confió en mí, valoró mi trabajo y eso no lo voy a olvidar. Su disciplina y organización también me ayudaron mucho.

Agradezco al profesor el Dr. Roberto Candal, que también me asesoró en el desarrollo de mi tesis. Realicé una pasantía en su grupo de investigación en el Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental en la Universidad Nacional de General San Martín en Argentina. Recuerdo que en el 2017, en su visita a Perú, me explicó tan amable y detalladamente en mi cuaderno sobre unos cálculos para la síntesis de TiO_2 y entonces ese día me prometí que si llegaba a ser docente, haría el esfuerzo de seguir su ejemplo.

Agradezco de manera especial al MSc. Alejandro Aranda por su amistad desde el 2014, su apoyo voluntario, motivación y asesoría. También agradezco a la estudiante de Química, Ariana Egoavil por su tiempo y ayudantía voluntaria en el trabajo de laboratorio.

Agradezco de manera especial al Dr. Gino Picasso porque fue la primera persona que me motivó a iniciar el doctorado y hacer lo que más me gusta: estudiar e investigar.

Agradezco al Dr. Enric Brillas por su predisposición y ayuda con los artículos científicos de mi tesis. Él es un gran científico, lo admiro.

Agradezco al MSc. Clemente Luyo, al Dr. José Díaz, al Ing. Edwar Puentes de la Vega por su apoyo con buena voluntad en algunos análisis de caracterización de los materiales de estudio realizados en la Facultad de Ciencias de la UNI. Del mismo modo, agradezco a mis profesores del doctorado por los conocimientos y experiencia transmitida.

Agradezco a mis amigos de GISMA, por su apoyo y compañerismo. A la vez, a los amigos que conocí en el camino compartiendo aulas, laboratorio, congresos o viajes como: Harry, Anita, José, Tarsila, Mario, Renato, Pamela, Edwar, Gabriel, Víctor que hicieron más alegres mis días en el doctorado. Agradezco también a los buenos amigos que conocí en mis pasantías en Argentina y España.

Igualmente agradecer al Programa de Doctorado Contrato N° 237-2015-Fondecyt-UNI, por el financiamiento de mis estudios. Al Vicerrectorado de investigación UNI, en el marco de la Resolución Rectoral N° 0097, Reglamento de Subvención a Estudiantes y Docentes para su Participación en Conferencias y Estadías de Investigación, por el financiamiento de una parte de mi pasantía en la Universidad de Barcelona en el año 2018 y al programa de Movilización Fondecyt 2019 (Contrato N° 048-2019), por financiarme una pasantía en la misma universidad, las cuales me permitieron realizar las pruebas y caracterizaciones que se evidenciaron en la culminación de mi tesis y la publicación de artículos en revistas indexadas.

Finalmente agradezco a todos los que confiaron en mí, y de alguna forma me apoyaron en el trabajo de tesis.

ÍNDICE DE CONTENIDO

PREFACIO	XXI
RESUMEN	XXII
ABSTRACT	XXIII
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Estado del arte	4
1.1.1 Tecnologías para descontaminación de aguas que contienen fármacos como la OTC y NPX.....	4
1.1.2 Nanoestructuras de ZnO y TiO ₂ con recubrimientos de seleniuros	7
1.2 Justificación social	9
1.3 Justificación científica.....	10
1.4 Hipótesis.....	13
1.5 Objetivos	14
1.5.1 Objetivo general	14
1.5.2 Objetivos específicos.....	14
1.6 Aporte científico.....	14
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	15
2.1 Materiales semiconductores	15
2.1.1 Heterounión de semiconductores	16
2.2 Propiedades de los materiales estudiados	16
2.2.1 Propiedades del ZnO	16
2.2.2 Propiedades del TiO ₂	18
2.2.3 Propiedades del Ag ₂ Se	20
2.3 Películas delgadas	21
2.4 Métodos de síntesis de los materiales estudiados	21
2.4.1 Método de electrodeposición	22
2.4.2 Método sol-gel.....	25
2.4.3 Recubrimiento por inmersión (<i>Dip coating</i>)	26
2.5 Síntesis de los materiales estudiados.....	27
2.5.1 Síntesis de nanoestructuras de ZnO.....	27
2.5.2 Síntesis de nanoestructuras de TiO ₂	30
2.5.3 Síntesis de nanoestructuras de Ag ₂ Se.....	31
2.6 Técnicas de caracterización de los materiales.....	34
2.6.1 Caracterización electroquímica (Voltamperometría cíclica).....	35
2.6.2 Análisis estructural.....	37

2.6.3	Análisis elemental	42
2.6.4	Análisis morfológico	46
2.6.5	Análisis superficial	49
2.6.6	Propiedades electrónicas	52
2.6.7	Análisis de tamaño hidrodinámico de partícula en muestras en suspensión	54
2.7	Cromatografía líquida acoplada con espectrometría de masas (HPLC-MS)	55
2.8	Procesos de oxidación avanzada (POAs)	57
2.8.1	Electrocatalisis	58
2.8.2	Fotocatalisis	58
2.9	Fármacos en aguas contaminadas	59
2.10	OTC y NPX	61
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA		66
3.1	Reactivos y materiales	66
3.2	Síntesis de películas nanoestructuradas de ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se	67
3.2.1	Síntesis de NRs-ZnO soportados en FTO	67
3.2.2	Síntesis del coloide de TiO ₂	68
3.2.3	Recubrimiento de los NRs-ZnO con el coloide de TiO ₂ por <i>dip coating</i>	68
3.2.4	Electrodeposición de Ag ₂ Se sobre las películas de ZnO/ TiO ₂	69
3.3	Actividad fotocatalítica	70
3.3.1	Actinometría	70
3.4	Procedimiento experimental	71
3.4.1	Síntesis de NRs-ZnO soportados en FTO	71
3.4.2	Síntesis del coloide de TiO ₂	72
3.4.3	Recubrimiento de los NRs-ZnO con el coloide de TiO ₂ mediante la técnica de <i>dip coating</i>	73
3.4.4	Electrodeposición de Ag ₂ Se sobre las películas de ZnO/TiO ₂	73
3.5	Caracterización de las películas estudiadas	75
3.5.1	Análisis de tamaño hidrodinámico	75
3.5.2	Caracterización electroquímica	75
3.5.3	Análisis estructural y elemental	75
3.5.4	Análisis morfológico	76
3.5.5	Análisis superficial	76
3.5.6	Medida de la banda prohibida	76
3.6	Estudio preliminar: Actividad fotocatalítica (Sistema 1)	77
3.6.1	Sistema 1 de degradación	77
3.6.2	Cuantificación de la OTC	78

3.7 Actividad fotocatalítica, electrocatalítica y fotoelectrocatalítica (Sistema 2).....	79
3.7.1 Sistema 2 de degradación.....	79
3.7.2 Actinometría.....	81
3.7.3 Cuantificación de la OTC.....	81
3.7.4 Cuantificación del NPX.....	82
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	83
4.1. Caracterización electroquímica de las semillas ZnO en FTO.....	83
4.2 Caracterización del coloide de TiO ₂ por DLS.....	85
4.3 Caracterización voltamperométrica del Ag ₂ Se sobre ZnO/TiO ₂	87
4.4 Caracterización fisicoquímica de los materiales ZnO, ZnO/TiO ₂ y ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se.....	89
4.5 Actividad fotocatalítica de la OTC en el sistema preliminar (Sistema 1).....	110
4.5.1. Estudio fotocatalítico con espectrofotometría UV-Vis.....	110
4.5.2 Cuantificación de OTC por HPLC-MS usando luz LED azul.....	116
4.6 Actividad fotoelectrocatalítica de la OTC en el Sistema 2.....	123
4.6.1 Actinometría.....	123
4.6.2 Caracterización del agua residual.....	126
4.6.3. Curva de calibración para el sistema con LED azul 36 W.....	126
4.6.4 Fotoelectrodegradación de OTC usando diferentes películas de ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se.....	128
4.6.5 Comparativo de tratamientos de PC, EO y PEC para degradación de OTC.....	130
4.6.6 Efecto del cambio de potencial en el tratamiento PEC.....	132
4.6.7 Tratamiento PEC sobre el agua residual con OTC.....	133
4.6.8 Reúso y reproducibilidad del fotoánodo ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se(600).....	134
4.6.9 Comparativo de la PEC usando ZnO/Ag ₂ Se(600) ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se(600).....	136
4.6.10 Comparativo de la PEC De OTC usando luz UV-A y LED azul.....	136
4.6.11. Subproductos de reacción y vía propuesta.....	137
4.7 Actividad fotoelectrocatalítica del NPX en el Sistema 2.....	142
4.7.1 Curva de calibración para el sistema 2 con LED azul 36 W.....	142
4.7.2 Fotoelectrodegradación de NPX usando la película ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se.....	143
4.7.3 Efecto de la concentración de NPX sobre el rendimiento de PEC en medio sulfato ...	146
4.7.4 Influencia de la concentración de Cl ⁻ en el tratamiento de PEC de NPX.....	148
4.7.5 Comparativo de PEC de NPX usando ZnO/TiO ₂ y ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se.....	149
4.7.6 Ruta de degradación propuesta.....	150
CONCLUSIONES.....	155
RECOMENDACIONES.....	157
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	158
ANEXOS.....	179

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Vías de contaminación de residuos farmacéuticos en cuerpos de agua	2
Figura 2. Ilustración conceptual del proceso fotocatalítico.....	12
Figura 3. Diferentes tipos de alineación de bandas en heterounión	16
Figura 4. Modelo de las estructuras de ZnO (a) sal de roca (cúbico), (b) blenda de zinc (cúbico) y (c) wurtzita (hexagonal)	17
Figura 5. Estructuras cristalinas del TiO ₂ (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita.	19
Figura 6. Diagrama conceptual de los procesos primarios implicados en la fotomineralización de compuestos orgánicos.....	20
Figura 7. Estructura cristalina del β-Ag ₂ Se	21
Figura 8. (a) Celda electroquímica con tres electrodos conectados a un potencióstato. (b) Esquema electrónico que ilustra el modo de funcionamiento de un potencióstato típico...	24
Figura 9. Mecanismo de formación de electrodeósitos en la superficie de un electrolito.	25
Figura 10. Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión	27
Figura 11. Dependencia de la velocidad de deposición de la película de ZnO en potenciales catódicos	28
Figura 12. Mecanismo de crecimiento de las películas de ZnO en dos diferentes formas: (a) la difusión de Zn ²⁺ es más lenta que la formación de OH ⁻ y (b) cuando estos dos procesos son del mismo orden.....	29
Figura 13. (a) Estructura del isopropóxido de titanio (TTIP) y de la (b) dietanolamina (DEAH ₂).	30
Figura 14. Voltamperograma cíclico para un electrodo ITO en una solución que contiene: (a) SeO ₂ 2,5 mmol L ⁻¹ y KNO ₃ 0,1 mmol L ⁻¹ , pH 2,60; (b) AgNO ₃ 5,0 mmol L ⁻¹ complejoado con KSCN 0,5 mmol L ⁻¹	32
Figura 15. Diagrama de nivel de energía de películas de Ag ₂ Se/TiO ₂ con diferentes tamaños de QDs deAg ₂ Se	34
Figura 16. Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox electroquímicamente reversible y controlado por difusión.....	37
Figura 17. La difracción del haz de rayos X incidente por planos atómicos en un sólido cristalino puede resultar en señales mejoradas si todas las ondas están en fase.....	39
Figura 18. Esquema de los estados de energía vibracional involucrados en la dispersión	

Raman. El grosor de las flechas es una indicación aproximada de la intensidad de la señal	40
Figura 19. Tipos de señales en TEM: Electrones dispersados elásticamente, electrones dispersados inelásticamente, electrones no dispersados, STEM más espectrometría de rayos X	41
Figura 20. Diagrama esquemático de rayos ópticos que muestra los principios del proceso de formación de imágenes en HRTEM e indica las relaciones recíprocas entre la muestra, la difracción y los planos de imagen	42
Figura 21. Representación esquemática del proceso de adquisición de STEM. El cubo de datos se archiva píxel a píxel, pero el espectro se adquiere en paralelo.....	43
Figura 22. Esquema de la adquisición del espectro EELS y la imagen HAADF en un STEM	45
Figura 23. Esquema general de un SEM, indicando el detector de electrones secundarios y de Rayos X	47
Figura 24. Principio de microscopía confocal.....	48
Figura 25. Estándar de altura de escalón de 10 nm medido con tecnología de interferometría de paso de fase (PSI)	49
Figura 26. Los procesos que resultan del bombardeo de rayos X de una superficie incluyen (a) emisión de un fotoelectrón, (b) fluorescencia de rayos X y (c) emisión de un electrón Auger	50
Figura 27. (a) Interacción de los electrones emitidos con la muestra, dependiendo de la profundidad a la que se generan. (b) Espectro XPS para PET con fotoelectrones y picos Auger etiquetados	52
Figura 28. Espectros de transmisión UV-visible de películas de ZnO. El gráfico de Tauc se incluye en el recuadro. A es la absorbancia medida y se representa a lo largo del eje y en unidades arbitrarias.....	53
Figura 29. Ilustración del fundamento del análisis mediante DLS	54
Figura 30. Diagrama esquemático de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo cuadrupolo	57
Figura 31. Estructura y características de la OTC.....	62
Figura 32. Equilibrio de disociación de la OTC.....	63
Figura 33. Estructura del NPX.	64
Figura 34. Esquema del proceso dip coating.....	69

Figura 35. Esquema de la electrodeposición de semillas de ZnO en FTO.....	72
Figura 36. Esquema de la electrodeposición de Ag ₂ Se sobre las películas de ZnO/TiO ₂ ..	74
Figura 37. Sistema 1 de degradación, con luz UV-A (4 tubos de luz negra de 8 W, $\lambda = 372$ nm) y led azul (4 tiras de LED azules de 5 W, $\lambda = 462$ nm).....	78
Figura 38. Sistema LC Dionex UltiMate 3000 RS (Thermo Scientific) acoplado a un espectrómetro de masas de trampa lineal (Thermo LTQ XL).....	79
Figura 39. Sistema para la PEC y OE con LED azul de 36 W.....	80
Figura 40. Voltamperograma cíclico registrado para la electrodeposición de ZnO a partir de una solución de Zn(CH ₃ COO) ₂ 0,10 mmol L ⁻¹ en NaNO ₃ 0,10 mmol L ⁻¹ , en un electrodo de trabajo FTO de 5 cm ² a 70 °C. $\nu = 50$ mV s ⁻¹	83
Figura 41. Cronoamperometría de la electrodeposición de ZnO sobre vidrio FTO a un potencial de -1,1 V, 180 s y electrolito soporte NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	85
Figura 42. Esquema del baño químico para el crecimiento de los NRs-ZnO sobre las semillas de ZnO.....	85
Figura 43. Coloide de TiO ₂ obtenido.....	87
Figura 44. Películas de NRs-ZnO y películas después del recubrimiento con TiO ₂ (3 ciclos, 10 min, 5 cm min ⁻¹) sobre los NRs-ZnO calcinadas a 550 °C.....	87
Figura 45. Voltamperogramas cíclicos consecutivos registrados para una solución que contiene AgNO ₃ 5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , KSCN 0,5 mol L ⁻¹ , H ₂ SeO ₃ 2,5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ y KNO ₃ 0,05 mol L ⁻¹ a pH 3,0 en un electrodo de trabajo de 5 cm ² ZnO/TiO ₂ (3) depositado en FTO a 25 °C. $\nu = 50$ mV s ⁻¹	89
Figura 46. Patrones XRD de las películas delgadas sintetizadas (a) NRs-ZnO en FTO, (b) ZnO/TiO ₂ (3) y (c) ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600). Se marcan los planos cristalográficos de cada componente, que incluyen anatasa y rutilo de TiO ₂ , así como Ag residual. El TiO ₂ se depositó tres veces sobre la película delgada de NRs-ZnO y una electrodeposición posterior de Ag ₂ Se duraron 600 s.	91
Figura 47. Patrones de XRD para las películas delgadas sintetizadas (a) Ag ₂ Se (600) y (b) ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600) sobre FTO. Se marcan los planos cristalográficos de cada componente, incluida la anatasa y el rutilo de TiO ₂ , así como la Ag residual.	91
Figura 48. Espectro Raman con los principales modos de vibración registrados para NRs-ZnO.....	93
Figura 49. Espectros Raman para (a) ZnO/TiO ₂ (3) y (b) ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600) en FTO.	94

Figura 50. (a-d) Imágenes HRTEM para las películas de ZnO/TiO ₂ (3)Ag ₂ Se(600).	96
Figura 51. (a) Espectro EDX para la película delgada de la Figura 50. (b) Mapeo elemental a 400,000x, que muestra el área seleccionada de exploración y la distribución de Zn, Ti, O, Ag y Se.	97
Figura 52. Imágenes HRTEM del ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se: (a) Polvo raspado del soporte de FTO, a 60,000 ×, y (b) vista en sección transversal de los NRs alineados en la película delgada crecidas en FTO, a 15,000×. (c) Análisis transversal HAADF-STEM del fotoánodo, junto con la distribución elemental (datos EELS).	98
Figura 53. Imágenes FE-SEM para las películas delgadas en FTO de (a, b) NRs-ZnO, (c, d) ZnO/TiO ₂ (3) y (e, f) ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se(600). Aumento: (c) 50,000 x, (a, e) 100,000 x, (d) 200,000 x y (b, f) 400,000 x. Inserto (a) Distribución de tamaño de partícula con ajuste logarítmico normal de los NRs-ZnO y (c) ZnO/TiO ₂ (3).	100
Figura 54. Imágenes confocales en 3D de un punto de las películas delgadas (a) NR-ZnO, (b) Ag ₂ Se (600), (c) ZnO/TiO ₂ (3) y (d) ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600).	101
Figura 55. Mediciones de espesores máximos y medios a partir de imágenes 2D correspondientes a las imágenes 3D de la Figura 56. (a) NR-ZnO, (b) Ag ₂ Se (600), (c) ZnO/TiO ₂ (3) y (d) ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600).	102
Figura 56. Espectro XPS de la película de ZnO/TiO ₂ (3).	104
Figura 57. Espectro XPS de la película de ZnO/TiO ₂ (3), (a) Zn 2p, (b) Ti 2p y (c) O 1s.	105
Figura 58. (a) Espectro XPS para la película delgada de la Figura 52. Espectros de los diferentes elementos presentes en el fotoelectrocatalizador: (b) Zn 2p, (c) Ti 2p, (d) O 1s (desconvolucionado), (e) Ag 3d (desconvolucionado) y (f) Se 3d.	107
Figura 59. (a) Espectro de transmitancia y (b) Gráfico de Tauc para las películas delgadas depositadas en FTO. La deposición de TiO ₂ en NRs-ZnO se realizó mediante tres ciclos de recubrimiento, mientras que la deposición de Ag ₂ Se se realizó a 0,65 V frente a Ag AgCl durante 600 s.	109
Figura 60. Espectro UV-Vis para la degradación de OTC usando el sistema 1 con luz UV-A (4 tubos de luz negra de 8 W, λ = 372 nm) y (a) FTO, (b) NRs-ZnO, (c) ZnO/TiO ₂ y (d) ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se.	111
Figura 61. Disminución de la concentración de OTC normalizada durante el proceso de degradación. (a) Comparación de la disminución de concentración utilizando las diferentes películas y FTO (control) bajo irradiación de luz UV-A (4 tubos de luz negra de 8 W, λ =	

372 nm). (b) Análisis cinéticos de pseudo-primer orden durante la degradación.	112
Figura 62. Espectro UV-Vis para la degradación de OTC usando el sistema 1 con LED azul (4 tiras de LED azul de 5 W, $\lambda = 462$ nm) y (a) FTO, (b) NRs-ZnO, (c) ZnO/TiO ₂ y (d) ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se.....	114
Figura 63. Disminución de la concentración de OTC normalizada durante el proceso de degradación. (a) Comparación de la disminución de concentración utilizando las diferentes películas y FTO (control) bajo irradiación de LED azul (4 tiras de LED azules de 5 W, $\lambda = 462$ nm). (b) Análisis cinéticos de pseudo-primer orden durante la degradación.....	115
Figura 64. Curva de calibración para la cuantificación de la OTC en medio acuoso por HPLC-MS.....	117
Figura 65. Cromatograma de la OTC 10 mg L ⁻¹ a un tiempo de retención de 14,58 min.	117
Figura 66. Disminución de la concentración de OTC normalizada durante el proceso de degradación. (a) Comparación de la disminución de concentración utilizando las diferentes películas bajo irradiación de LED azul (4 tiras de LED azules de 5 W, $\lambda = 462$ nm) y (b) Análisis cinéticos de pseudo-primer orden durante la degradación.	119
Figura 67. Vías de degradación de la OTC por PC (Sistema 1) usando una película delgada de ZnO /TiO ₂ /Ag ₂ Se depositada en FTO.	122
Figura 68. Curva lineal de la absorbancia frente al tiempo de irradiación de una lámpara de LED azul 36 W sobre el sistema 2 de una celda con electrodos y juego de espejos en base y laterales.....	124
Figura 69. Curva lineal de la absorbancia frente al tiempo de irradiación de una lámpara de LED azul 36 W sobre el sistema 2 de una celda con juego de espejos en base y laterales.	125
Figura 70. Curva de calibración para la OTC a una λ de 357,8 nm.	127
Figura 71. (a) Disminución de la concentración normalizada de OTC durante el tratamiento PEC de 100 mL de soluciones que contienen 5 mg L ⁻¹ de OTC y 0,050 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ a pH 5,8 y 25 °C usando una celda con diferentes electrocatalizadores, un alambre de Pt como cátodo y un electrodo de referencia de Ag AgCl (3 mol L ⁻¹ KCl). La solución se irradió con una lámpara LED azul de 36 W y un potencial anódico (E_{anod}) de +1,0 V frente Ag AgCl (3 mol L ⁻¹ KCl), (b) Análisis cinético de pseudo-primer orden para la disminución de concentración de OTC.....	130
Figura 72. Comparación entre los procesos de fotocatalisis (es decir, sin suministro de	

corriente), oxidación electroquímica (es decir, sin irradiación de luz) y fotoelectrocatalisis.	132
Figura 73. Efecto de las variables experimentales sobre el cambio de la concentración normalizada de la OTC con el tiempo de electrólisis para el tratamiento con PEC de 100 mL de 5 mg L ⁻¹ de OTC a 25 °C utilizando una ánodo de ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600) sobre una lámpara LED azul de 36 W. Medio de reacción: 0,050 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ a pH 5,8 aplicando un E _{anod} de +1,0 V, +1,2 V frente Ag AgCl y aguas residuales urbanas de pH 6,8 a E _{anod} = +1,0 V frente Ag AgCl. (b) Análisis cinético de pseudo- primer orden para las degradaciones anteriores.	133
Figura 74. (a) Disminución de la concentración normalizada de la OTC para diferentes ciclos de reuso de un fotoánodo de ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se(600). (b) Porcentaje de degradación de OTC para cinco ciclos diferentes de un mismo fotoánodo.	135
Figura 75. (a) Disminución de la concentración normalizada de la OTC para diferentes fotoánodos de ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se(600). (b) Porcentaje de degradación de OTC para diferentes fotoánodos.	135
Figura 76. Comparación entre las películas de ZnO/Ag ₂ Se(600) y ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se(600) en la PEC de OTC.	136
Figura 77. Comparación entre fuentes de luz de LED azul de 36 W y LED UV-A de 36 W para la película de ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se(600).	137
Figura 78. Vías de degradación de la OTC en medio sulfato por PEC usando una película delgada de ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se depositada en FTO.	139
Figura 79. Evolución de intermedios detectados por LC-QToF-MS durante el tratamiento PEC de soluciones con 5 mg L ⁻¹ de OTC y Na ₂ SO ₄ 0,050 mol L ⁻¹ a pH 5,8 usando un ánodo ZnO TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se(600) a E _{anod} = +1,0 V frente Ag AgCl. La fórmula química de cada compuesto se proporciona en la Tabla 28.	140
Figura 80. Diagrama esquemático de transferencia de electrones y síntesis de radicales activos del sistema ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se.	142
Figura 81. Curva de calibración para el NPX a una λ de 231,1 nm.	143
Figura 82. (a) Disminución de la concentración normalizada y (b) análisis cinético de pseudo-primer orden durante la degradación de 100 mL de soluciones de NPX 5 mg L ⁻¹ y 0,050 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , usando ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se como ánodo, fotocatalizador o fotoánodo.	145
Figura 83. Influencia de la concentración de NPX sobre la eliminación de la concentración	

de fármaco y el análisis cinético de pseudo-primer orden (inserto) tras el tratamiento con PEC de 100 mL de soluciones de fármaco con Na_2SO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,7 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizó una celda equipada con un fotoánodo $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ ($E_{\text{anod}} = +1,0 \text{ V}/\text{Ag}|\text{AgCl}$), expuesta a una lámpara LED azul de 36 W y un cátodo de alambre de Pt. 147

Figura 84. Efecto de la composición de electrolitos sobre la disminución de la concentración de NPX normalizada durante el tratamiento con PEC de 100 mL de soluciones de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ NPX a pH 5,7 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La gráfica inserta presenta el estudio cinético. 149

Figura 85. Curva comparativa de PEC con diferentes películas de ZnO/TiO_2 y $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ para la degradación de NPX. 150

Figura 86. Evolución temporal de los subproductos de NPX detectados por LC-QToF-MS en condiciones PEC. 151

Figura 87. Ruta de degradación inicial propuesta para NPX tras el tratamiento PEC en medio sulfato. 153

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de antecedentes del uso de materiales en la degradación de OTC y NPX en aguas.	6
Tabla 2. Tabla resumen de síntesis de nanoestructuras de ZnO y/o TiO ₂ y su recubrimiento con seleniuros.	9
Tabla 3. Radios atómicas (Ag: Se) de las películas electrodepositadas bajo diferentes condiciones medidas por EDS.	33
Tabla 4. Clasificación de las técnicas de caracterización físico-química empleadas en el estudio de los catalizadores sintetizados.	35
Tabla 5. Estadística de fármacos en aguas.	60
Tabla 6. Estadística de OTC y NPX en aguas residuales.	65
Tabla 7. Reactivos usados en la preparación de los materiales y estudio de degradación.	66
Tabla 8. Materiales usados en la preparación de los materiales.	67
Tabla 9. Procedimiento para la síntesis de cada fotoelectrocatalizador, depositado en FTO.	74
Tabla 10. Especificaciones de las lámparas estudiadas.	81
Tabla 11. Condiciones para las medidas de actinometría de la LED azul.	81
Tabla 12. Reactivos usados para el análisis de HPLC.	82
Tabla 13. Resultados de DLS y observaciones para la síntesis del coloide de TiO ₂ a diferentes relaciones molares.	86
Tabla 14. Planos característicos según XRD, para las películas estudiadas.	92
Tabla 15. Bandas experimentales y referenciales del espectro Raman de los NRs-ZnO.	93
Tabla 16. Bandas experimentales y referenciales de las películas de ZnO/TiO ₂	95
Tabla 17. Espesor medio de películas delgadas sintetizadas sobre FTO.	103
Tabla 18. Espesor medio de películas delgadas sintetizadas sobre FTO.	103
Tabla 19. Porcentaje de degradación, k_1 , R^2 para la degradación de 10 mg L ⁻¹ de OTC en soluciones de 50 mL bajo diferentes fotocatalizadores con una radiación de luz UV-A y LED azul.	116
Tabla 20. Curva de calibración de OTC STD (Sistema 1).	116
Tabla 21. Porcentaje de degradación, k_1 , R^2 para la degradación de 10 mg L ⁻¹ de OTC en soluciones de 50 mL bajo diferentes fotocatalizadores con una radiación de luz UV-A y LED azul.	118

Tabla 22. Productos de degradación de la PC de la OTC en el Sistema 1.	121
Tabla 23. Datos de absorbancia y tiempo de irradiación para la LED azul con celda de electrodos y con espejos.	123
Tabla 24. Datos de absorbancia y tiempo de irradiación para la LED azul con celda sin electrodos con espejos.	125
Tabla 25. Resultados de las medidas de actinometría para las lámparas estudiadas.	126
Tabla 26. Curva de calibración de OTC STD para un λ de 357,8 nm.	127
Tabla 27. Constante de velocidad de pseudo-primer orden y el correspondiente R^2 para la descomposición de 5 mg L ⁻¹ de OTC en soluciones de 100 mL bajo diferentes tratamientos con una radiación de luz LED azul de 36 W.	129
Tabla 28. Productos de degradación de la PEC de la OTC en el Sistema 2.	138
Tabla 29. Curva de calibración de NPX STD para un λ de 231,1 nm.	143
Tabla 30. Constante de velocidad de pseudo-primer orden y el R^2 para la descomposición de 5 mg L ⁻¹ de NPX en soluciones de 100 mL bajo diferentes tratamientos con una radiación de LED azul de 36 W.	146
Tabla 31. Productos de degradación de la PEC de NPX en el Sistema 2.	152
Tabla 32. Resumen de productos de degradación de los fármacos evaluados frente a los antecedentes.	154

GLOSARIO

Abreviación

Significado

FTO	Óxido de estaño dopado con flúor (<i>Fluorine-doped Tin Oxide</i>)
ZnO/TiO₂/Ag₂Se	Óxido de zinc/dióxido de titanio/ seleniuro de plata
OTC	Oxitetraciclina
NPX	Naproxeno
NRs-ZnO	<i>Nanorods</i> de óxido de zinc
LC-QToF-MS	Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas con analizador híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo (<i>Liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry</i>)
OCECs	Contaminantes orgánicos de preocupación emergente (<i>Organic Contaminants of Emerging Concern</i>)
PCPs	Productos para el cuidado personal
EDCs	Compuestos disruptores endocrinos (<i>Endocrine disrupting compounds</i>)
AINEs	Antiinflamatorios no esteroideos
UE	Unión Europea
EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)
OMS	Organización Mundial de la Salud
IPCS	Programa Internacional de Seguridad Química (<i>International Programme on Chemical Safety</i>)
BRAs	Bacterias resistentes a los antibióticos
UV-C	Ultravioleta C
POAs	Procesos de oxidación avanzada
PC	Fotocatalisis (<i>Photocatalysis</i>)
ZnO/CdS	Óxido de zinc / seleniuro de cadmio
ZnO/ZnWO₄	Óxido de zinc / óxido de tungsteno y zinc
BiVO₄	Vanadato de bismuto
PEOAs	Procesos electroquímicos de oxidación avanzada
EO	Óxidación electroquímica (<i>Electrochemical oxidation</i>)
IrO₂	Dióxido de iridio
BDD	Diamante dopado con boro (<i>Boron-doped diamond</i>)
PEC	Fotoelectrocatalisis (<i>Photoelectrocatalysis</i>)
Cu₂O/α-Fe₂O₃	Óxido cuproso/ α -óxido de hierro(III)
Ag₃PO₄/BiVO₄	Ortofosfato de plata/ vanadato de bismuto
NPs	Nanopartículas

Bi₂MoO₆	Óxido de bismuto y molibdeno
E_{anod}	Potencial anódico
PTARs	Plantas de tratamiento de agua convencionales
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
Xe	Xenón
NTs-TiO₂	Nanotubos de TiO ₂
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno (<i>Standard hydrogen electrode</i>)
MBR + UV	Biorreactores de membrana más sistema ultravioleta
EAAS+ CF + SF + UV + CI	Proceso de lodo activado de airación extendida más coagulación-floculación más filtración con arena más ultravioleta más cloración
CAS-DS + L + CF + SF + UV	Sistema de lodo activado con tanque de doble airación más laminación más coagulación-floculación más filtración con arena más ultravioleta
M-PTARs	Plantas de tratamiento de aguas residuales municipales
Lodo-S	Lodos de depuradora
L-PTARs	Plantas de tratamiento de aguas residuales ganaderas
Lodo-L	Lodos de ganado
ITO	Óxido de indio y estaño (<i>Indium tin oxide</i>)
W	Electrodo de trabajo
ER	Electrodo de referencia
CE	Contraelectrodo
TTIP	Isopropóxido de titanio (<i>Titanium isopropoxide</i>)
DEAH₂	Dietanolamina
TMDs	Dicalcogenuros de metales de transición (<i>Transition metal dichalcogenides</i>)
SCE	Electrodo de calomelanos saturado (<i>Saturated calomel electrode</i>)
NHE	Electrodo normal de hidrógeno (<i>Normal hydrogen electrode</i>)
QDs	<i>Quantum dots</i>
VC	Voltamperometría cíclica
XRD	Difracción de rayos X (<i>X-ray diffraction</i>)
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (<i>High-resolution transmission electron microscopy</i>)
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido (<i>Scanning transmission electron microscope</i>)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
EELS	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (<i>Electron energy loss spectroscopy</i>)

EDX	Energía dispersiva de rayos X (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
HAADF-STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de alto ángulo (<i>High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy</i>)
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (<i>X-Ray photoelectron spectrometry</i>)
E_{gap}	Energía de banda prohibida
PET	Tereftalato de polietileno (<i>Polyethylene terephthalate</i>)
DLS	Dispersión de luz dinámica (<i>Dynamic light Scattering</i>)
HPLC-MS	Cromatografía líquida acoplada con espectrometría de masas
E_{cat}	Potencial catódico
LEMMA	Laboratorio de Electroquímica de los Materiales y del Medio Ambiente
CCiTUB	Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona
CEMAT	Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología
3iA	Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental
PTFE	Politetrafluoretileno
DRS-UV Vis	Espectroscopía UV Visible por reflectancia difusa (UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy)

PREFACIO

El trabajo presentado en esta tesis se llevó a cabo en el laboratorio del Grupo de Investigación de Síntesis de Materiales Avanzados de la Facultad de Ciencias en la Universidad Nacional de Ingeniería en Perú y en el Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient (LEMMA) del Departamento de Ciencia de Materiales y Química Física en la Universidad de Barcelona en España. También se realizó una pasantía académica en el Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA) de la Universidad de San Martín en Argentina. Los estudios de doctorado se realizaron bajo la supervisión del Dr. Hugo Arturo Alarcón Cavero de Perú y el Dr. Ignacio Sirés Sadornil de España. Esta tesis doctoral se realizó bajo la financiación del Programa de doctorado Contrato N° 237-2015-Fondecyt-UNI.

El tema de esta tesis presenta la síntesis y caracterización de un material con propiedades fotoelectrocatalíticas con aplicación en el tratamiento de fármacos en aguas. Esta tesis condujo a la publicación de los siguientes artículos científicos:

1. Changanaqui, Katherina, Enric Brillas, Hugo Alarcón, and Ignasi Sirés. 2020. "ZnO/TiO₂/Ag₂Se Nanostructures as Photoelectrocatalysts for the Degradation of Oxytetracycline in Water." *Electrochimica Acta* 331: 135194.
2. Changanaqui, Katherina, Hugo Alarcón, Enric Brillas, and Ignasi Sirés. 2020. "Blue LED Light-Driven Photoelectrocatalytic Removal of Naproxen from Water: Kinetics and Primary by-Products." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 867: 114192.

RESUMEN

Este trabajo detalla la síntesis y caracterización de películas nanoestructuradas de ZnO/TiO₂/Ag₂Se soportadas en vidrio conductor FTO, posteriormente utilizadas como catalizadores para la degradación fotoelectrocatalítica de oxitetraciclina (OTC) y naproxeno (NPX) en aguas. Las películas fueron sintetizadas a partir de una plantilla de *nanorods* de ZnO (NRs-ZnO), la cual se preparó a partir de la electrodeposición de semillas de ZnO y su posterior crecimiento en un baño químico. Los NRs-ZnO fueron recubiertos con un coloide de TiO₂ mediante un proceso de inmersión (*dip coating*) controlando el número de ciclos, velocidad y tiempo de inmersión. Posteriormente se realizó la electrodeposición de Ag₂Se sobre el ZnO/TiO₂. Los recubrimientos se caracterizaron por espectroscopía de reflectancia difusa, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, voltamperometría cíclica, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, microscopía confocal y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Las películas sintetizadas de ZnO/TiO₂/Ag₂Se presentaron un grosor medio de 1,19 μm y una banda prohibida de 1,85 eV, siendo fotoactivas a la luz visible. Los *rods* tuvieron una longitud > 500 nm. Se obtuvo una buena estabilidad y reproducibilidad cuando se trataron soluciones del antibiótico OTC (C₂₂H₂₄N₂O₉) de 5 mgL⁻¹ en Na₂SO₄ 0,050 mol L⁻¹ a pH 5,8, logrando una degradación del 96,5% después de 360 min con un potencial anódico de +1,0 V frente a Ag|AgCl (3 mol L⁻¹ KCl) bajo irradiación con una lámpara LED azul de 36 W. Los tratamientos comparativos de fotocatalisis y electrooxidación revelaron una interferencia entre los sitios activos donde se generan las especies oxidantes, causando una pérdida de eficiencia. La OTC también se degradó en una matriz de agua residual urbana, a una velocidad más lenta debido a la oxidación simultánea de la materia orgánica natural. En esta matriz se obtuvo 93,5% de degradación de OTC a los 360 min. Se propuso una ruta de degradación basada en los 5 productos primarios detectados por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas con analizador híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo. A su vez, se demostró la viabilidad para degradar un fármaco antiinflamatorio no esteroideo como el NPX (C₁₄H₁₄O₃) con el mismo sistema fotoelectrocatalítico. La degradación total de solución de NPX de 5 mgL⁻¹ se logró a los 210 min a un potencial anódico de +1,0 V frente a Ag|AgCl (3 mol L⁻¹ KCl) bajo irradiación de la misma lámpara LED azul. El análisis por espectrometría de masas reveló la generación de 4 subproductos naftalénicos primarios, a partir de los cuales se propuso el mecanismo de degradación del NPX.

ABSTRACT

This thesis reports the synthesis and characterization of nanostructured ZnO/TiO₂/Ag₂Se films supported on conductive glass FTO, and their further use as catalysts for the photoelectrocatalytic degradation of oxytetracycline (OTC) and naproxen (NPX) in water. The films were synthesized from a template of ZnO nanorods (NRs-ZnO), which were prepared from an electrodeposition of ZnO seeds and a subsequent growth by chemical bath. The NRs-ZnO were coated with a TiO₂ colloid through a dip coating process, controlling the number of cycles, speed and immersion time. Subsequently, the electrodeposition of silver selenide (Ag₂Se) was performed on the ZnO/TiO₂ nanostructures. The coatings were characterized by diffuse reflectance spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, cyclic voltammetry, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, confocal microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy.

The synthesized ZnO/TiO₂/Ag₂Se films had a mean thickness of 1.19 μm and a band gap of 1.85 eV, being photoactive in visible light. The rods had a length > 500 nm. Good stability and reproducibility were obtained when 5 mg L⁻¹ of OTC antibiotic (C₂₂H₂₄N₂O₉) in Na₂SO₄ were treated at pH 5.8, achieving a degradation of the antibiotic of 96.5% after 360 min with an anodic potential of 1.0 V versus Ag|AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) under irradiation with a 36 W blue LED lamp. Comparative photocatalysis and electrochemical oxidation treatments revealed an interference between the active sites where the oxidizing species were generated, leading to a loss of efficiency. The antibiotic also was degraded in urban wastewater but at a slower rate, due to the parallel oxidation of natural organic matter. A degradation percentage of 93.5% of OTC was obtained after 360 min. A degradation pathway for OTC based on the five primary products detected by liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QToF-MS) was proposed. In turn, the viability of degrading an anti-inflammatory drug such as NPX (C₁₄H₁₄O₃) was demonstrated, with the same photoelectrocatalytic system. Total degradation of the 5 mgL⁻¹ NPX solution was achieved after 210 min at +1.0 V versus Ag|AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) under irradiation with a 36 W blue LED lamp. The mass spectrometry analysis of the treated solutions revealed the generation of four primary naphthalene by-products, from which the degradation pathway of NPX was proposed.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Los contaminantes orgánicos de preocupación emergente (*Organic compounds of emerging concern*, OCECs) son principalmente químicos orgánicos sintéticos que se han detectado recientemente en ambientes naturales y son compuestos no regulados que pueden causar efectos perjudiciales a la vida humana y el ecosistema [1] en concentraciones que pueden variar desde ng L^{-1} a unos cientos de $\mu\text{g L}^{-1}$ [2,3]. Dichas concentraciones en el medio ambiente acuático pueden causar un riesgo ecológico, tal como la interferencia en el sistema endocrino de los altos organismos, resistencia microbológica y la acumulación en el suelo, las plantas y los animales [4], ya que estos OCECs no son eliminados por los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales [5–7]. Los OCECs incluyen principalmente productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal (PCPs), compuestos disruptores endocrinos (*Endocrine disrupting compounds*, EDCs), surfactantes, pesticidas, retardantes de llama, aditivos industriales entre otros.

Entre los contaminantes orgánicos farmacéuticos y los PCPs figuran los analgésicos, los reguladores de lípidos, los antibióticos, los diuréticos, los fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs), fármacos estimulantes, antisépticos, bloqueadores beta, antimicrobianos, cosméticos, protectores solares, suplementos alimenticios y fragancias [7], [8]. Todos ellos, pueden afectar la calidad del agua y potencialmente afectar el suministro de agua potable, el ecosistema y la salud humana. Su bioacumulación ambiental puede afectar el sistema reproductivo humano como la disminución de la fecundidad, aumento de la incidencia de cáncer de mama y próstata y resistencia persistente a los antibióticos [9].

Los compuestos farmacéuticos pueden entrar en el medio acuoso por varias vías, principalmente a través de la excreción humana y animal, viajando desde el sistema de alcantarillado a la planta de tratamiento de aguas residuales. Las plantas de tratamiento, no están diseñadas para eliminar productos farmacéuticos y son emitidas al medio ambiente directamente o transformadas parcialmente en subproductos [10]. Otras vías de residuos farmacéuticos son las plantas de producción farmacéutica, aguas residuales de hospitales, aguas residuales de riego y el medio ambiente acuático natural (Figura 1) [2,11].

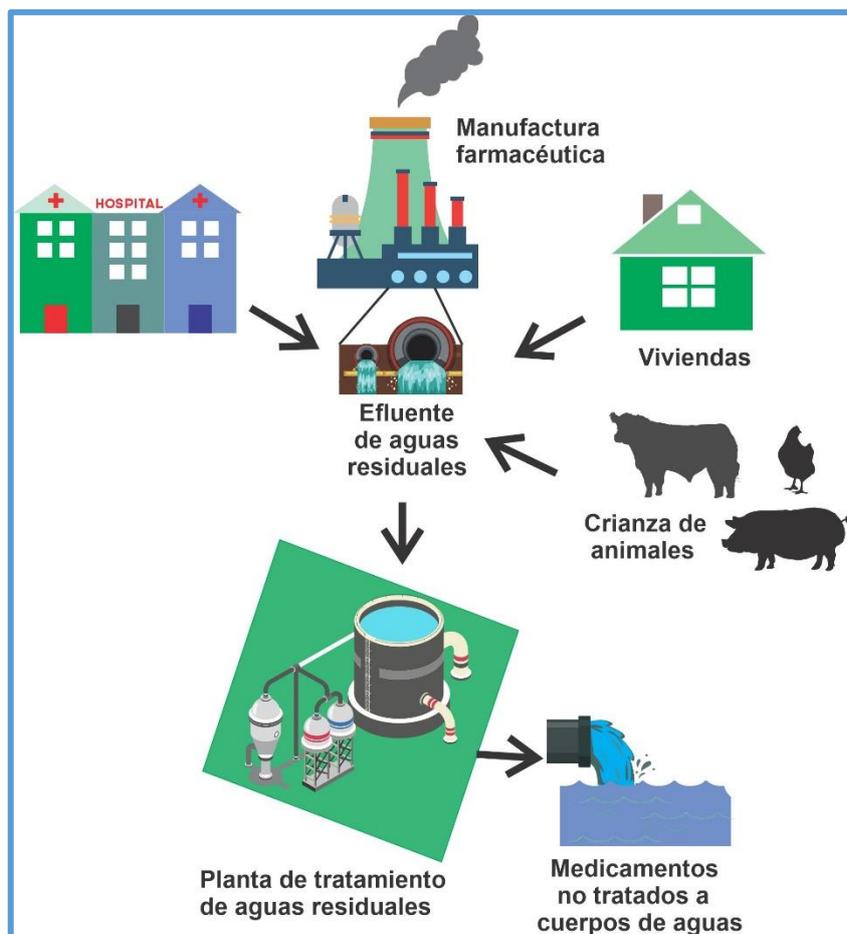


Figura 1. Vías de contaminación de residuos farmacéuticos en cuerpos de agua (Elaboración propia).

En la actualidad, diversas organizaciones gubernamentales y no gubernamentales, como la Unión Europea (UE), la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*, US EPA), la Organización Mundial de la Salud (OMS) o el Programa Internacional de Seguridad Química (*International Programme on Chemical Safety*, IPCS) están considerando los problemas ocasionados por los contaminantes emergentes, estableciendo directivas y marcos jurídicos para proteger y mejorar la calidad de los recursos de agua limpia [12].

La OTC ($C_{22}H_{24}N_2O_9$) es un antibiótico de amplio espectro disponible comercialmente desde 1950. Perteneció a la familia de tetraciclinas, que es eficaz contra una amplia gama de microorganismos, incluidas las bacterias Gram-positivas y Gram-negativas, parásitos protozoarios, entre otros, como resultado de la inhibición de la síntesis de proteínas y, por lo tanto, la prevención del crecimiento de estos microorganismos. La OTC sirve como

una cura para muchas infecciones en humanos y animales, como neumonía, bronquitis crónica o uretritis, así como para promover el crecimiento en el ganado [13]. Debido a su uso mundial, se ha detectado OTC dentro del rango de mg L^{-1} en el suelo [14,15], aguas superficiales [16–20] y plantas de tratamiento de aguas residuales [21]. Su presencia en el medio ambiente acuático puede ser peligrosa debido a su potencial toxicidad, junto con la carcinogenicidad, mutagenicidad y alteración endocrina. Además, está relacionado con la promoción de bacterias resistentes a los antibióticos (BRAs) [22,23]. Para la eliminación de este contaminante en solución acuosa, diversos autores, han evaluado el rendimiento de la acción fotolítica de la radiación gamma [23], UV-C [25, 26] y la oxidación con el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) originado por procesos de oxidación avanzada (POAs) como el UV/ H_2O_2 [13,25–27]. Otros POAs han demostrado una mayor eficacia, como el foto-Fenton [27], Fenton heterogéneo [29–31] y la fotocatalisis (*Photocatalysis*, PC) bajo radiación UV, visible o solar con materiales como el ZnO/CdS/ óxido de grafeno [31], ZnO/ZnWO₄ [32], compuestos de nanotubos de carbono/BiVO₄ [33] y TiO₂/óxido de grafeno [34] como fotocatalizadores. En contraste, las investigaciones sobre POAs electroquímicos (PEOAs) son mucho más escasas. Las soluciones de OTC se han tratado mediante oxidación electroquímica (*Electrochemical oxidation*, EO) con IrO₂ [35], diamante dopado con boro (*Boron doped diamond*, BDD) [36] y Ti-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃ [37], y por fotoelectrocatalisis (*Photoelectrocatalysis*, PEC) utilizando fotoánodos como el Cu₂O/ α -Fe₂O₃ [38] y el Ag₃PO₄/BiVO₄ [39].

Los AINEs se consumen comúnmente para aliviar el dolor y fiebre, siendo el naproxeno (ácido-(S)-2-(6-metoxi-2-naftil-2-il) propanoico) uno de los más prescritos. Se ha documentado la presencia de NPX y sus metabolitos en el agua natural y las aguas residuales urbanas, junto con sus efectos tóxicos en diferentes organismos [40]. Se ha demostrado que varios POAs, son altamente efectivos para la degradación de NPX. Algunos ejemplos incluyen: (i) EO con ánodos como BDD [42,43], NPs de Pt [43] o nanotubos de carbono multicapas [44], (ii) procesos electroquímicos basados en Fenton como electro-Fenton [43,46] y fotoelectro-Fenton [42], (iii) PC con TiO₂ [46,47], BiVO₄ co-dopado con S/W [47], TiO₂ dopado con N [48], y (iv) PEC con un fotoánodo Bi₂MoO₆-BDD [49].

Este trabajo reporta la síntesis y caracterización de una película delgada del nanomaterial de ZnO/TiO₂/Ag₂Se. Primero, se preparó los NRs-ZnO, seguidos de un recubrimiento con varias capas de TiO₂ para formar una heterounión que proporciona más

estabilidad al ZnO contra la fotocorrosión. La película fue posteriormente decorada por electrodeposición con nanopartículas de Ag₂Se. Finalmente, se evaluó el tratamiento PEC de soluciones OTC de 5 mg L⁻¹ y NPX de 5 mg L⁻¹ en medio de sulfato a pH natural, con iluminación proporcionada por una lámpara LED azul y el fotoánodo de película delgada. Adicionalmente, se realizaron ensayos comparativos por PEC, PC y EO, y se analizó el efecto del E_{anod} , la fuente de irradiación y la matriz de agua sobre la degradación de los fármacos. Los productos primarios obtenidos durante los tratamientos de PEC se identificaron mediante LC-QToF-MS, lo que permitió proponer una ruta de degradación para OTC y NPX.

1.1 Estado del arte

1.1.1 Tecnologías para descontaminación de aguas que contienen fármacos como la OTC y NPX

Se ha utilizado una variedad de diferentes tecnologías físicas, químicas y biológicas para eliminar o degradar los residuos de fármacos incluidos entre los OCECs en las últimas décadas [1]. Las tecnologías de tratamiento biológico son las más utilizadas para la eliminación de estos OCECs, incluyendo lodo activado, humedales construidos, biorreactor de membrana, biorreactor aerobio, biorreactor anaerobio, biorreactor de microalgas, tratamiento enzimático y biosorción. Las tecnologías de tratamiento químico también son ampliamente utilizadas para la degradación de estos contaminantes, incluyendo métodos convencionales de oxidación tales como Fenton, ozonación, fotólisis y POAs tales como ferrato, foto-Fenton, fotocatalisis, fotoelectrocatalisis y el proceso electro-Fenton. Además, se han aplicado algunos sistemas híbridos para mejorar la eliminación de una amplia gama de estos contaminantes [23,85,86].

Entre las tecnologías de POAs centradas en este trabajo se encuentran la PC, EO y la PEC. La PC ha sido muy estudiada para la descontaminación de fármacos, como antibióticos y antiinflamatorios. Las investigaciones actuales en PC de OTC y NPX, se centran mayormente en el uso de NPs-TiO₂ recubiertas con óxidos metálicos, óxido de grafeno y/o NPs metálicas y otros materiales como BiVO₄, V₂O₅, Bi₂WO₆, ZnFe₂O₄ (Tabla 1). Huo y col., prepararon ZnO/CdS/ óxido de grafeno en polvo por método hidrotermal obteniendo una degradación fotocatalítica de OTC de aproximadamente 45% bajo una lámpara de Xe de 300 W. La presencia del óxido de grafeno en la heteroestructura de ZnO/CdS promueve aún

más la transferencia de electrones fotogenerados y, por lo tanto, suprime la recombinación de pares de electrones y huecos [31]. Otro material compuesto con óxido de grafeno y TiO_2 preparado por método hidrotérmico, estudia la degradación de OTC con resultados de 100% y 90% bajo luz visible (lámpara de Xe de 500 W) y solar, respectivamente [34].

Entre los últimos estudios de EO para el tratamiento de OTC se encuentra el $\text{Ti-Sn-Sb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, usado como electrodo de partículas y preparado por Sun y col. Ellos obtuvieron una mejor tasa de eliminación con el aumento de la relación de masa de Ti y la variación de la temperatura de calcinación del material [37]. El ácido esteárico- Yb-PbO_2 , preparado por el método de electrodeposición anódica, mejora el poder de oxidación al relacionarse con un alto potencial de generación de oxígeno y una fuerte capacidad de generación del radical $\cdot\text{OH}$ causado por la superficie hidrófoba del electrodo [52]. Estos estudios trabajaron con una densidad de corriente constante y removieron la OTC en un porcentaje de 92% en 120 min y 95,63% de NPX en 90 min, respectivamente (Tabla 1).

Los trabajos relacionados a la PEC, en los últimos años, se basan en el desarrollo de múltiples fotoánodos, entre ellos el de $\text{Cu}_2\text{O}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ recubierto sobre FTO (2,0 cm x 2,2 cm) para la degradación de 73,3% de OTC en 60 min, bajo una lámpara de Xe de 300 W y un potencial aplicado de 0,5 V [38]. Cao y col. trabajaron con el fotoánodo $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiVO}_4$ (6,25 cm^2) bajo una lámpara de Xe de 300 W y 0,5 V de potencial aplicado logrando una degradación de OTC en 180 min [39]. En estas investigaciones se resalta el uso de lámparas de alta potencia (300 W) para la óptima degradación de la OTC en un tiempo entre 60 y 180 min. Una reciente investigación sobre la fotoelectrodegradación de NPX usando $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ preparadas por el método sol-gel reporta un 96% de degradación en 210 min bajo una lámpara púrpura de 96 W y un potencial anódico de 1 V. En la búsqueda de las investigaciones, no se reportan aplicaciones de películas nanoestructuradas de TiO_2 o de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2$ soportadas en vidrio conductor usando fuentes de luz de baja potencia en tratamientos de degradación de fármacos.

Tabla 1. Resumen de antecedentes del uso de materiales en la degradación de OTC y NPX en aguas.

Foto catalizador	Condiciones de degradación	Fármaco degradado	Rendimiento de degradación	Referencias
Fotocatálisis				
Grafeno/ TiO ₂ /ZSM5	Fotocatálisis bajo luz visible de 300 W con 0,2 g L ⁻¹ de catalizador.	OTC 10 mg L ⁻¹	100% 180 min	Hu y col. (2016) [53]
Au-CuS-nanobelts TiO ₂ /Ti	Degradación de 35 mL de solución con 4 cm ² de catalizador bajo una lámpara de Xe 35 W.	OTC 5 mg L ⁻¹	96% 60 min	Chen y col. (2016) [54]
Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /GO	Fotocatálisis bajo luz visible simulada de 300 W con 0,25 g L ⁻¹ de catalizador.	OTC 10 mg L ⁻¹	91% 90 min	Kuen Jo y col. (2017) [55]
ZnO/ZnWO ₄ soportado en carbón activado	Fotocatálisis bajo luz solar simulada con 0,5 mg mL ⁻¹ .	OTC 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	70% 8 h	Raizada y col. (2017) [32]
Nanohojas de BiVO ₄	Fotocatálisis bajo irradiación con una lámpara de Xe 500 W con filtro óptico para simular la luz solar, con 10 mg mL ⁻¹ de catalizador.	OTC 20 mg L ⁻¹	95,83% 2 h	Xu y col. (2018) [56]
BiVO ₄ codopado con S y W	Fotocatálisis bajo irradiación de luz visible (lámpara UV 150 W con filtro de 420 nm) con 0,1 g de fotocatalizador y 100 mL de una solución acuosa de NPX.	NPX 10 mg L ⁻¹	76,5% 180 min	Regmi y col. (2018) [47]
MWCNT/BiVO ₄	Fotocatálisis bajo una lámpara de Xe de 500 W y 25 mg del fotocatalizador y 100 mL de muestra.	OTC 10 mg L ⁻¹	88,7% 60 min	Ye y col. (2019) [33]
TiO ₂ @GO	Se trabajó con una lámpara de Xe de 500 W, 0,8 mg L ⁻¹ de fotocatalizador y 50 mL de muestra	OTC 20 mg L ⁻¹	99,1% 240 min	Wang y col. (2019) [34]
TiO ₂	Fotocatálisis bajo irradiación UV 84 W con 11,4 g L ⁻¹ de TiO ₂ a pH 7.	NPX 5 mg L ⁻¹	85% mineralización 180 min	Villanueva y col. (2019) [45]
V ₂ O ₅ /RGO/Pt	Degradación bajo una lámpara de Xe de 150 W con 0,5 g L ⁻¹ de fotocatalizador.	OTC 50 mg L ⁻¹	99% 87% (agua residual) 60 min	Mohan y col. (2019) [57]
NPs Co-TiO ₂	Fotocatálisis a pH 5 usando una lámpara de Xe de 300 W y 0,5 g L ⁻¹ de las NPs y 230 mL de solución de OTC.	OTC 30 mg L ⁻¹	~98% 90 min	Akel y col. (2020) [58]
Ag ₃ PO ₄ -GO	Degradación bajo luz visible usando una lámpara de Xe de 500 W con filtro de corte ($\lambda > 400$ nm) y 40 mg L ⁻¹ de fotocatalizador y 50 mL de solución de OTC.	OTC -	99,24% 60 min	Ouyang y col. (2020) [59]
Bi ₂ WO ₆ -BiOCl	Degradación bajo una lámpara de Xe de 500 W con 30 mg de fotocatalizador y 30 mL de solución de OTC.	OTC 20 mg L ⁻¹	98,8% 80 min	Guo y col. (2020) [60]
ZnFe ₂ O ₄ @TiO ₂ /Cu	Fotocatálisis usando 0,04 g L ⁻¹ a pH 4 bajo luz solar.	NPX 15 mg L ⁻¹	80,73% 120 min	Ahmadpour y col. (2020) [61]

Continúa en la próxima página

Tabla 1. Continuación.

Foto catalizador	Condiciones de degradación	Fármaco degradado	Rendimiento de degradación	Referencias
Electrocatalisis				
Ti-Sn-Sb/ γ -Al ₂ O ₃	Electrocatalisis de OTC (500 mL), 25 g de partículas y una densidad de corriente 0,5 mA cm ⁻² .	OTC 100 mg L ⁻¹	91,9% 120 min	Sun y col. (2019) [37]
ácido esteárico- Yb-PbO ₂	Electrocatalisis usando el ánodo de 1 cm x 5 cm y un cátodo de lámina de Ti con una densidad de corriente de 50 mA cm ⁻² . La solución de NPX en Na ₂ SO ₄ 0,15 mol L ⁻¹ se trabajó a pH 6,0.	NPX 30 mg L ⁻¹	95,63% 90 min	Yang y col. (2020) [52]
Fotoelectrocatalisis				
Cu ₂ O/ α -Fe ₂ O ₃	Degradación bajo lámpara de Xe de 300 W y 0,5 V de potencial aplicado. Catalizador sobre FTO 2,0 cm x 2,2 cm.	OTC 10 mg L ⁻¹	73,3 % 60 min	Cheng y col. (2018) [38]
Ag ₃ PO ₄ /BiVO ₄	Fotoelectrocatalisis bajo lámpara de Xe de 300 W y 0,5 V de potencial aplicado. 6,25 cm ² de área efectiva del catalizador.	OTC 10 mg L ⁻¹	180 min	Cao y col. (2018) [39]
N- TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	Fotoelectrocatalisis bajo LED púrpura de 96 W (410-420 nm), dos placas de acero conectado a una fuente de 5 V, 60 g del material en 100 mL de NPX.	NPX 9,3 mg L ⁻¹	96,12% 210 min	Amini y col. (2019) [48]
ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se	Fotoelectrocatalisis bajo irradiación de luz LED azul 36 W, potencial 1 V, fotoánodo de 5 cm ² , 100 mL de solución acuosa o agua residual urbana.	OTC NPX 5 mg L ⁻¹	96,5% (OTC) 360 min 91% (OTC) 360 min (agua residual) 100% (NPX) 210 min	Este trabajo

1.1.2 Nanoestructuras de ZnO y TiO₂ con recubrimientos de seleniuros

Entre los estudios sobre nanoestructuras de ZnO se encuentran el uso de *nanorods* de ZnO como molde para obtener nanotubos de TiO₂ (NTs-TiO₂), donde el molde es removido por baño ácido. Qiu y col. [97,98], prepararon con éxito nanotubos de TiO₂ alineados mediante el uso de nanorods de ZnO como plantilla por la técnica sol-gel. Entre los métodos de preparación de nanoestructuras de TiO₂ figuran el método hidrotermal [64] deposición sobre plantillas [65] y la anodización de titanio [101,102]. En esta investigación no se eliminará la plantilla y se obtendrá *nanorods* de ZnO/TiO₂.

Entre las técnicas de síntesis de películas de Ag₂Se realizadas por los investigadores son la deposición por baño químico [68], ablación láser [69], deposición por pulsos [70] y electrodeposición [71]. Esta última, es un método rentable para la fabricación de semiconductores de calcogenuros binarios y ternarios y se ha empleado con éxito para la deposición de Cu_xSe [72], CdSe [73], SnSe [74], entre otros. Sin embargo, la síntesis de

seleniuros como recubrimiento de películas de TiO₂, han sido poco estudiadas. Ali y col. informaron la preparación de un compuesto Ag₂Se-grafeno/TiO₂ por técnica de ultrasonido para su aplicación en reducción de CO₂ a metanol bajo irradiación de luz UV y visible [75]. Ayal y col., prepararon películas con nanotubos de TiO₂ sensibilizadas con CdSe, donde los nanotubos de TiO₂ se sintetizaron por oxidación anódica y el recubrimiento de CdSe se realizó por electrodeposición aplicando un potencial de pulso cuadrado de -0,85 V. Las películas se depositaron utilizando diferentes ciclos de trabajo que variaban del 10% al 90% con 20 min de tiempo de electrodeposición [76]. En otra investigación, un material a base de *nanorods* de TiO₂ sensibilizados con Bi₂Se₃ y Bi₂Te₃; donde el Bi₂Se₃ fue decorado por *spin-coating*, fue evaluado en aplicaciones fotoelectrocatalíticas para la decoloración de colorantes azoicos, incluidos el naranja de metilo y el azul de metileno bajo irradiación de la luz solar [77]. La preparación de películas de Ag₂Se por electrodeposición es más difícil que otros seleniuros debido al mayor potencial redox de Ag⁺/Ag. Chen y col. [78], trabajaron en la electrodeposición de seleniuro de plata en un baño acuoso que contenía SeO₂, AgNO₃ y KSCN. Ellos introdujeron SCN⁻ como un ligando complejante para evitar la formación de Ag₂SeO₃ y disminuir la actividad de reducción de la Ag⁺. Además, el ligero exceso de Ag en la película depositada se pudo transformar en Ag₂Se por recocido en vapor de Se. El recubrimiento de Ag₂Se sobre nanoestructuras de ZnO/ TiO₂ no ha sido reportado, por esta razón, este trabajo de investigación plantea recubrir superficialmente las películas nanoestructuradas de ZnO/TiO₂ preparadas con Ag₂Se y así aumentar la longitud de onda del umbral del TiO₂ y obtener un fotocatalizador sensible a la luz visible (λ : 450-460 nm).

En base a la bibliografía estudiada se muestra la tabla resumen (Tabla 2) sobre investigaciones previas en la síntesis de nanoestructuradas de TiO₂ y ZnO con recubrimiento de seleniuros.

Tabla 2. Tabla resumen de síntesis de nanoestructuras de ZnO y/o TiO₂ y su recubrimiento con seleniuros.

	Síntesis de películas de ZnO y/o TiO₂ recubiertos con seleniuros	
CdSe/NT-TiO ₂	Los nanotubos de TiO ₂ se prepararon por anodización y se insertaron Nanopartículas de CdSe mediante electrodeposición.	Ayal y col. (2017) [79]
ZnSe/ZnO	Las nanoestructuras de ZnSe/ZnO se prepararon por método solvotermal y selenórea aplicadas a la generación de H ₂ producido por <i>water splitting</i> bajo irradiación de una lámpara de vapor de mercurio de 400 W.	Shaikh y col. (2017) [80]
Cu ₂ Se-grafeno-TiO ₂	El compósito se preparó por la técnica de ultrasonidos y se evaluó su actividad fotocatalítica para reducción de CO ₂ .	Ali y col. (2018) [81]
Nanocable coaxial CdSe/TiO ₂	Los nanocables se sintetizaron por electrodeposición de CdSe sobre la plantilla de TiO ₂ /AAO (AAO: óxido de aluminio anódico).	Wang y col. (2018) [82]
Bi ₂ Se ₃ /NRs-TiO ₂	Preparación de NRs-TiO ₂ sensibilizados con Bi ₂ Se ₃ y Bi ₂ Te ₃ . Los NRs-TiO ₂ crecieron sobre un vidrio conductor (FTO) por técnica hidrotermal y fueron decoradas con los seleniuros por <i>spin-coating</i> .	Zhou y col. (2020) [77]

1.2 Justificación social

Una gran variedad de productos farmacéuticos se descarga continuamente a los ecosistemas acuáticos como resultado de su uso masivo en medicina humana y veterinaria [83]. La presencia de tales contaminantes, generalmente a un nivel de $\mu\text{g L}^{-1}$, afecta severamente la calidad del agua potable y la salud de todos los seres vivos [19,52]. En 2030, la resistencia a los antibióticos costaría 3,4 billones de dólares debido a la mortalidad asociada y al tratamiento sustitutivo [85]. Por tanto, de acuerdo con este uso extensivo de antibióticos y su estabilidad en el medio ambiente, es necesaria la búsqueda de métodos de tratamientos eficientes y económicamente viables. Se ha confirmado que no se pueden eliminar por completo en las plantas de tratamiento de agua convencionales (PTARs) y, por lo tanto, se requieren tecnologías más eficientes. Las normas legales aún no establecen límites permisibles de productos farmacéuticos en aguas, a pesar de que las PTARs no degradan completamente estos contaminantes [7,54,55]. Por tanto, el desarrollo de tecnologías más efectivas para la eliminación de residuos farmacéuticos, así como sus metabolitos y los subproductos de degradación se ha intensificado en la última década [7,8,22].

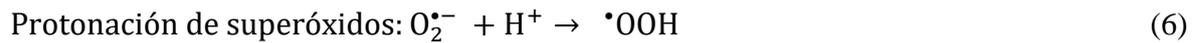
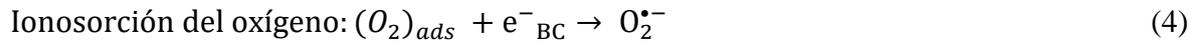
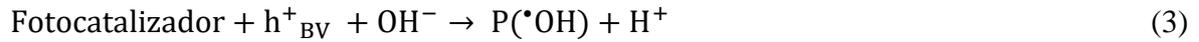
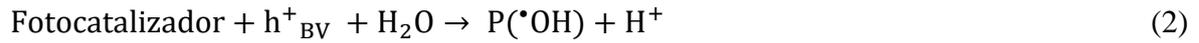
Entre los medicamentos más consumidos en Perú se encuentran los AINEs, antigripales, los gastrointestinales, analgésicos y antibióticos, debido a las prácticas de automedicación y venta de estos medicamentos sin receta médica [88]. La OTC es un antibiótico indicado para infecciones bacterianas para humanos y animales, así como productores de crecimiento en el ganado, crianza de cerdos, avicultura y piscicultura; también es usado para controlar enfermedades en las plantas como la bacteriosis en cultivos de arroz en Perú [89]. Otro ejemplo es en la producción de truchas arcoíris, donde es necesario el uso de OTC como antibiótico, el cual puede conducir a residuos de este fármaco en aguas [90]. El NPX es uno de los antiinflamatorios más usados en nuestro país, ya que no requiere receta médica [88]. Un estudio aplicado a 400 personas adultas en la ciudad de Huancayo indicó que un 39% consume el NPX para aliviar los dolores de cabeza y muscular [91]. Sánches evaluó aislados de *E. coli* del terminal pesquero de Chorrillos y se determinó el perfil fenotípico de resistencia a cinco antimicrobianos (ampicilina, tetraciclina, sulfatrimetopim, ácido nalidíxico y cloranfenicol). Los resultados mostraron que el 40,6% de los aislados tuvieron resistencia a la OTC, indicando la presencia de bacterias multiresistentes a los antibióticos y su contribución en buena parte podría ser originada por la descarga de fármacos en aguas [92].

Por las razones expuestas, este trabajo de investigación busca obtener una solución a la remoción de fármacos como la OTC y el NPX que pueden estar presentes en las descargas de fabricantes de productos farmacéuticos, hospitales, aguas residuales municipales, de riego o de la crianza de animales de nuestro país y de esta forma contribuir en mejorar la calidad de agua y la salud de los habitantes del Perú y del mundo.

1.3 Justificación científica

La fotocatalisis es una técnica apropiada para eliminar contaminantes orgánicos en pequeñas concentraciones dado que consiste en la transformación de sustancias químicas por un catalizador que se activa en presencia de luz, el cual proporciona una energía adecuada [23,61]. Es uno de los métodos ampliamente estudiados, ya que es considerado como una tecnología verde, menos fotocorrosiva y, por lo tanto, es un enfoque sostenible hacia la eliminación de una variedad de contaminantes emergentes acuáticos [94]. Esta técnica se basa en la exposición de un semiconductor a fotones que tienen una energía superior a la de su banda prohibida (E_{gap}), promoviéndose así un electrón desde la banda de

valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC) (Figura 2). La reacción (1) representa la producción de portadores de carga en la superficie del fotocatalizador, es decir, un hueco en la BV (h^+_{BV}) y un electrón en la BC (e^-_{BC}) [48]. El efecto catalítico sobre la degradación de compuestos orgánicos puede explicarse por la presencia de este par electrón-hueco en el material semiconductor [95]. En medios inertes, la oxidación de las moléculas orgánicas se produce preferentemente por el ataque de P ($\bullet\text{OH}$) (P: fotocatalizador), formado a partir de la oxidación del agua o del OH^- mediada por h^+_{BV} a través de la reacción (2 y 3). El electrón foto-excitado localizado en la banda de conducción se reduce para formar el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) tras la reacción con oxígeno (4) y después se forma el radical hidropéroxilo ($\bullet\text{OOH}$) (6) producto de una reacción con H^+ . Las especies de oxígeno reactivas (ROS) son esenciales en la degradación de los compuestos orgánicos. Se producen las siguientes reacciones en cadena [95]:



El radical hidropéroxilo formado en (6) también tiene propiedades retardantes como el O_2 , prolongando así doblemente la duración del fotohueco:



Sin embargo, el poder de oxidación de la PC está limitado por la rápida recombinación del par electrón-hueco (e^-_{BC}/h^+_{BV}). La recombinación entre el electrón y el hueco ocurre a menos que el oxígeno esté disponible para recoger los electrones y formar los superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) luego este se protona y forma el radical del hidropéroxilo ($\bullet\text{OOH}$) y posteriormente H_2O_2 . Este inconveniente también puede superarse mediante el proceso de PEC, donde el fotocatalizador actúa como el ánodo de una celda electroquímica. En este

caso, la producción de portadores de carga continúa como en la reacción (1), y además, el e^-_{BC} fotogenerado se drena al cátodo, minimizando así la destrucción de h^+_{BV} y, finalmente, mejorando la producción de $P(^{\bullet}OH)$ [61,65].

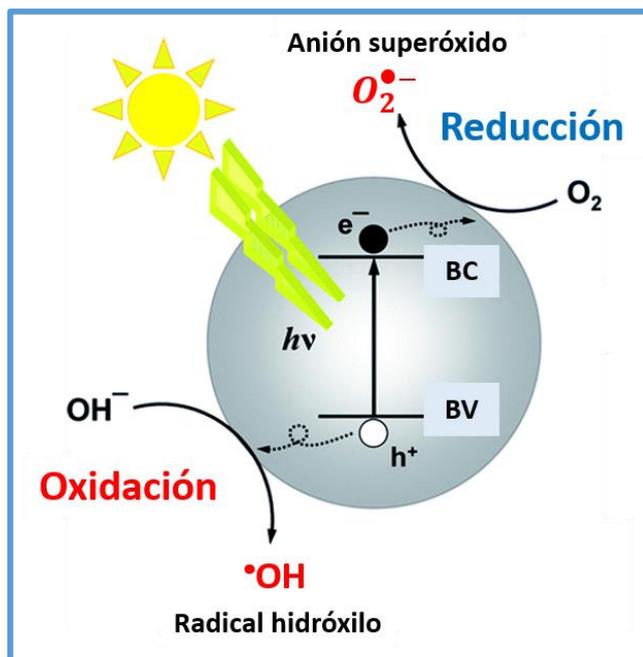


Figura 2. Ilustración conceptual del proceso fotocatalítico [97].

La mayoría de los fotocatalizadores son semiconductores de óxidos metálicos que poseen una banda prohibida estrecha [98]. Estos tienen gran capacidad para el transporte de carga [99], gran estabilidad química y propiedades superficiales excepcionales para fotocatalisis como película delgada [94]. Este es el caso de ZnO, que es un material ambientalmente amigable y de bajo costo, con un $E_{gap} = 3,4$ eV que permite la fotoexcitación en la región espectral de radiación UV. Se puede preparar como una película delgada transparente que mejora la eficiencia de la fotoexcitación, y en forma de NRs-ZnO los cuales proporcionan una gran área superficial [68–70]. Varios autores han informado que el tratamiento PEC de contaminantes orgánicos puede ser aún más efectivo usando ZnO en lugar de TiO_2 [103]. El principal inconveniente de ZnO como fotoánodo es su mayor tendencia a la fotocorrosión, que puede limitarse mediante el uso de compuestos con semiconductores como TiO_2 anatasa ($E_{gap} = 3,2$ eV) [94] y otros óxidos metálicos que producen una heterounión estable, lo que eventualmente favorece la separación de los pares e^-_{BC}/h^+_{BV} [72,73]. Por esta razón, los fotoánodos combinados de ZnO/ TiO_2 , son buenos candidatos en el tratamiento fotoelectrocatalítico de contaminantes en agua. Sin embargo,

los sistemas de ZnO y/o TiO₂ tienen dos limitantes importantes en su eficiencia fotocatalítica: sólo el 3-5% del espectro solar (región UV) se utiliza de manera eficiente para los procesos foto-asistidos, debido a su gran banda prohibida y sus efectos de recombinación del par electrón-hueco [74,75]. Por lo tanto, es necesario eliminar estas limitantes y obtener estructuras de ZnO/TiO₂ mejoradas. Entre las estrategias para mejorar la eficiencia fotoelectrocatalítica de sistemas de ZnO y/o TiO₂, se incluye (i) la fabricación de nanoestructuras basadas en ZnO y/o TiO₂ con una gran área superficial que proporcione sitios más activos para la generación de e^-_{BC}/h^+_{BV} por la vía de reacción (1) [76,77], y (ii) la modificación con metales de transición o la preparación de heteroestructuras mediante la decoración con metales nobles como Ag [96] y Au [78,79], óxidos o nanomateriales semiconductores que extienden la absorción de fotones al rango de luz visible [80,81].

En los últimos años, se han usado semiconductores basados en dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) de banda estrecha como CdS, Bi₂S₃, PbS, CdSe, CdSeTe y Ag₂Se para fotosensibilizar el TiO₂ o las estructuras de ZnO/TiO₂ para que respondan a la luz visible [114]. El Ag₂Se parece un material adecuado para esto, ya que tiene un bajo $E_{gap} = 1,8$ V [83,84]. Se comporta como un conductor súper iónico a alta temperatura y se usa en dispositivos de detección de campo magnético, pero no se ha aplicado aún al tratamiento de agua contaminada por PEC. En base a estas características, se utilizará al Ag₂Se para recubrir las películas de ZnO/ TiO₂ y mejorar su eficiencia fotoelectrocatalítica.

1.4 Hipótesis

Debido a que el seleniuro de plata presenta una fotoactividad a menores energías que los sistemas nanoestructurados de ZnO y/o TiO₂, se espera que el recubrimiento de estos últimos permita la absorción de luz en el rango visible, disminuya los efectos de recombinación y promueva aún más la fotoelectrocatalisis, potenciando la generación de radicales oxigenados necesarios para la degradación de OTC y NPX, contaminantes orgánicos de preocupación emergente presentes en agua. El tratamiento fotoelectrocatalítico disminuirá el tiempo de degradación con respecto a los procesos fotocatalíticos y electrocatalíticos, debido a la sinergia entre la luz irradiada y el potencial anódico aplicado. El uso de radiación visible empleando una lámpara LED azul de 36 W permitirá trabajar con una luz de baja potencia y que sea capaz de activar el fotoánodo para la formación de radicales y la consiguiente oxidación de los contaminantes.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es obtener películas nanoestructuradas de óxido de zinc/ dióxido de titanio/seleniuro de plata ($\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$) soportadas en FTO para la fotoelectrodegradación de OTC y NPX dopada en aguas residual o sintética.

1.5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar las películas nanoestructuradas de ZnO/TiO_2 , iniciando con la preparación de una plantilla de *nanorods* de ZnO soportada en FTO.
- Recubrir las películas nanoestructuradas de ZnO/TiO_2 con Ag_2Se por técnica de electrodeposición.
- Caracterizar las películas de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ por difracción de rayos X, espectroscopía Raman, voltamperometría cíclica, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, microscopía confocal, reflectancia difusa y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
- Evaluar la fotodegradación de OTC en solución en un primer sistema en presencia de las películas nanoestructuradas de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ por LC-MS.
- Evaluar la fotoelectrodegradación de la OTC dopada en agua sintética y residual en presencia de las películas nanoestructuradas de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ por LC-MS.
- Evaluar la fotoelectrodegradación de NPX dopada en agua sintética en presencia de las películas nanoestructuradas de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ por LC-MS.

1.6 Aporte científico

El desarrollo de un nuevo material nanoestructurado fotoelectroactivo para la degradación de OTC y NPX que puedan estar presentes en aguas residuales, para así evitar el desarrollo de cepas multirresistentes a los antibióticos y preservar la salud de las especies del medio acuático y de los seres humanos. Este material de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ presenta una absorción en el rango visible (λ : 450-460 nm), el cual permite que sea fotoactivo a la luz emitida por una LED azul de 36 W y sea posible diseñar un reactor fotoelectrocatalítico más amigable con el medio ambiente para que en un futuro cercano pueda ser usado en PEC con luz solar. Este material basado en nanoestructuras 1D permite una mayor área para la generación de las especies radicalarias necesarias para oxidar los compuestos orgánicos como la OTC y NPX.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales semiconductores

Los semiconductores se consideran con una banda prohibida entre cero y 2,5 eV [117]. Estos se dividen en dos categorías: semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos presentan un comportamiento semiconductor, resultante de la estructura de un elemento puro. Por el contrario, los semiconductores extrínsecos se originan a partir de la presencia de dopantes o impurezas en el material [117].

Las NPs derivadas de materiales semiconductores tienen sus electrones contenidos en estados de BV, y las propiedades electrónicas reflejan la excitación de los electrones de valencia a la BC a través de una banda prohibida energética. El confinamiento espacial de las NPs juega un papel importante en el tamaño de la banda prohibida y, en consecuencia, las propiedades ópticas como la absorción y la emisión dependen del tamaño y la forma de las partículas [118]. Como resultado, estos materiales resultan interesantes para aplicaciones que incluyen dispositivos emisores de luz, energía fotovoltaica, fotodetectores, fuentes de luz a nanoescala y fotocatalizadores a nanoescala [118].

2.1.1 Heterounión de semiconductores

La heterounión se refiere a la interfaz formada cuando dos semiconductores de banda prohibida desigual se combinan de tal manera que resulta en una alineación de banda [119]. Se ha demostrado que la construcción de la heterounión es una forma eficaz de limitar la recombinación rápida de los portadores de carga en el fotocatalizador al promover la separación eficaz de los pares de electrones y huecos fotogenerados, lo que da como resultado una mejor eficacia fotocatalítica [120].

Según el tipo de semiconductores involucrados, una heterounión se puede clasificar simplemente como p-p (entre dos semiconductores de tipo p), n-n (entre dos semiconductores de tipo n) y p-n (uno de tipo p y uno de n). -tipo semiconductor) [121].

Otro modo de clasificación de heterouniones se basa en su alineación de bandas. Existen tres posibles alineaciones de bandas en la heterounión de semiconductor/ semiconductor y estas se ilustran en la Figura 3. Se ha establecido que los electrones migran

de una BC más negativa a una BC menos negativa mientras que los huecos migran de una BV más positiva a una BV menos positiva dentro de una heterounión [122]. En el tipo I, que se denomina alineación de banda de separación transversal, el borde de la BC del semiconductor A (SC-A) es más alto (más negativo) que el del semiconductor B (SC-B) mientras que la BV de SC-A es más baja (más positiva) que la de SC-B y, por lo tanto, tanto los electrones como los huecos de SC-A se transportan a la BC y la BV de SC-B respectivamente, lo que no daría como resultado una mejor separación de carga. Sin embargo, dado que la alineación de la banda depende del nivel de energía de Fermi de los semiconductores (para semiconductores no intrínsecos), el movimiento de los electrones y los huecos puede verse obstaculizado en una dirección particular dependiendo de la dirección del campo eléctrico interno, es decir, los electrones pueden transportarse a SC-B, pero el movimiento de los huecos a SC-B se ve obstaculizado, lo que da como resultado la separación de la carga [120]. La alineación de la banda de tipo II (*gap* escalonado) ofrece la mejor separación de carga porque las posiciones relativas de las BV y BC permiten la movilidad de los electrones desde la BC de SC-A a la de SC-B mientras los huecos se mueven desde la BV de SC-B a la de SC-A. En la alineación de banda de tipo III (*gap* roto), las posiciones relativas de las BV y BC de SC-A y SC-B no favorecen el transporte de electrones y huecos fotogenerados en ninguna dirección y, por lo tanto, no es posible la separación de cargas [117,119].

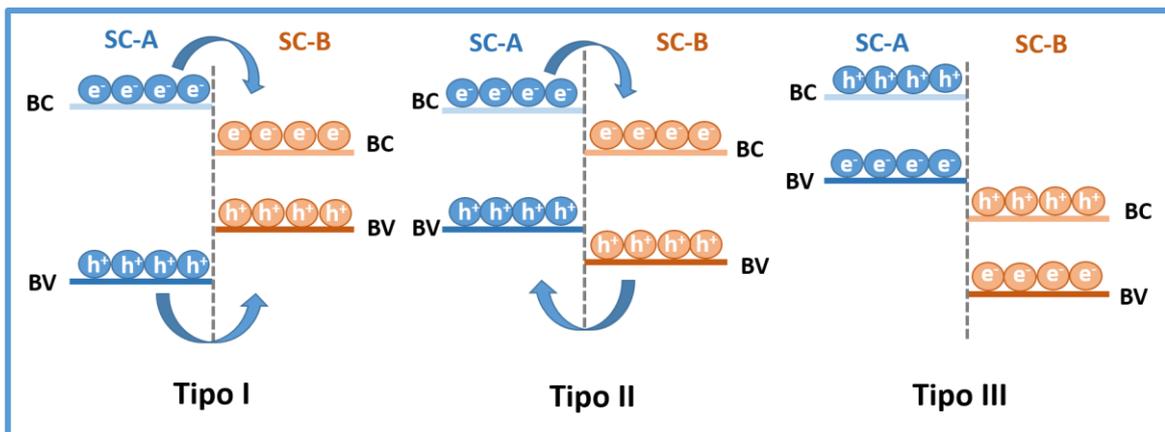


Figura 3. Diferentes tipos de alineación de bandas en heterounión [120].

2.2 Propiedades de los materiales estudiados

2.2.1 Propiedades del ZnO

El ZnO tiene estructuras cristalinas bien definidas que comúnmente tienen una estructura de sal de roca, wurtzita o cúbica (mezcla de zinc) (Figura 4). La estructura de sal de roca se puede producir a alta presión, por lo que es esta estructura es bastante rara en el ZnO [101]. La estructura de wurtzita de ZnO tiene la mayor estabilidad termodinámica entre las tres estructuras. El ZnO tiene una estructura cristalina hexagonal de wurtzita a presión y temperatura ambiente y sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas pueden modificarse o mejorarse mediante su uso en nanoescala. El ZnO es un material amigable con el medio ambiente, ya que es compatible con los organismos vivos, y puede ser usado en una amplia gama de aplicaciones que no representarían ningún riesgo para la salud humana y los impactos ambientales [123]. El ZnO ha recibido mucha atención en la degradación y mineralización completa de contaminantes en el medio ambiente.

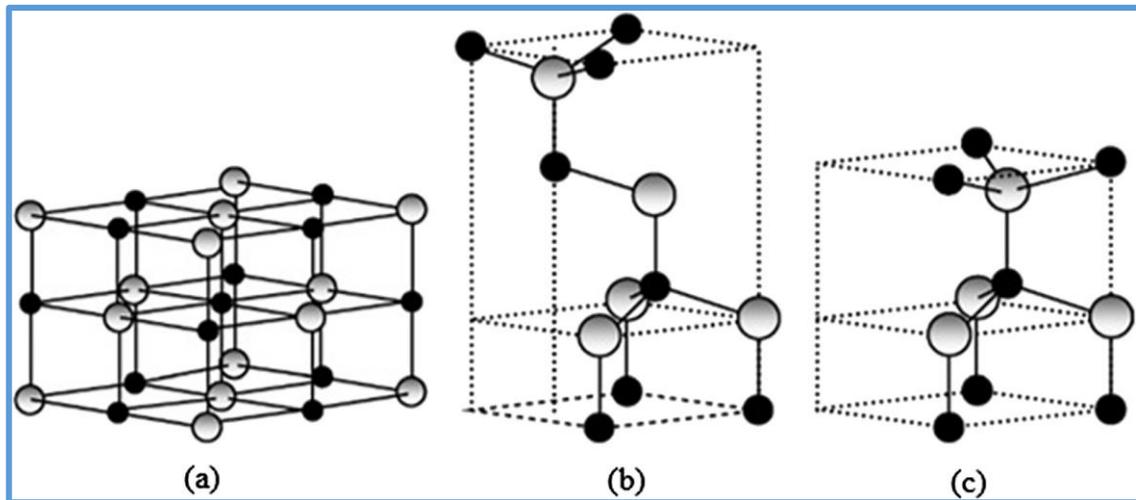
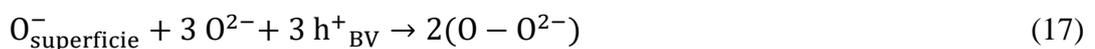
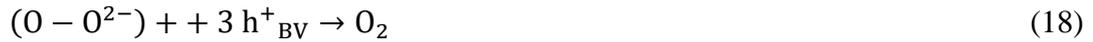


Figura 4. Modelo de las estructuras de ZnO (a) sal de roca (cúbica), (b) blenda de zinc (cúbica) y (c) wurtzita (hexagonal) [101].

Varios autores han informado que el tratamiento PEC de contaminantes orgánicos puede ser aún más efectivo usando ZnO en lugar de TiO₂ [103], sin embargo el principal inconveniente de ZnO como fotoánodo es su mayor tendencia a la fotocorrosión. La fotoinestabilidad y la fotocorrosión del ZnO en solución acuosa bajo irradiación UV dificultan su uso como fotocatalizador eficaz en el tratamiento de aguas residuales. La fotocorrosión ocurre en 4 pasos [124]:





La reacción total de la fotocorrosión de ZnO es la siguiente:



Según estos pasos, la reacción entre los h^+ y el oxígeno de la superficie del ZnO es el factor clave para la disolución de ZnO. Además, los sitios vacíos en la superficie de ZnO también conducen a la fotocorrosión de ZnO. Una de las alternativas para superar la fotocorrosión de ZnO es la modificación de la superficie con semiconductores como TiO_2 y otros óxidos metálicos que producen una heterounión estable, lo que eventualmente también favorece la separación del e^-_{BC}/h^+_{BV} [72,73].

2.2.2 Propiedades del TiO_2

El dióxido de titanio tiene tres fases cristalinas, anatasa, rutilo, y brookita (Figura 5). El tipo brookita no puede ser utilizado en las industrias debido a su baja estabilidad a temperatura ambiente y el tipo rutilo se coagula fácilmente a temperatura ambiente. La forma de anatasa del TiO_2 da la mejor combinación de fotoactividad y fotoestabilidad [95], debido a la mayor capacidad de fotoadsorción de oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación del par electrón-hueco.

En las tres formas, los átomos de titanio (Ti^{4+}) están coordinados a seis átomos de oxígeno (O^{2-}), formando octaedros TiO_6 . La anatasa se compone de octaedros que comparten esquinas (vértice) formando planos (0 0 1) (Figura 5a) dando como resultado una estructura tetragonal. En rutilo, los octaedros comparten bordes en planos (0 0 1) para dar una estructura tetragonal (Figura 5b), y en brookita se comparten tanto bordes como esquinas para dar una estructura ortorrómbica (Figura 5c) [113].

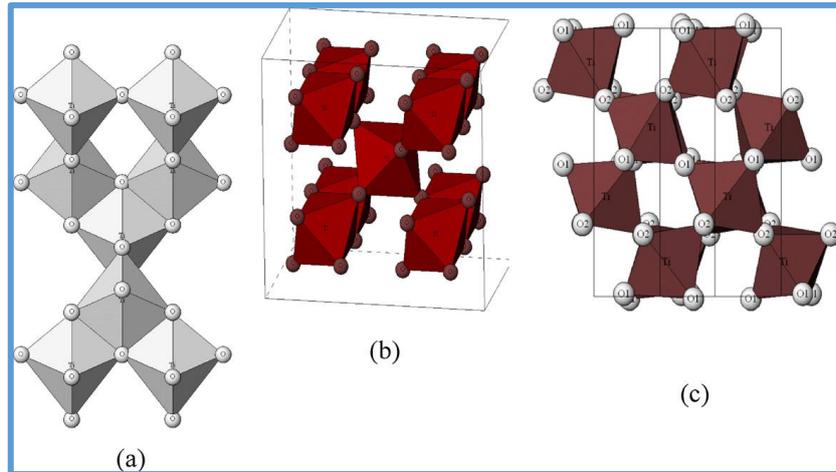
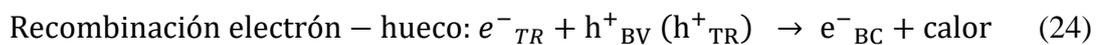
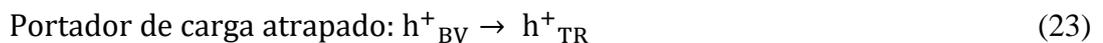
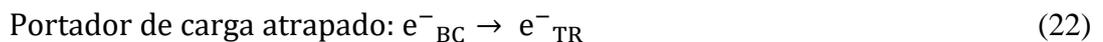
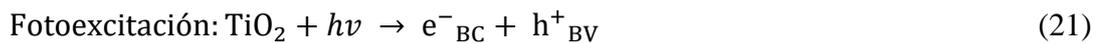


Figura 5. Estructuras cristalinas del TiO_2 (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita [113].

El mecanismo de degradación de compuestos orgánicos del TiO_2 puede ser representado así: los $\{> \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet+}\}$ y $\{> \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ representan los electrones de la BV y la BC atrapados en la superficie, respectivamente (Figura 6). El radical $\bullet\text{OH}$ ligado a la superficie representado por $\{> \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet+}\}$ es químicamente equivalente al hueco atrapado en la superficie, permitiendo el uso del primero y del último término indistintamente. Estudios confirman que para las especies adsorbidas en el TiO_2 , la reacción de transferencia de huecos puede competir con éxito con el proceso de recombinación del par electrón-hueco [95]. Se describen las siguientes reacciones fotoquímicas interfaciales [95]:



En primer lugar, la rotura de los enlaces en las moléculas orgánicas se debe a la interacción de los pares e^-_{TR} atrapados (Ti^{3+}) y h^+_{TR} atrapados (presumiblemente, $\bullet\text{OH}$) cerca de la partícula de TiO_2 . Los portadores atrapados existen cerca de la superficie de las partículas y no sufren recombinación inmediatamente después de la fotoexcitación. Los fotohuecos tienen un gran potencial para oxidar directamente especies orgánicas (aunque el mecanismo no ha sido probado de forma concluyente) o indirectamente a través de la combinación con $\bullet\text{OH}$ predominante en solución acuosa [95]:



La Figura 6 muestra un diagrama de las etapas en los procesos fotoinducidos de la fotomineralización del contaminante orgánico en presencia de TiO_2 .

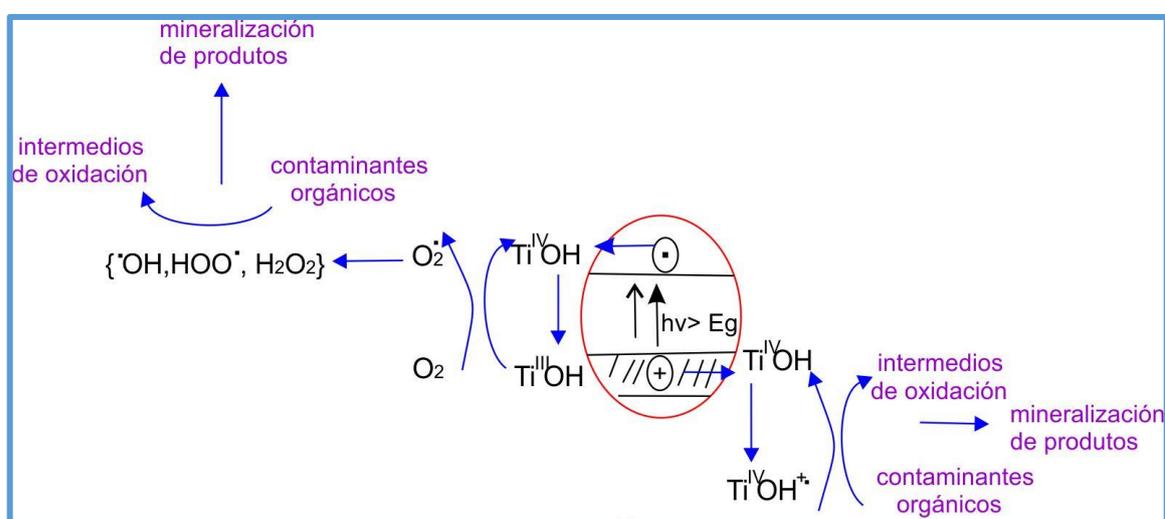


Figura 6. Diagrama conceptual de los procesos primarios implicados en la fotomineralización de compuestos orgánicos [95].

2.2.3 Propiedades del Ag_2Se

El Ag_2Se es un compuesto del grupo $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}$, que muestra una transición de fase polimórfica a $133\text{ }^\circ\text{C}$ [125]. La fase ortorrómbica $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ (Figura 7) de baja temperatura es un semiconductor de banda estrecha con un intervalo de energía entre $0,07\text{ eV}$ y $0,15\text{ eV}$ [127,128] (Figura 10). Su fase cúbica de $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ muestra las propiedades de un metal y es un conocido como conductor superiónico [78]. Las películas finas nanocristalinas de Ag_2Se tiene una banda estrecha óptica de $1,8\text{ eV}$ [115]. Kulkarni y col. [128], han determinado la banda prohibida del Ag_2Se en $1,3\text{ eV}$ de los estudios ópticos en películas recocidas y no recocidas. El $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ ha sido ampliamente utilizado como fotosensibilizador en películas fotográficas o materiales termocrómicos [129].

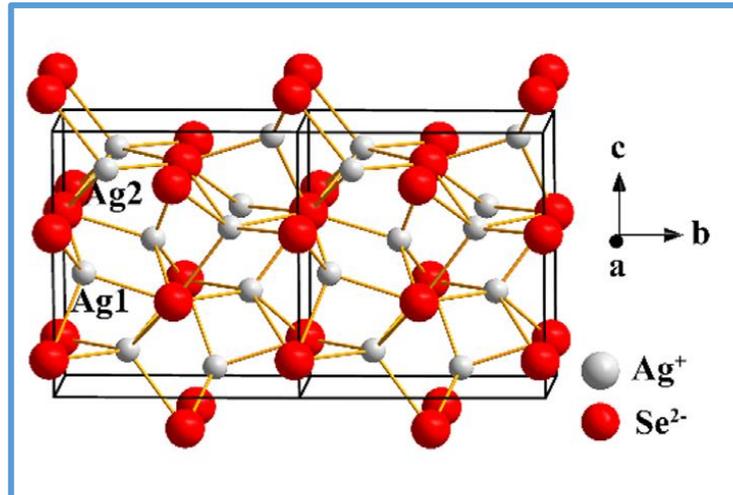


Figura 7. Estructura cristalina del β -Ag₂Se [130].

2.3 Películas delgadas

Las propiedades de una película delgada, incluyen comportamientos ópticos, propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas características y distintivas. Estas propiedades sustentan muchas de sus actuales aplicaciones industriales [131]. A pesar de estas propiedades características, no existe una definición hermética del espesor por debajo del cual una película se vuelve delgada. La razón de esto es principalmente porque las diferentes propiedades escalan de manera diferente con el espesor. El límite físico está determinado por el espesor por debajo del cual aparecen ciertas anomalías descritas, pero que esto difiere para diferentes fenómenos físicos. En términos generales, una película delgada tiene un espesor de menos de 1 μm y se deposita sobre la superficie de un sustrato mediante varios métodos de deposición distintos [131].

2.4 Métodos de síntesis de los materiales estudiados

Los nanoestructuras 1D (*nanorods*, nanotubos) atraen la atención debido a su elevada relación superficie-volumen y una geometría que funciona como portadores de carga en varios dispositivos. También tienen propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y químicas, que son distintivos de los materiales bulk y nanopartículas de cero dimensiones [132]. La transferencia de los portadores de carga a lo largo de los nanoestructuras puede reducir la recombinación de los electrones y huecos. Algunas investigaciones indican que las películas con nanoestructuras 1D más largas tienden a tener una banda prohibida ligeramente más corta, donde su absorción en el espectro se desplaza al azul a 375 nm [90,128]. Esto puede

estar relacionado con efectos de confinamiento cuántico. Además, las nanoestructuras 1D con longitud más largas son capaces de absorber más luz en la región UV debido al mayor contenido de masa [134].

Las heterouniones de semiconductor/semiconductor descritas en la sección 2.1.1 se pueden preparar usando técnicas de bajo costo, tales como el método sol-gel, el proceso de electrodeposición, la precipitación química, la ruta hidrotérmica y el método de deposición en baño químico [121]. Los procesos de síntesis presentados en esta sección están relacionados a los realizados en la tesis.

2.4.1 Método de electrodeposición

La técnica de electrodeposición incluye todos los métodos que implican el paso de una corriente eléctrica a través de una celda electroquímica de manera que se deposite una película de un material, generalmente un metal u óxido, sobre uno de los electrodos sumergidos en la celda.

La celda electroquímica es un dispositivo que consta de dos electrodos conductores o semiconductores sumergidos en un electrolito. Los electrodos se denominan electrodo de trabajo (cátodo), donde se lleva a cabo la electrodeposición y el contraelectrodo (ánodo), necesario para completar el circuito eléctrico. Los electrolitos para electrodeposición suelen ser soluciones acuosas que contienen iones positivos y negativos, preparados a partir de sales metálicas. La corriente eléctrica que fluye entre los dos electrodos en presencia de un voltaje externo se debe al movimiento de especies cargadas, a través de migración y difusión, hacia la superficie de los electrodos polarizados. En la superficie de los electrodos, el mecanismo de conducción debe cambiar de iónico a electrónico, un proceso de interfaz mediado por la ocurrencia de reacciones electroquímicas que promueven las reacciones redox de las especies iónicas.

En un proceso de electrodeposición en modo potencioestático, se agrega un electrodo de referencia para medir la caída de potencial cerca de la superficie de los electrodos. Si se asume que el electrolito contiene suficientes iones para evitar cualquier caída de voltaje óhmico, debido a la resistencia del electrolito entre los electrodos, todo el voltaje aplicado por la celda aparecerá cerca de la superficie de los electrodos, donde se forma una región cargada (generalmente llamada doble capa). Es muy importante medir la caída de voltaje en

estas regiones cargadas, porque controla la fuerza impulsora para la transformación de fase iónica a estado reducido. Debido a la necesidad de tener un electrodo estándar para medir las caídas de potencial en la superficie de diferentes tipos de electrodo de trabajo en contacto con diferentes electrolitos, se eligió un electrodo de hidrógeno (SHE), y ahora todos los potenciales de electrodo se citan en relación con este. Lo que siempre se mide es la diferencia de potencial entre dos electrodos. Otros electrodos de referencia que son robustos, estables y de fácil construcción que el SHE se utilizan con frecuencia en el laboratorio, dan medidas de potencial que se pueden convertir a potenciales estándar sumando o restando un valor constante. Los más comunes son el electrodo de calomelanos ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) y el electrodo de plata/ cloruro de plata ($\text{Ag}|\text{AgCl}$).

El potencial de una celda electroquímica, también se conoce como potencial de celda y es la suma de las caídas de potencial en el cátodo y el ánodo, donde ocurren las reacciones óxido-reducción. Con la introducción de un electrodo de referencia se pueden medir los potenciales de estos dos electrodos, lo que permite la investigación independiente de las reacciones que están teniendo lugar en cada electrodo (de trabajo o contraelectrodo). Estas reacciones redox se denominan reacciones de media celda o semirreacciones.

La introducción del electrodo de referencia condujo a una configuración experimental diferente para experimentos electroquímicos y de electrodeposición. La Figura 8a muestra una celda electroquímica con tres electrodos (electrodos de trabajo, de referencia y contraelectrodo) y un potencióstato. El potencióstato es un aparato electrónico que mantiene la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (W) y de referencia (ER) controlando la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (CE). La Figura 8b muestra un diagrama de bloques del circuito electrónico de un potencióstato con un amplificador operacional que mantiene el voltaje entre el ER y W igual al voltaje aplicado en el terminal positivo, regulando el potencial de celda entre W y CE. Por convención, W está conectado a tierra.

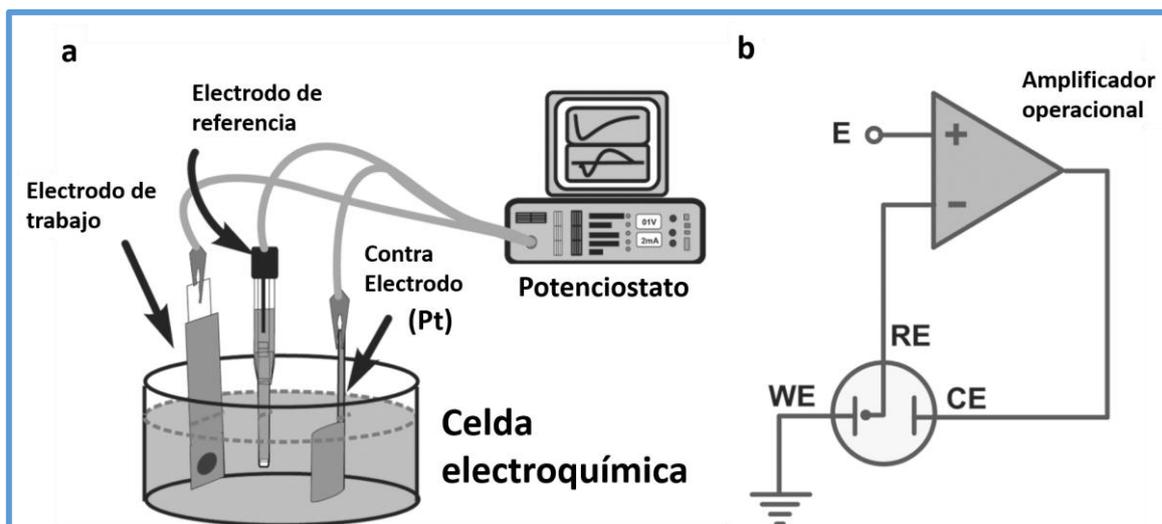


Figura 8. (a) Celda electroquímica con tres electrodos conectados a un potenciostato. (b) Esquema electrónico que ilustra el modo de funcionamiento de un potenciostato típico [135].

Un modelo para el proceso de electrodeposición considera un ion solvatado que atraviesa la capa de difusión como primer paso, la liberación de la capa de solvatación mediante la transferencia de electrones con el electrodo y su adsorción (*adatom*) como segundo paso, y la difusión superficial e incorporación en un sitio energéticamente favorable como tercer paso. Los sitios de deposición pueden ser defectos superficiales puntuales o extendidos, como vacantes o torceduras, conocidos en general como sitios de nucleación. Los sitios de nucleación permiten la formación de núcleos (islas) que evolucionan a granos, formando depósitos compactos que crecen sobre la superficie del electrodo. La Figura 9 representa el mecanismo de crecimiento de la capa [135].

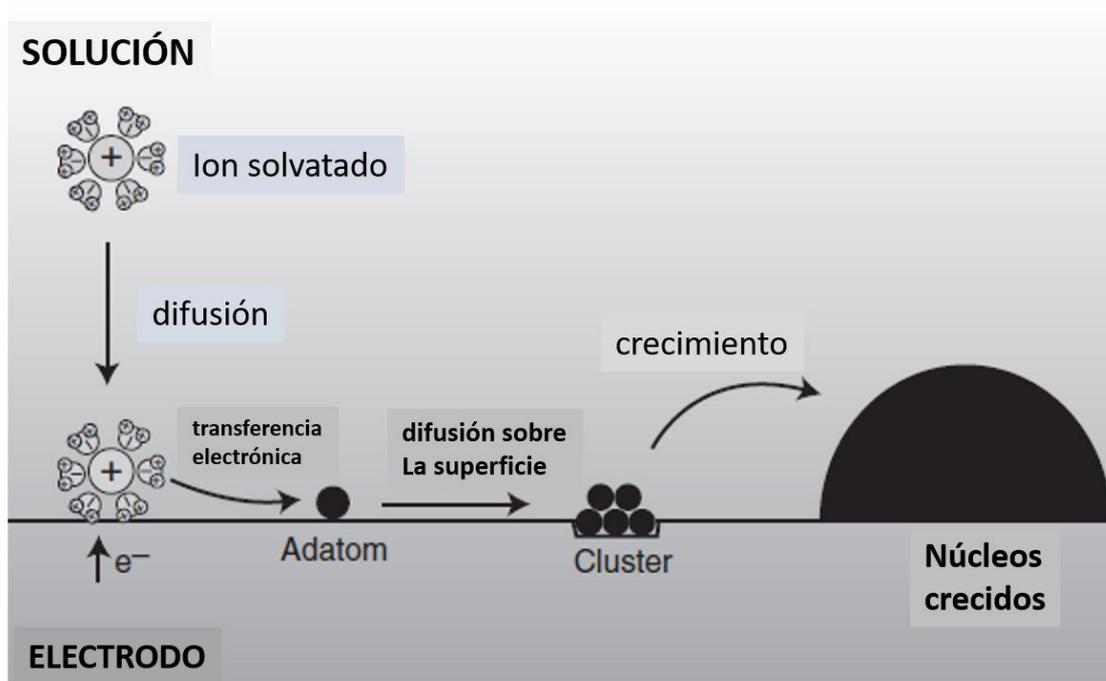


Figura 9. Mecanismo de formación de electrodepositos en la superficie de un electrolito [135].

2.4.2 Método sol-gel

El método sol-gel se considera una técnica rentable y sencilla para sintetizar principalmente óxidos cerámicos. En este método, la dispersión coloidal (sol) experimenta una transición sol-gel en la cual el gel se convierte en una masa porosa relativamente rígida [131]. Esto implica el uso de alcóxidos metálicos como precursores para la preparación de una solución coloidal. Los alcóxidos metálicos tienen ligandos orgánicos unidos a átomos metálicos y reaccionan fácilmente con el agua. El precursor más común es el tetraetilortosilicato de silicio (TEOS), otro es el isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) [131].

En el proceso sol-gel, los precursores experimentan reacciones de hidrólisis y condensación para formar el sol [136]:

a) Hidrólisis:



b) Condensación



El progreso de la reacción de condensación da lugar a la formación de un gel, que consiste en una red de enlaces M-O-M interconectada en tres dimensiones [136]. El uso de alcóxidos metálicos requiere de un alto control de síntesis debido a que son sensibles a la humedad, calor y luz, sin embargo son síntesis rápidas y la etapa de hidrólisis depende de [136]:

- La naturaleza del grupo alcóxido.
- La naturaleza del solvente.
- La concentración de cada especie en el solvente.
- La relación molar del agua y el alcóxido $[H_2O]/ [Alcóxido]$.
- La temperatura.

2.4.3 Recubrimiento por inmersión (*Dip coating*)

Las técnicas de revestimiento por inmersión se pueden describir como un proceso en el que el sustrato, a revestir, se sumerge en un líquido y después se extrae con una velocidad de salida definida [137].

El proceso de recubrimiento por inmersión consta de cuatro etapas: inmersión del sustrato en un sol, *start up*, drenaje durante y después de la extracción, y evaporación y secado durante y después de la extracción de la muestra (Figura 10). Después del secado, a menudo se usa un tratamiento térmico para completar el proceso de deshidratación y para eliminar cualquier residuo orgánico. Esto puede ser parte del tratamiento térmico de sinterización utilizado para lograr la estructura de revestimiento deseada, la fuerza cohesiva y la fuerza adhesiva en la interfase revestimiento-sustrato. Estas etapas son:

Inmersión: El sustrato se sumerge en la solución del material a una velocidad constante para evitar la fluctuación.

Start up: Todo el sustrato ha permanecido dentro de la solución por un tiempo y comienza a levantarse.

Deposición: La fina capa de solución se deposita sobre la superficie del sustrato cuando se levanta. La velocidad de retirada es constante y determina el espesor del revestimiento. Una velocidad de extracción más rápida proporciona una capa más gruesa y viceversa.

Drenaje: El exceso de líquido se drenará de la superficie de regreso a la solución debido a la gravedad.

Evaporación: El solvente se evapora del líquido, formando una capa delgada. La evaporación normalmente acompaña a las etapas de *start up*, deposición y drenaje.

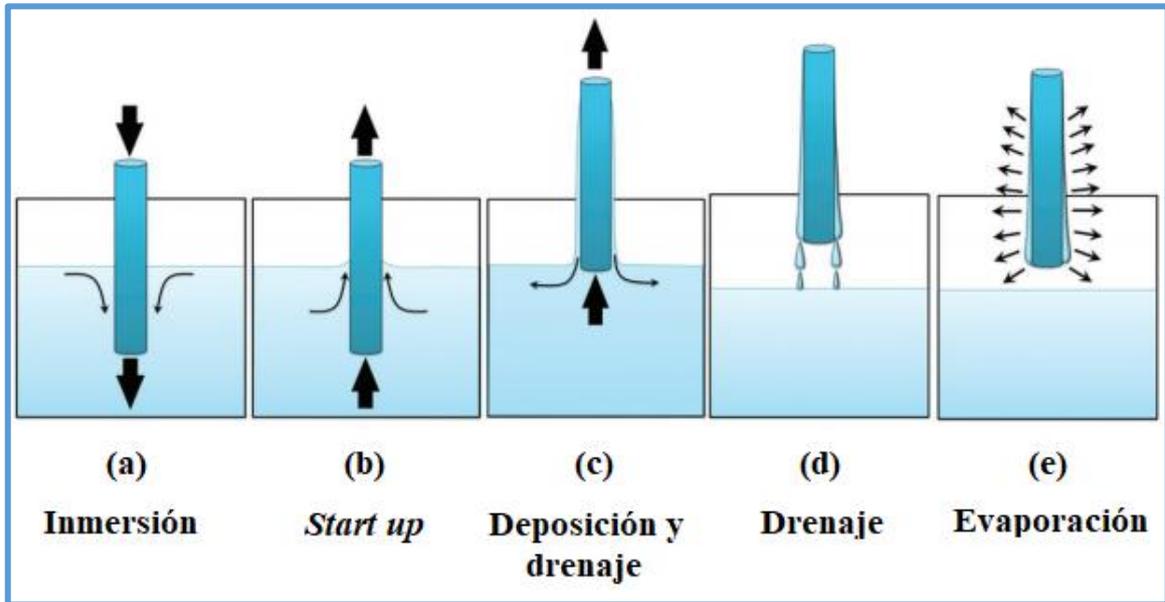


Figura 10. Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión [138].

2.5 Síntesis de los materiales estudiados

2.5.1 Síntesis de nanoestructuras de ZnO

Entre las técnicas para preparar nanoestructuras de ZnO, se tiene a la electrodeposición, que es una técnica de bajo costo [139] y no requiere altas temperaturas [140]. El proceso reduce especies que producen OH^- en la superficie del electrodo y que reaccionan con los iones Zn^{2+} de la solución. Entre los electrodos utilizados, son los de vidrio recubiertos con capas conductoras como el FTO [141] o ITO, los cuales permiten el paso de corriente sobre la superficie de éste. El potencial aplicado en estos electrodos son los que provocan la deposición de estas películas finas, que dependiendo del tiempo expuesto pueden ampliar el grosor de la película, mayormente se trabaja a temperaturas entre 60 y 80 °C [133,136] y con sales como $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ [139] o ZnCl_2 [142]. Entre los parámetros que influyen en la forma de crecimiento y orientación del ZnO, en el proceso de electrodeposición, está el potencial de formación. A un mayor potencial, la velocidad de crecimiento de la película aumenta [143], como se muestra en la Figura 11.

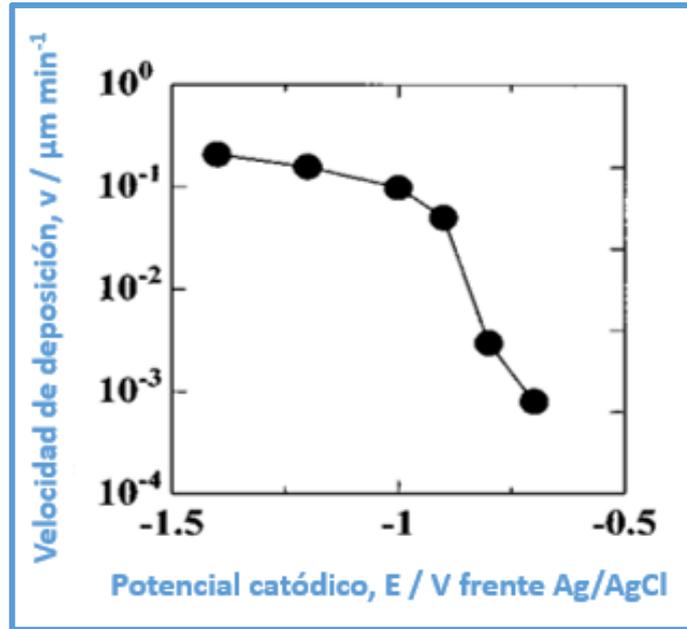


Figura 11. Dependencia de la velocidad de deposición de la película de ZnO en potenciales catódicos [143].

El incremento de la densidad de corriente catódica aumenta la densidad de centros de nucleación. Esto puede conducir a la disminución del tamaño de las NPs de ZnO después de la deposición [144]. Las capas de ZnO electrodepositadas se obtienen a través de una serie de reacciones diferentes:



La reacción de formación de ZnO es irreversible e implica la formación previa de iones hidroxilo y reducción de oxígeno. La generación de iones hidroxilo conlleva a un incremento del pH en el área más cercana al cátodo. La reacción de los iones Zn^{2+} y los iones OH^- , da lugar a la precipitación del ZnO permitiendo el crecimiento del ZnO bajo condiciones de quasi-equilibrio sobre la superficie del cátodo, explicando así la alta calidad de cristalinidad obtenida. Así mismo, en disoluciones donde esté presente el ion nitrato, se obtiene las siguientes reacciones:



La reducción del nitrato en iones nitrito genera iones hidroxilo en el cátodo. Los iones de zinc precipitan con los iones hidroxilo y son deshidratados a ZnO [145].

La preparación de películas delgadas transparentes mejoran la eficiencia de la fotoexcitación, y las nanoestructuras 1D proporcionan una gran área superficial [68–70]. Una de las técnicas para preparar estas nanoestructuras de ZnO, es el método de baño químico. La precipitación de ZnO es cinéticamente rápida y por lo tanto, la velocidad de crecimiento de las semillas depende de la relación de las concentraciones de $[\text{OH}^-]$ y $[\text{Zn}^{2+}]$ sobre el sustrato. Cuando la concentración de iones Zn^{2+} se mantiene constante, la velocidad de crecimiento, solo dependería de la velocidad de generación de OH^- y la difusión de los iones Zn^{2+} hacia los electrodos. El coeficiente de difusión de Zn^{2+} ($6,2 - 7,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, en una solución de ZnCl_2) es mucho más bajo que el coeficiente de difusión del oxígeno molecular ($3,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ y $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), indicando que el oxígeno reaccionaría más rápido sobre el electrodo, a mayores temperaturas, produciendo OH^- hasta la llegada del Zn^{2+} al electrodo. Si la producción de iones hidróxido es mucho más rápida que el transporte de Zn^{2+} , la mayoría de iones Zn^{2+} llegan al electrodo y serán consumidos en la reacción con los iones OH^- adsorbidos en la superficie, lo cual promoverá el crecimiento del eje longitudinal. Cuando la razón de estos dos procesos es del mismo orden, el crecimiento ocurre en ambos ejes (longitudinal y transversal) formando *rods* más anchos, como se muestra en la Figura 12.

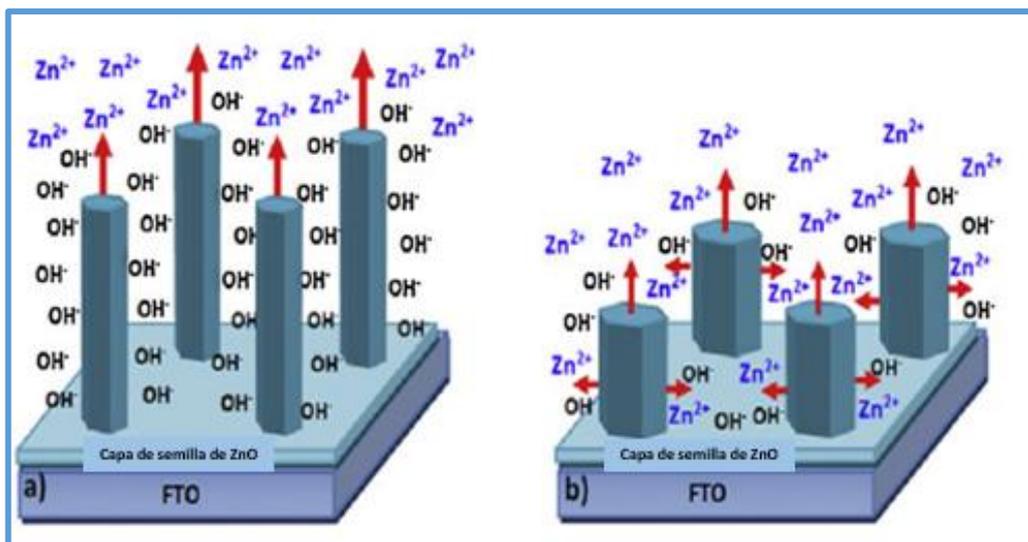


Figura 12. Mecanismo de crecimiento de las películas de ZnO en dos diferentes formas: (a) la difusión de Zn^{2+} es más lenta que la formación de OH^- y (b) cuando estos dos procesos son del mismo orden [146].

2.5.2 Síntesis de nanoestructuras de TiO₂

Las nanoestructuras a base de TiO₂ han sido estudiados intensamente para aplicaciones potenciales en electrónica, optoelectrónica y bioquímica debido a su alto índice de refracción, estabilidad química y actividad fotocatalítica superior [132]. Una de las técnicas para preparar coloides de TiO₂ se encuentra la síntesis sol-gel en medio alcohólico a partir de un precursor de titanio, un agente hidrolizante como el agua y un agente estabilizador. Un precursor sería el isopropóxido de titanio (Figura 13a), un agente estabilizador la dietanolamina (Figura 13b) y el medio de reacción un solvente como el 2-propanol.

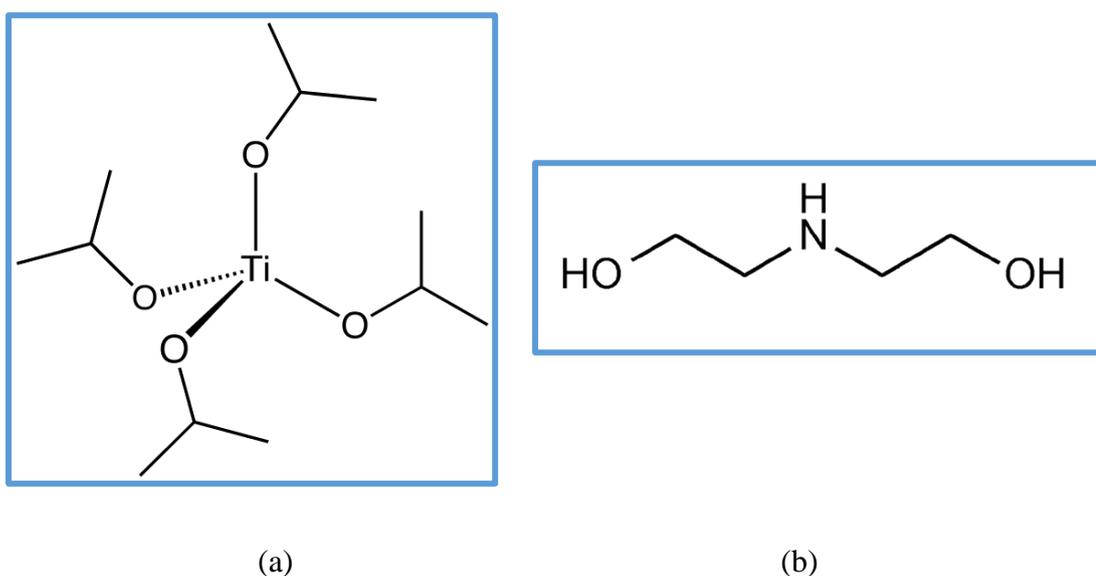


Figura 13. (a) Estructura del isopropóxido de titanio (TTIP) y de la (b) dietanolamina (DEAH₂).

En presencia de agua, los alcóxidos se hidrolizan y posteriormente se polimerizan (policondensación) hasta formar una red de óxido tridimensional. Estas reacciones se representan esquemáticamente a continuación:



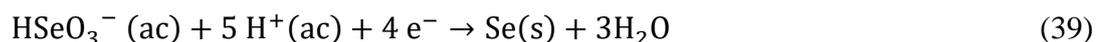
Los grupos alcoxi utilizados más frecuentemente en la síntesis del TiO₂ contienen desde 2 (etóxido) hasta 4 (butóxido) átomos de carbono y su reactividad durante la hidrólisis decrece si se incrementa la longitud de la cadena. Aun así, la hidrólisis en presencia de exceso de agua es rápida y exotérmica, y se completa en pocos segundos [147]. Para moderar esta alta reactividad, los alcóxidos son usualmente diluidos en alcohol, previo al mezclado

con el agua o se adicionan acomplejantes al sistema. Entre los aditivos orgánicos desagregantes y estabilizadores de los coloides de TiO_2 están la acetilacetona [148], dietanolamina [149], ácido poliacrílico [150], metilcelulosa [151], hidroxipropilcelulosa [152], poli (etilenglicol) [153], entre otros. Los aditivos desagregantes operan a través de diferentes mecanismos sobre la inhibición de la hidrólisis y la condensación que favorece el menor grado de agregación de las partículas.

2.5.3 Síntesis de nanoestructuras de Ag_2Se

Los TMDs han sido investigados para su uso en dispositivos fotovoltaicos, aisladores topológicos, baterías de iones de litio, transistores, electrocatalizadores, y lubricantes [154]. El Ag_2Se ha sido aplicado en sensores resistivos magnéticos, memorias no volátiles, detectores IR, fotoconductores, celdas fotovoltaicas, dispositivos de memoria de potencial electroquímico, dispositivos ópticos para regiones visibles, entre otros [155].

La preparación de películas de Ag_2Se por electrodeposición ha sido reportada por algunos autores. Sin embargo, esta es más difícil que la de otros seleniuros debido al mayor potencial redox de Ag^+/Ag [78]. Gobrecht y col. [156] reportaron por primera vez la electrodeposición de seleniuro de plata de H_2SeO_3 (pH ~ 2) sobre un cátodo de plata. Otros autores han electrodepositado películas delgadas de $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ a partir de electrolitos fuertemente ácidos que contenían SeO_2 y AgNO_3 sobre cátodos de Pt o Au [78]. Chen y col. [78], prepararon películas de Ag_2Se por electrodeposición en un baño acuoso que contenía SeO_2 , AgNO_3 y KSCN . Se variaron las composiciones de Ag:Se y el potencial de deposición. Previamente, realizaron electrodeposiciones de Se y Ag para estudiar las reacciones redox. La Figura 14a muestra un voltamperograma para el electrodo de vidrio ITO sumergido en una solución de SeO_2 2,5 mmol L^{-1} y KNO_3 0,1 mmol L^{-1} a pH 2,60. En la exploración catódica, la curva muestra una pequeña onda de reducción para HSeO_3^- a Se (39) a aproximadamente -0,5 V seguido de un aumento de la corriente catódica que se puede atribuir a una mayor reducción de Se a H_2Se (40). Los investigadores observaron una película de Se rojiza sobre el sustrato después de depositarse a un potencial de -0,5 V, la cual fue demostrada por XPS. Por debajo de -1,2 V frente a SCE, comienza el desprendimiento de hidrógeno. También puede ocurrir la reducción directa de seis electrones del HSeO_3^- a H_2Se . Los picos de oxidación de las ecuaciones (39) y (40) se pueden ver a potenciales de +0,42 y +0,95 V frente a SCE, respectivamente [78].



La Figura 14b presenta el voltamperograma cíclico de una solución que contiene AgNO_3 $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ complejoado con KSCN $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. La deposición de plata sobre el sustrato es evidente por la aparición de un pico catódico a $-0,32 \text{ V}$, que se elimina durante el barrido hacia atrás dando lugar a un pico anódico a $-0,05 \text{ V}$.

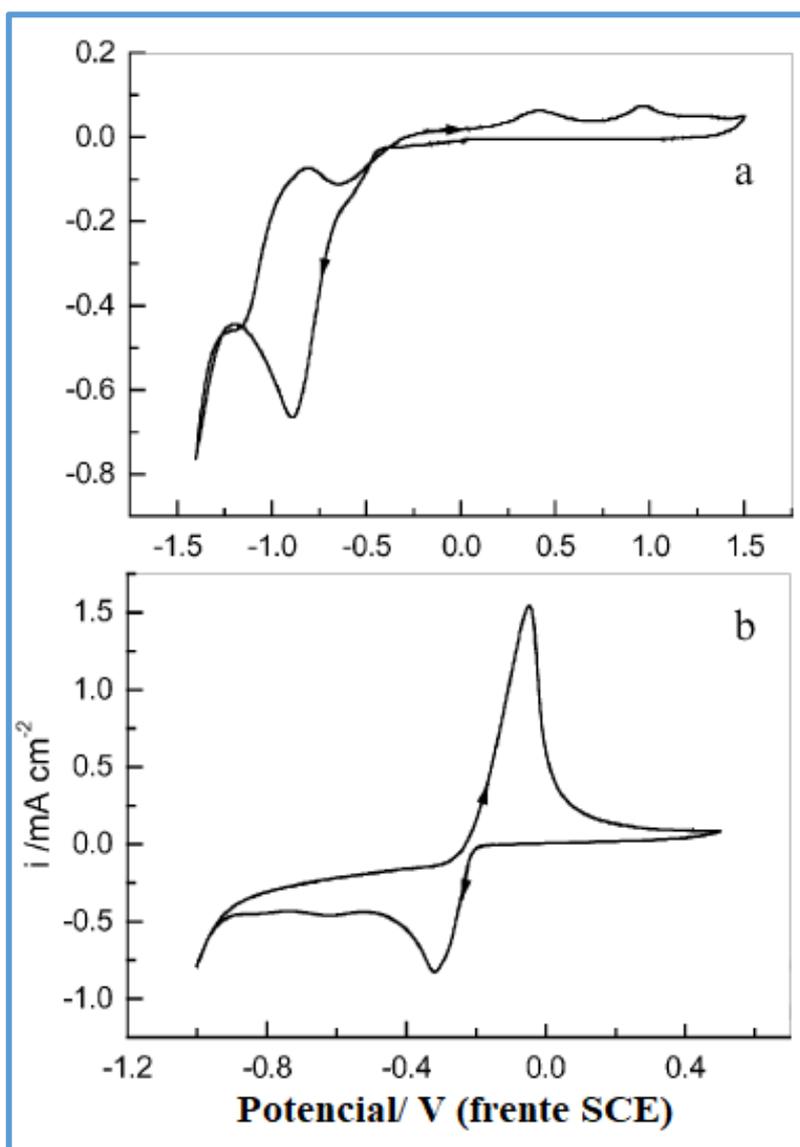


Figura 14. Voltamperograma cíclico para un electrodo ITO en una solución que contiene: (a) SeO_2 $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ y KNO_3 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 2,60; (b) AgNO_3 $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ complejoado con KSCN $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ [78].

Posteriormente, se depositaron películas delgadas de Ag₂Se a potenciales entre -0,60 y -0,75 V frente a SCE a partir de electrolitos que contenían concentraciones fijas de AgNO₃, KSCN y KNO₃ y varias concentraciones de selenio, de 2,0; 2,5 y 3,0 mmol L⁻¹. El tiempo de electrodeposición fue de 40 min. El análisis cuantitativo por EDS de película electrodepositada a -0,70 V frente a SCE en una solución con una relación de concentración de Ag(SCN)_n¹⁻ⁿ: SeO₂ de 5,0:2,5, muestra que la relación atómica de Ag: Se es 66,5:33,5, origina una composición casi estequiométrica. Según la Tabla 3, que muestra los radios atómicos Ag: Se variando concentraciones de ácido selenioso y potenciales entre -0,60 y -0,75 V; se comprueba que estos factores aparentemente afectan las composiciones de la película [78].

Tabla 3. Radios atómicas (Ag: Se) de las películas electrodepositadas bajo diferentes condiciones medidas por EDS [78].

Potencial/ V frente SCE	Composición del electrolito		
	[Ag(SCN) _n ¹⁻ⁿ]: [SeO ₂] (mmol L ⁻¹ : mmol L ⁻¹)		
	5,0:2,0	5,0:2,5	5,0:3,0
-0,60	3,2	2,6	2,5
-0,65	2,6	2,2	2,1
-0,70	2,4	2,0	2,2
-0,75	3,2	3,0	2,7

Zhang y col. [157] prepararon películas de TiO₂ modificadas con QDs-Ag₂Se, indicando que la transferencia de carga entre los QDs y TiO₂ está impulsada principalmente por la diferencia en el E_{BC} de los QDs y TiO₂. La Figura 15 muestra el diagrama de nivel de energía de películas compuestas de TiO₂ /Ag₂Se con diferentes tamaños de QDs de Ag₂Se. En este caso, el E_{BC} de TiO₂ se eligió como -0,5 eV frente a NHE. La BV de los QDs de Ag₂Se se tomó como -0,3 eV y la banda prohibida, se determinó entre 1,75 y 1,57 eV a partir de los espectros de UV-Vis. Aplicando esos valores de energía, las diferencias del E_{BC}, ΔE_c^{Ag₂Se/TiO₂} se pueden calcular a partir de:

$$\Delta E_c^{Ag_2Se/TiO_2} = E_c^{TiO_2} - E_c^{Ag_2Se} \quad (41)$$

donde ΔE_c^{Ag₂Se/TiO₂} representa la diferencia en la banda prohibida entre TiO₂ y Ag₂Se, E_c^{TiO₂} y E_c^{Ag₂Se} representan E_{BC} del TiO₂ y E_{BC} de los QDs del Ag₂Se.

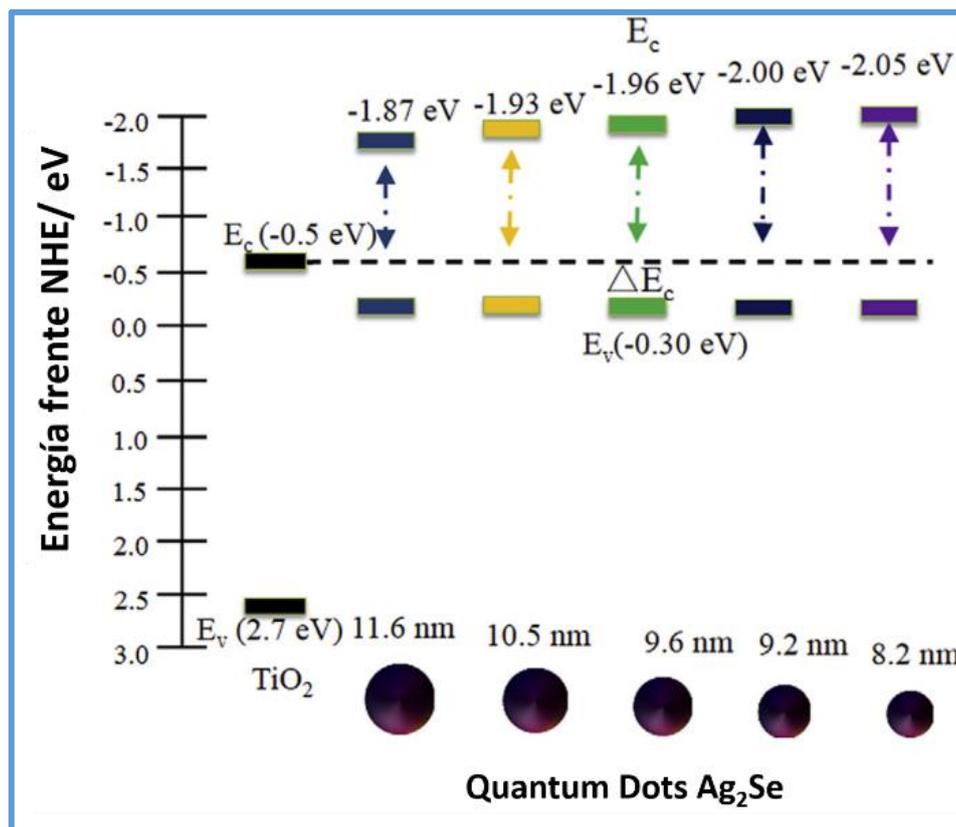


Figura 15. Diagrama de nivel de energía de películas de Ag₂Se/TiO₂ con diferentes tamaños de QDs de Ag₂Se [157].

Según los cálculos a partir del diagrama de la Figura 15, la $\Delta E_c^{Ag_2Se/TiO_2}$ varía entre 1,57 a 1,75 eV con la disminución del tamaño de partícula del Ag₂Se. La $\Delta E_c^{Ag_2Se/TiO_2}$ más grande significa que los electrones fotogenerados se pueden transferir más rápidamente de Ag₂Se a TiO₂.

2.6 Técnicas de caracterización de los materiales

Se han seleccionado las técnicas de caracterización, en función del grado de conocimiento requerido de las propiedades físicas y químicas de interés de los catalizadores preparados. En la Tabla 4 se han clasificado y resumido estas técnicas de caracterización.

Tabla 4. Clasificación de las técnicas de caracterización físico-química empleadas en el estudio de los catalizadores sintetizados.

Caracterización	Determinación	Técnica
Electroquímica	Potenciales redox de las reacciones anódicas y catódicas	Voltamperometría cíclica
Estructural	Fases cristalinas, tamaño de cristal, proporción de las fases detectadas, grado de cristalinidad, morfología cristalina y otros. Análisis estructural atómico	XRD Raman HRTEM
Elemental	Composición química cualitativa	EDX en modo STEM EELS HAADF-STEM
Morfológico	Morfología, estado de agregación Espesor de la película	FESEM Microscopía confocal
Superficial	Estados de oxidación	XPS
Electrónica	Transmitancia, determinación de banda prohibida.	UV-Vis sólidos
En suspensión en fase alcohólica	Tamaño de partícula hidrodinámico, polidispersidad	DLS

2.6.1 Caracterización electroquímica (Voltamperometría cíclica)

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica que se utiliza para estudiar las propiedades electroquímicas relacionadas con las superficies electroactivas. La VC proporciona información rápida sobre procesos termodinámicos redox, sobre la cinética de reacciones heterogéneas de transferencia de electrones y sobre reacciones químicas acopladas o procesos de adsorción. Una prueba voltamperométrica cíclica utiliza una disposición de tres electrodos, con el potencial relativo al ER escaneado en un electrodo de W, mientras que la corriente resultante que fluye a través de un CE (o auxiliar) se monitorea en una solución de analito no agitada. Por lo general, el potencial se escanea hacia atrás y hacia adelante linealmente con el tiempo entre dos valores extremos a una tasa constante del orden de unos pocos mV s^{-1} a unos pocos V s^{-1} , utilizando una forma de onda de potencial triangular. A medida que el potencial se desplaza hacia adelante y hacia atrás, una corriente fluye a través del electrodo que oxida o reduce el analito, y la corriente (I) entre el W y el CE se mide y se traza contra el potencial para obtener el voltamperograma cíclico del analito. Mediante un análisis cuidadoso del voltamperograma cíclico, también se encuentran los potenciales de oxidación y reducción del analito y los coeficientes de difusión de las especies que participan en la reacción electroquímica.

La Figura 16 muestra un voltamperograma cíclico típico para un proceso redox electroquímicamente reversible y controlado por difusión. Los parámetros importantes en VC son las corrientes de pico catódicas y anódicas ($i_{p,c}$ y $i_{p,a}$) y los potenciales pico correspondientes ($E_{p,c}$ y $E_{p,a}$). De acuerdo con la convención de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la corriente anódica es positiva y la corriente catódica es negativa. La expresión de la corriente máxima viene dada por la expresión de Randles Sevcik a 25 ° C, como:

$$I_p = (2,69 \times 10^5)^{3/2} ACD^{1/2}V^{1/2} \quad (42)$$

donde, i_p es la corriente máxima en A; n es el número de electrones involucrados en la reacción redox; A es el área del electrodo en cm^2 ; D es el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; C es la concentración global de las especies electroactivas en mol cm^{-3} ; y V es la velocidad de exploración en V s^{-1} . La posición de los picos en los ejes de potencial (E_p) está relacionada con el potencial de equilibrio del proceso redox. El potencial de equilibrio para un par reversible se encuentra entre E_{pa} y E_{pc} , como se indica en la ecuación (43):

$$E^0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2} \quad (43)$$

La diferencia entre los potenciales máximos para un par reversible, que puedan usarse para determinar el número de electrones transferidos, se da en la ecuación (44):

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059 nV \quad (44)$$

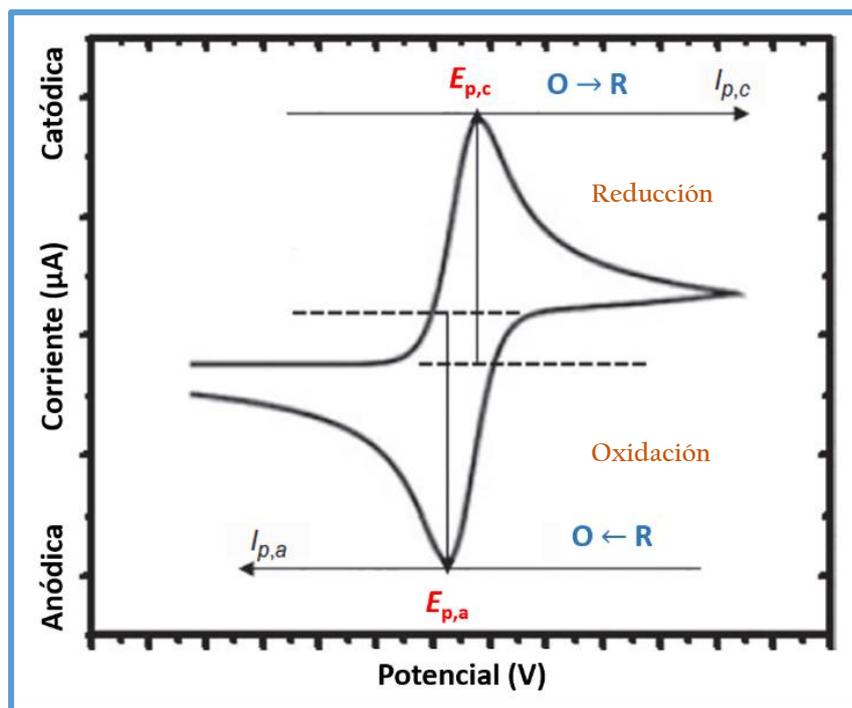


Figura 16. Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox electroquímicamente reversible y controlado por difusión [158].

2.6.2 Análisis estructural

2.6.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de una muestra mediante XRD proporciona información importante que es complementaria a varios métodos microscópicos y espectroscópicos, como la identificación de fases, la pureza de la muestra, el tamaño de los cristalitos y, en algunos casos, la morfología. [159].

La difracción de radiación electromagnética es el sustento básico de las técnicas de XRD, y la utilización de este fenómeno físico puede proporcionar información estructural fundamental para materiales sólidos. Los rayos X son un subconjunto del espectro electromagnético que tiene λ de 0,1 a 100 Å. Cuando los fotones de rayos X se propagan a través de una sustancia, pueden dispersarse o absorberse (ionización o efecto fotoeléctrico), pero es el análisis de los rayos X dispersos el que proporciona la información sobre la naturaleza de la red cristalográfica. La λ de dispersión del fotón de rayos X puede permanecer constante (coherente) o aumentar (incoherente), y son las interacciones coherentes las que dan como resultado la difracción. Para que se produzcan interacciones coherentes, el haz de rayos X interactuará con los electrones que rodean el núcleo, creando

una oscilación con la misma frecuencia que el componente del campo eléctrico de la onda electromagnética. Esto da como resultado, radiación emitida en todas las direcciones que tiene la misma λ que la onda entrante. Cuando los átomos están dispuestos en una matriz periódica, como una red cristalina, el haz de rayos X puede interactuar con una multitud de electrones, y las ondas dispersas coherentemente pueden interactuar de forma destructiva (cancelando la amplitud de la onda) o constructivamente (incrementando la magnitud de la onda). Esta interacción constructiva del haz de rayos X produce frentes de onda que están en fase, y este efecto de dispersión cooperativo se conoce como difracción [160].

Cuando un haz de rayos X penetra en un cristal, la difracción puede ocurrir como una "reflexión", por lo que el haz incidente se refleja hacia afuera del cristal desde estos planos paralelos. Sin embargo, para que el efecto de difracción sea de intensidad medible, las reflexiones de los planos individuales deben estar en fase entre sí para dar lugar a mejoras constructivas. Las condiciones necesarias para la difracción en fase o la "reflexión" por los planos atómicos paralelos se pueden expresar usando la ecuación de Bragg (45). W.L. Bragg, a quien generalmente se considera uno de los padres de la difracción, determinó que un valor entero de la λ está relacionado con la distancia entre los planos atómicos paralelos y el ángulo del haz difractado. Dentro de la red cristalina, se puede describir un conjunto de planos atómicos paralelos que están separados por una distancia (d) (Figura 17). Los rayos X que inciden en el primer plano se reflejan en el ángulo de incidencia, θ , y deben reforzarse mediante reflexiones en fase de los otros planos atómicos para que la difracción sea mensurable. En otras palabras, la trayectoria de la onda a lo largo del primer plano atómico (ABC) es más corta que para el segundo plano (DEF), y este valor debe ser un número entero de la longitud de onda ($n\lambda$) para que se satisfagan las condiciones de difracción. En la Figura 17, las líneas BG y BH se trazan perpendiculares a AB y BC, de modo que $AB = DG$ y $BC = HF$. Para satisfacer la condición en fase, $GE + EH = n\lambda$. La línea trazada entre B y E es perpendicular a los planos atómicos y es igual al espaciado interplanar (d). Esto crea dos triángulos rectángulos donde $d \sin\theta = GE$ y $d \sin\theta = EH$ [160]. Por tanto, la ecuación de Bragg establece:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (45)$$

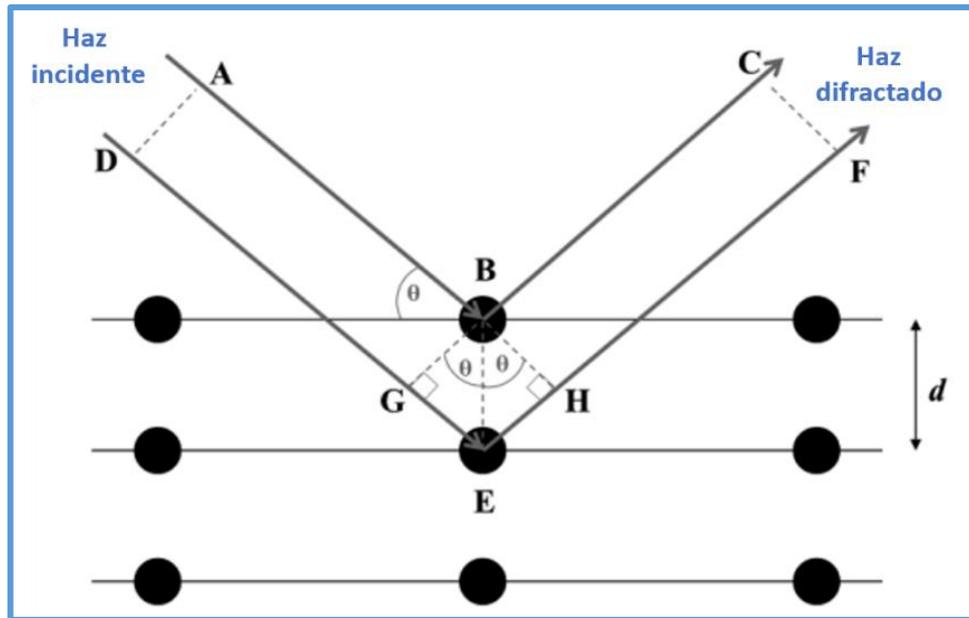


Figura 17. La difracción del haz de rayos X incidente por planos atómicos en un sólido cristalino puede resultar en señales mejoradas si todas las ondas están en fase [160].

2.6.2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica no destructiva que se utiliza para estudiar los modos de vibración, rotación y de baja frecuencia de un sistema basado en la dispersión inelástica de una luz monocromática. Una luz láser, generalmente en el rango visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano, se utiliza como haz incidente e interactúa con vibraciones moleculares, fonones u otras excitaciones [131]. La interacción entre el rayo láser, los electrones y enlaces de una molécula da como resultado una excitación de la molécula desde el estado fundamental a un estado de energía virtual. La relajación de la molécula va acompañada de la emisión de un fotón y un cambio en el estado rotacional o vibracional de la molécula. La diferencia de energía entre este nuevo estado y el estado original provoca un cambio en la frecuencia de los fotones emitidos. En la Figura 18 se muestra un esquema de los estados de energía vibracional involucrados en la dispersión Raman [131].

La dispersión Raman se considera inelástica debido a una transferencia de energía durante la interacción fotón-molécula. Cuando el fotón incidente con una frecuencia de ν_0 es absorbido por una molécula activa Raman en el estado vibratorio fundamental, parte de la energía del fotón con una frecuencia de ν_m se transfiere a la molécula y la luz dispersa se desplaza a la frecuencia más baja de $\nu_0 - \nu_m$. Este cambio en la frecuencia también se conoce

como cambio de Stokes. Si la energía del fotón es absorbida por una molécula que ya se encuentra en el estado excitado, el exceso de energía se libera de la molécula tras la relajación y la frecuencia resultante de la luz dispersa aumenta a $\nu_0 + \nu_m$, o la frecuencia anti-Stokes. El desplazamiento Raman se expresa típicamente en números de onda. La siguiente fórmula relaciona los números de onda del desplazamiento en el espectro con las longitudes de onda espectrales [131]:

$$\Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1}\right) \times 10^7 \quad (46)$$

donde $\Delta\omega$ es el desplazamiento Raman en cm^{-1} , y λ_0 y λ_1 son las longitudes de onda de excitación y espectro Raman en nm, respectivamente. Dado que la información vibracional obtenida, es específica de los enlaces químicos y la simetría de las moléculas, esta puede ser útil para identificar la composición química del material.

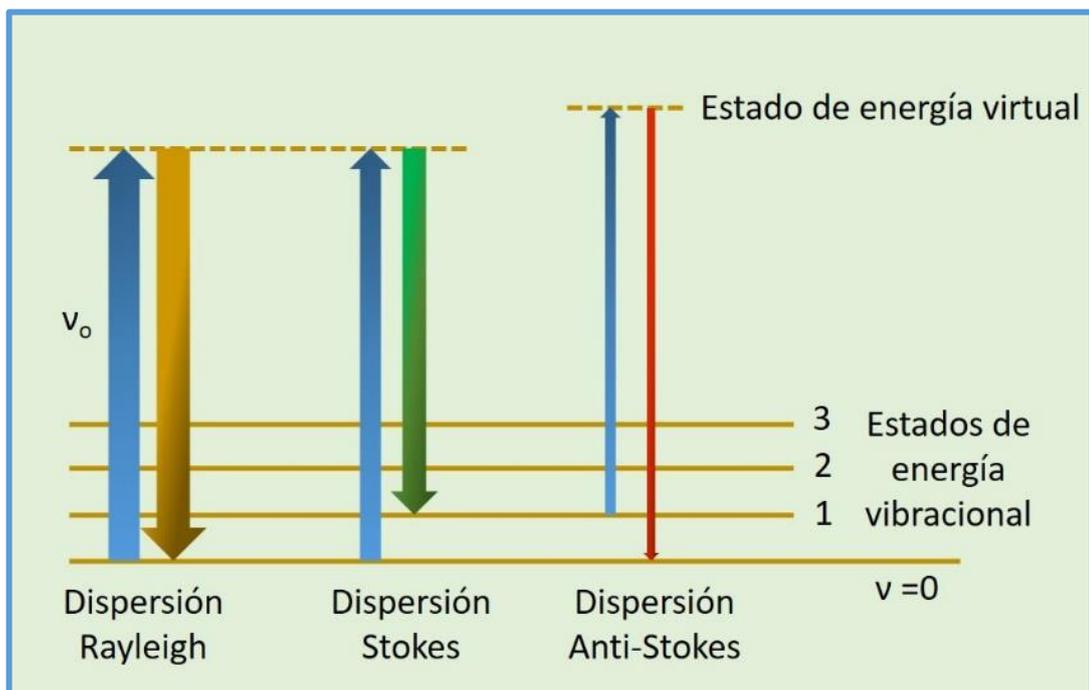


Figura 18. Esquema de los estados de energía vibracional involucrados en la dispersión Raman. El grosor de las flechas es una indicación aproximada de la intensidad de la señal [131].

2.6.2.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La TEM proporciona información química sobre los nanomateriales y las imágenes de estas, tienen una resolución espacial igual al nivel de las dimensiones atómicas. El haz de

electrones a través del cual se transmite la luz incidente a través de una muestra de lámina delgada se transforma en electrones dispersos de forma elástica o inelástica cuando el haz de electrones interactúa con la muestra (Figura 19). La relación de distancia entre la lente del objetivo, la muestra y el plano de la imagen se considera aumentada por la lente. Tanto TEM como SEM muestran el tamaño, grado de agregación y dispersión, así como la heterogeneidad del no material. En comparación con SEM, TEM tiene más ventajas a la hora de proporcionar resolución espacial y de buena calidad [161].

La TEM proporciona el tamaño de partícula preciso de las imágenes de campo brillante, así como las imágenes de campo oscuro, y proporciona detalles sobre las nanopartículas, ya que utiliza electrones energéticos para proporcionar información sobre la información morfológica, composicional y cristalográfica. Las técnicas de imagen, espectroscopía y difracción son las tres técnicas principales que se observan en la TEM [161].

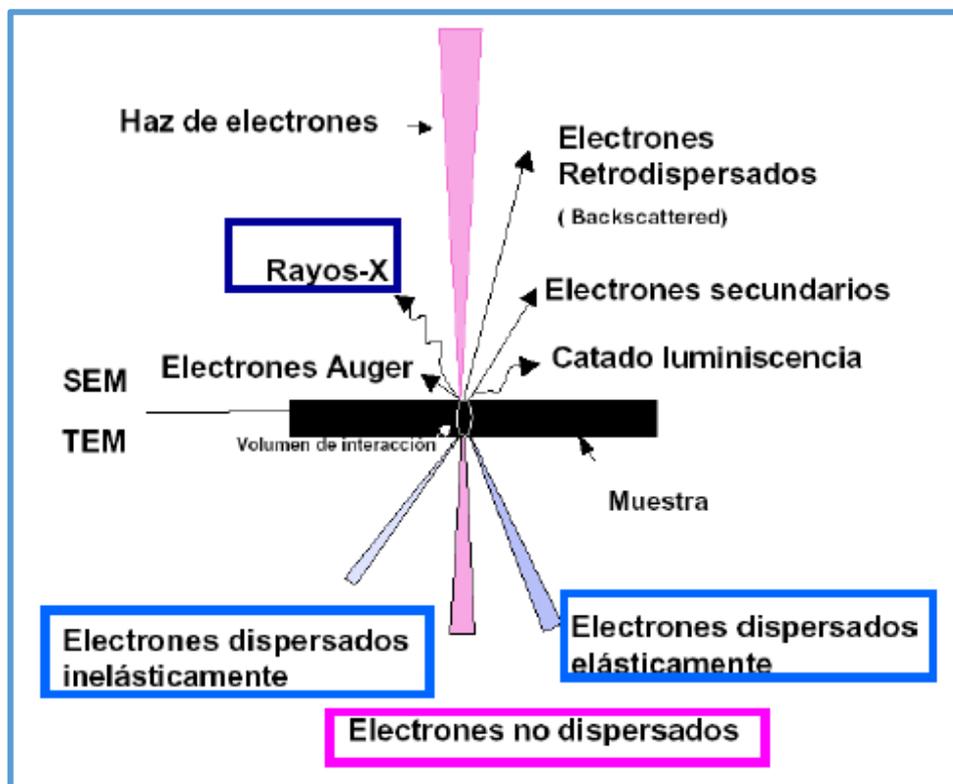


Figura 19. Tipos de señales en TEM: Electrones dispersados elásticamente, electrones dispersados inelásticamente, electrones no dispersados, STEM más espectrometría de rayos X [162].

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utiliza una muestra delgada iluminada por un haz de electrones altamente colimado a energías de entre 30 keV y 1 MeV. Una serie de lentes de electrones magnéticos generan imágenes del campo de ondas de electrones en la cara de salida de la muestra en un detector con gran aumento [161]. Como se muestra esquemáticamente en la Figura 20 (desde una perspectiva óptica de rayos simplificada y desde una perspectiva óptica de ondas), la formación de una imagen HRTEM implica tres pasos:

1. Dispersión de electrones en la muestra
2. Formación de un patrón de difracción en el plano focal posterior de la lente del objetivo.
3. Formación de una imagen en el plano de la imagen (la muestra, el foco posterior y los planos de la imagen están relacionados matemáticamente mediante operaciones de transformada de Fourier).

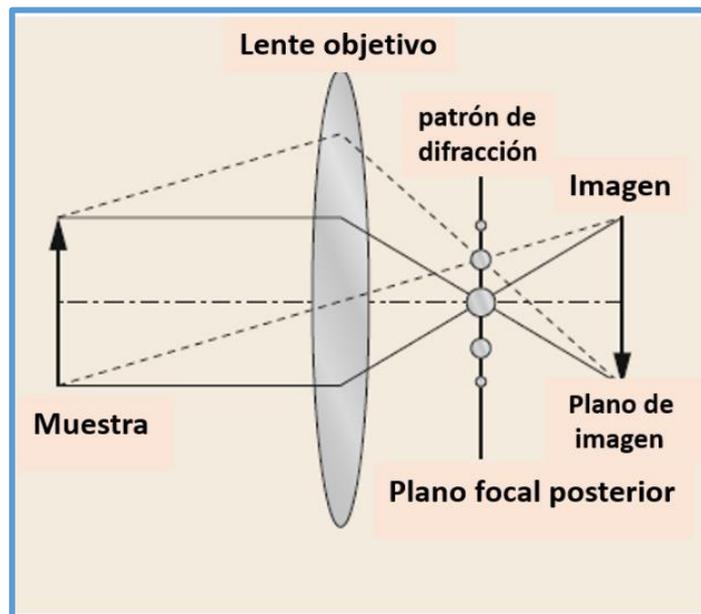


Figura 20. Diagrama esquemático de rayos ópticos que muestra los principios del proceso de formación de imágenes en HRTEM e indica las relaciones recíprocas entre la muestra, la difracción y los planos de imagen [161].

2.6.3 Análisis elemental

2.6.3.1 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) en modo STEM

El principio de la microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) se explica a partir de que la óptica electrónica enfoca un haz de electrones para formar una pequeña sonda luminosa que se escanea por tramas a través de una muestra. La muestra se

adelgaza de manera que la gran mayoría de los electrones se transmiten y los electrones dispersos se detectan. La intensidad en función de la posición de la sonda forma una imagen [161].

El STEM se parece mucho al microscopio electrónico de barrido (SEM): se forma una sonda enfocada en una muestra y se explora mientras que las señales se detectan en función de la posición de la sonda. Algunos métodos exclusivos de STEM son las imágenes de campo claro (BF), las imágenes de campo oscuro anular (ADF) y la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), debido a que implican la detección del electrón de transmisión rápida a través de una muestra delgada (Figura 21) [161].

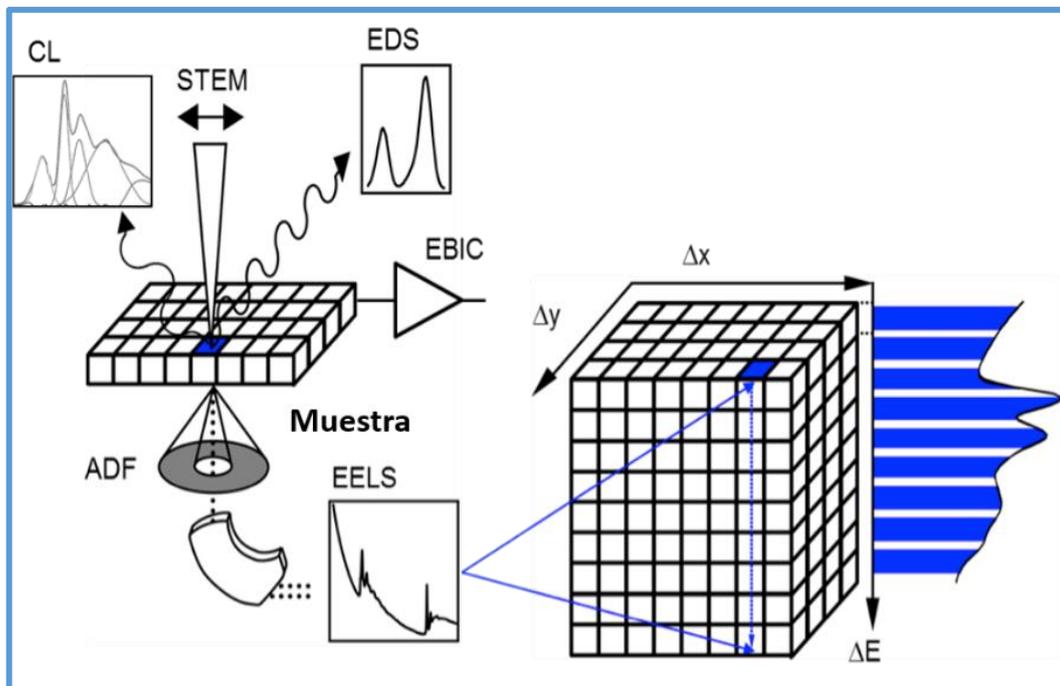


Figura 21. Representación esquemática del proceso de adquisición de STEM. El cubo de datos se archiva píxel a píxel, pero el espectro se adquiere en paralelo [163].

En el análisis de RX se detectan y analizan los RX característicos que se producen al impactar el haz electrónico con la muestra, para así identificar la composición elemental de una muestra. En EDX, cuando un electrón del núcleo de la muestra es excitado por el electrón que atraviesa la muestra, el sistema excitado se descompone y esta desintegración libera energía en forma de un fotón de rayos X o un electrón Auger. La energía de la partícula liberada será característica de los niveles de energía de los electrones centrales en el sistema y permite realizar un análisis de composición. El análisis de los fotones de rayos X emitidos

se conoce como análisis de rayos X de energía dispersiva (EDX) o, a veces, espectroscopía de energía dispersiva (EDS) o EDS de rayos X (XEDS). La diferencia clave entre realizar un análisis EDX en STEM y en SEM es la mejora en la resolución espacial. El aumento del voltaje de aceleración y la muestra más delgada que se usa en STEM conduce a un volumen de interacción que es 108 veces más pequeño que para un SEM.

2.6.3.2 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)

La EELS implica dispersar en energía los electrones transmitidos a través de la muestra y formar un espectro del número de electrones dispersos inelásticamente por una pérdida de energía dada frente a la pérdida de energía en sí (Figura 22). Normalmente, los eventos de dispersión inelástica con pérdidas de energía de hasta alrededor de 2 keV son lo suficientemente intensos como para ser útiles experimentalmente.

La eficiencia de recolección de EELS puede alcanzar el 50%, en comparación con alrededor del 1% para EDX porque los rayos X se emiten de forma isotrópica. La EELS también es más sensible para el análisis de elementos ligeros ($Z < 11$) y para muchos metales de transición y elementos de tierras raras que muestran características espectrales fuertes en EELS. La resolución de energía en EELS suele ser mejor que 1 eV, en comparación con 100-150 eV para EDX. El rango espectral de EDX, sin embargo, es más alto con excitaciones de hasta 20 keV detectables, en comparación con alrededor de 2 keV para EELS. Por tanto, es posible la detección de una gama mucho más amplia de elementos.

2.6.3.3 Microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM)

La HAADF-STEM es un método STEM que recibe electrones dispersos inelásticamente o de dispersión térmica difusa (TDS) en ángulos altos utilizando un detector de campo oscuro anular (ADF). Una imagen STEM se adquiere mostrando las intensidades integradas de los electrones en sincronismo con la posición de la sonda incidente. Aquí, los átomos pesados se observan más brillantes, pero los átomos ligeros son difíciles de observar. La imagen HAADF (Figura 22) se interpreta fácilmente debido principalmente a dos razones [164]:

1) No surge ninguna dispersión múltiple porque la sección transversal de dispersión de TDS en ángulos altos utilizada para la formación de imágenes es pequeña.

2) El efecto de interferencia de los electrones no se produce en la formación de imágenes (imagen sin interferencias).

La resolución de la imagen HAADF está casi determinada por el diámetro de la sonda incidente en la muestra. Un instrumento STEM de alto rendimiento proporciona una resolución mejor que 0,05 nm. Un uso combinado con EELS, que utiliza electrones transmitidos a través del orificio central del detector ADF, permite el análisis de elementos columna por columna [164].

La HAADF-STEM es una técnica de imagen que ofrece algunas ventajas sobre la TEM convencional, principalmente debido al hecho de que se impone una incoherencia transversal debido a la gran variedad de ángulos detectados. El uso de imágenes HAADF-STEM puede ser útil para realizar mediciones cuantitativas estructurales y de composición [165].

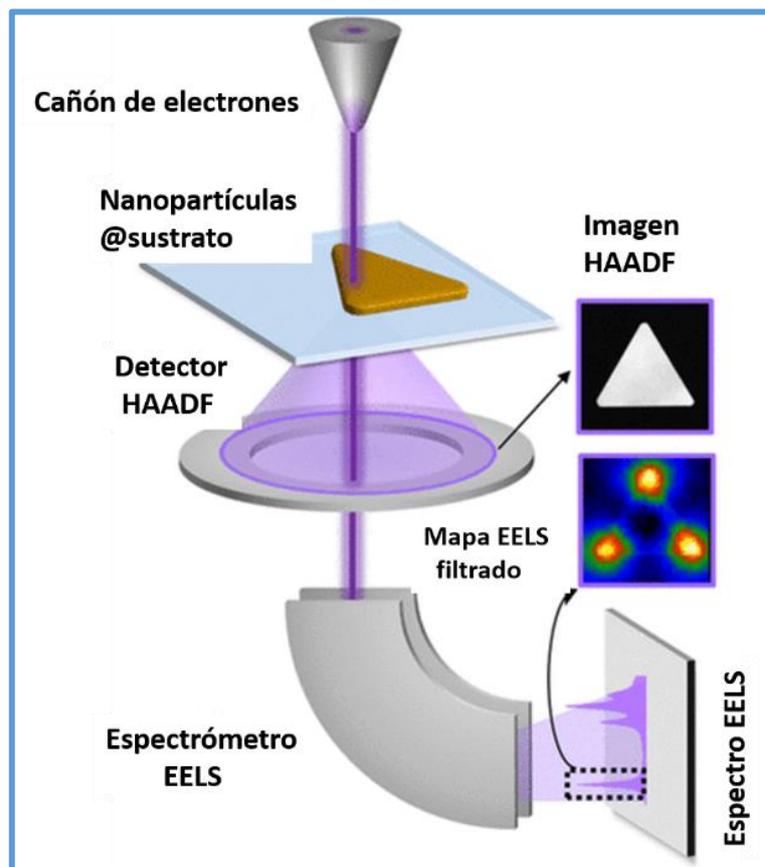


Figura 22. Esquema de la adquisición del espectro EELS y la imagen HAADF en un STEM [166].

2.6.4 Análisis morfológico

2.6.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica SEM es una técnica no destructiva que permite el análisis de la morfología de microestructuras a alta resolución a través de una imagen [167]. La SEM puede estar equipado con sistemas que permiten detectar las señales de: electrones retrodispersados (ER), electrones secundarios (ES) y RX.

Los electrones secundarios (ES) se producen cuando un electrón del haz impacta con un electrón de la muestra expulsándolo de la capa. Son electrones poco energéticos (<50 eV) y aportan información de la capa superior (10 nm). Las imágenes a partir de ES proporcionan información de la topografía superficial. La emisión de RX está vinculada a la vacante electrónica que deja el ES. Un electrón de otra capa ocupa la vacante produciéndose una pérdida de energía en forma de RX [168].

El esquema general de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Figura 23. Las dos partes principales en este tipo de microscopio son la columna del microscopio y la consola electrónica. La columna del microscopio consta del cañón de electrones (con los componentes cátodo, cilindro Wehnelt, ánodo), una o dos lentes de condensador, dos pares de bobinas de deflexión del haz (bobinas de exploración para la deflexión x, y), la lente del objetivo y algunas aberturas. En la cámara de muestras en el extremo inferior de la columna del microscopio se encuentran la platina de muestras y los detectores de las diferentes señales generadas por la interacción electrón-muestra. La columna del microscopio y la cámara de muestras se evacúan mediante una combinación de bombas de vacío previo y de alto vacío (normalmente bombas turbomoleculares). La presión en la cámara de la muestra asciende típicamente a unos 10⁻⁴ Pa, lo que permite que los electrones del haz viajen desde el cátodo a la muestra con poca interacción con las moléculas de gas residual [161].

El SEM funciona a partir de que los electrones del haz son emitidos desde el cátodo y acelerados por un voltaje de 0,5-30 kV entre el cátodo y el ánodo formando una sección transversal (cruce) de haz más pequeña. Aun así, este tamaño de punto es demasiado grande para producir una imagen nítida. Por lo tanto, el cruce se demagnifica por el sistema de lentes y se enfoca en la superficie de la muestra [161].

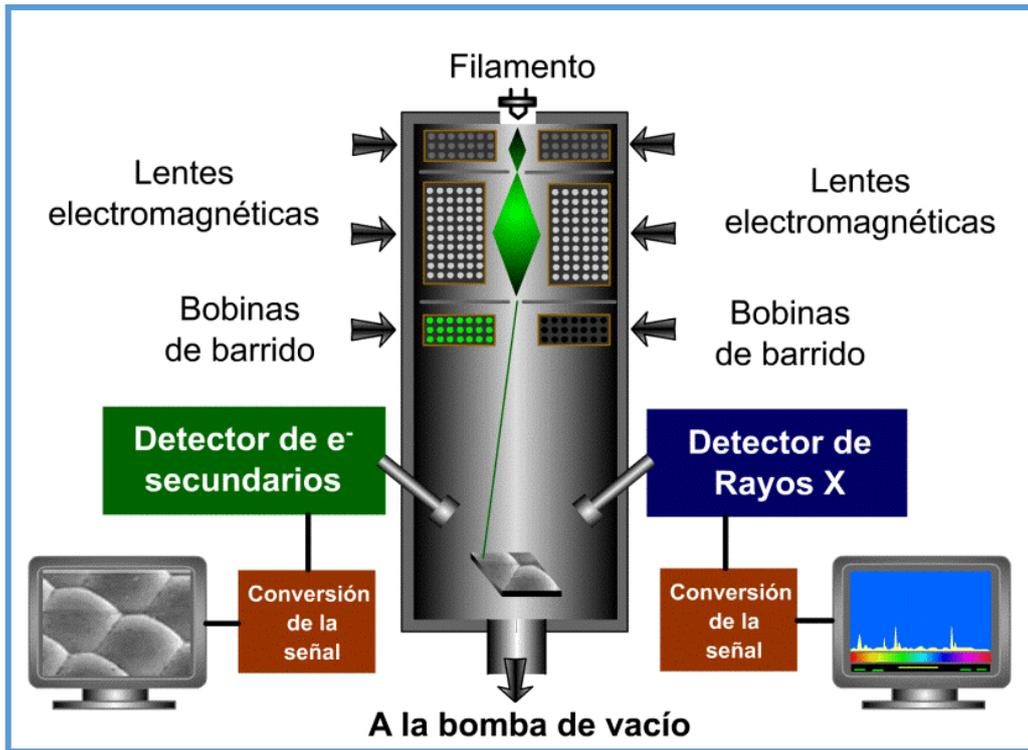


Figura 23. Esquema general de un SEM, indicando el detector de electrones secundarios y de Rayos X [169].

Se logró una mejora significativa en la instrumentación SEM con el desarrollo del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), que estuvo disponible comercialmente en la década de 1980. En el FESEM, en lugar de un cañón termoiónico, se utiliza un cañón de emisión de campo (FEG) para la generación de haz de electrones, que permite la formación de una sonda de electrones con un diámetro de aproximadamente 0,5 nm. Junto con mejoras adicionales en óptica electrónica y detectores de electrones por un lado y en la preparación de muestras por otro lado, las imágenes de alta resolución de FESEM se hicieron factibles [161].

2.6.4.2 Microscopía confocal (Determinación del espesor)

La microscopía confocal se utiliza para mediciones tridimensionales sin contacto de superficies de alta precisión. La poca profundidad de campo y la apertura se utilizan para medir superficies en tres dimensiones. A diferencia del método del perfil de contacto, se mide una superficie completa, lo que permite análisis significativamente más precisos [170]. Para superficies muy pulidas también existe la posibilidad de medición interferométrica mediante la cual se puede lograr una resolución vertical de menos de 0,1 nanómetros. [170].

En la microscopía confocal (Figura 24), la trayectoria óptica está diseñada para colocar delante del detector de imagen (tubo o cámara fotomultiplicador) una apertura (abertura) en un punto donde la imagen se enfoca junto con el plano focal de la imagen. Al colocar correctamente esta apertura en la misma posición focal que la imagen recopilada y ajustando el tamaño de la apertura para que coincida con la apertura numérica de la lente del objetivo que está recolectando la imagen, es posible filtrar la luz fuera del plano focal del lente objetivo. El término confocal deriva de la coincidencia de estos dos planos focales (punto de enfoque de la lente del objetivo y punto de enfoque donde se coloca la apertura). El resultado es la eliminación de la luz desenfocada, lo que proporciona una imagen nítida con la máxima resolución posible para el objetivo que se utiliza.

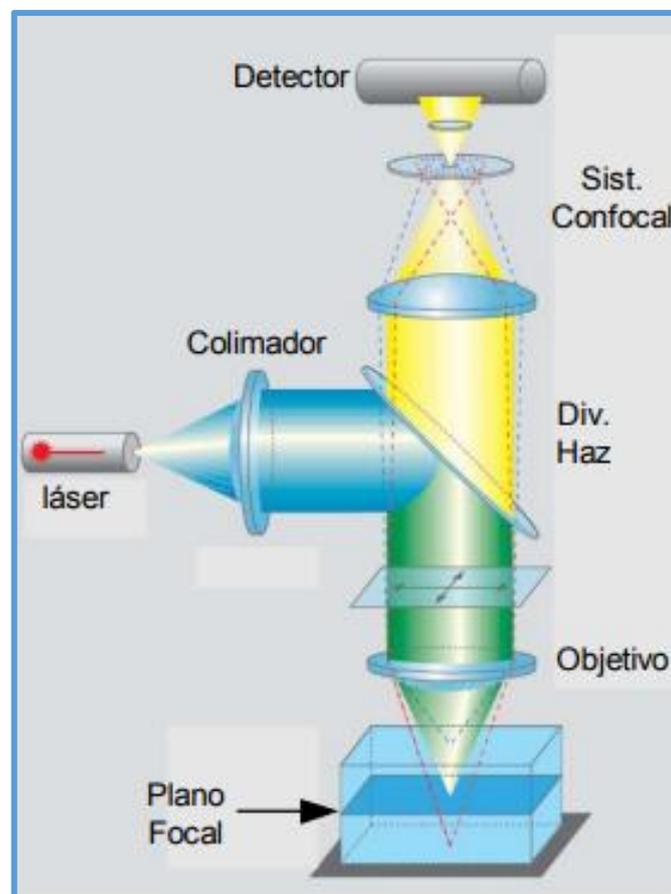


Figura 24. Principio de microscopía confocal [171].

En los análisis de interferometría (Figura 25), el equipo usado en la tesis, utiliza los objetivos de interferometría (5x, 10x, 20x y 50x) para proporcionar beneficios adicionales, debido a un sistema único de inclinación de la punta (inclinación en ángulo recto con el eje óptico) que está integrado en cada objetivo, mejorando drásticamente el tiempo y la facilidad

de alineación entre la superficie de la muestra y el eje óptico para obtener franjas de interferencia con el mejor contraste. Además cada objetivo está equipado con un dial con cuatro posiciones diferentes para cambiar la cantidad de luz que llega a la muestra. Por tanto, es posible analizar muestras con todo tipo de reflectividad, aumentando la flexibilidad de todo el sistema.

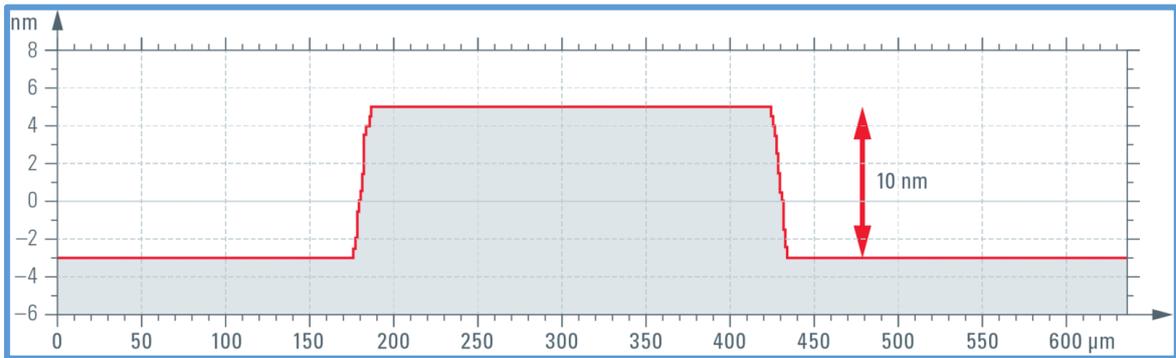


Figura 25. Estándar de altura de escalón de 10 nm medido con tecnología de interferometría de paso de fase (PSI) [172].

2.6.5 Análisis superficial

2.6.5.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica XPS, también conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA), se utiliza para determinar la composición atómica cuantitativa y química. Es una técnica de análisis de superficie con un volumen de muestreo que se extiende desde la superficie hasta una profundidad de aproximadamente 50–70 Å [173].

XPS es una técnica de análisis elemental que es única al proporcionar información sobre el estado químico de los elementos detectados. El proceso funciona irradiando una muestra con rayos X monocromáticos, dando como resultado la emisión de fotoelectrones cuyas energías son características de los elementos dentro del volumen de muestreo [173]. Se pueden detectar todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio, y el XPS se ha utilizado para estudiar la superficie de casi todos los materiales, desde plásticos hasta textiles, suelo y semiconductores [174].

En XPS, la muestra se irradia con rayos X suaves (energías menores que ~6 keV) y se analiza la energía cinética de los electrones emitidos (Figura 26a). El fotoelectrón emitido es el resultado de la transferencia completa de la energía de rayos X a un electrón de nivel central. Cualquier electrón con una energía de enlace menor que la energía de la fuente de

rayos X debe emitirse desde la muestra y observarse con la técnica XPS. La energía de enlace de un electrón es una propiedad del material y es independiente de la fuente de rayos X utilizada para expulsarlo [174].

La pérdida del electrón del núcleo XPS da como resultado un "agujero" en el núcleo. Este estado ionizado excitado se relajará llenando el agujero con un electrón de un orbital de valencia. Este proceso de relajación libera energía en uno de los dos procesos en competencia: la fluorescencia de rayos X o la emisión de un electrón Auger. La fluorescencia de rayos X (Figura 26b) no se detecta en el espectro de electrones y no se considera aquí. Los electrones Auger generados por el proceso descrito en la Figura 26c son detectados y se utilizan a menudo en XPS para análisis cualitativo [174]. La notación de los picos de Auger se basa tradicionalmente en la nomenclatura K, L y M para los orbitales atómicos. Por ejemplo, el pico Auger de oxígeno se denota por KLL, lo que indica que el primer electrón expulsado proviene de un orbital K, el electrón que llenó el agujero del núcleo proviene de un orbital L y el electrón de Auger final expulsado también proviene de un L orbital. En ocasiones, se utilizan subíndices para diferenciar entre orbitales L, M y N específicos, como se muestra en la Figura 26c [174].

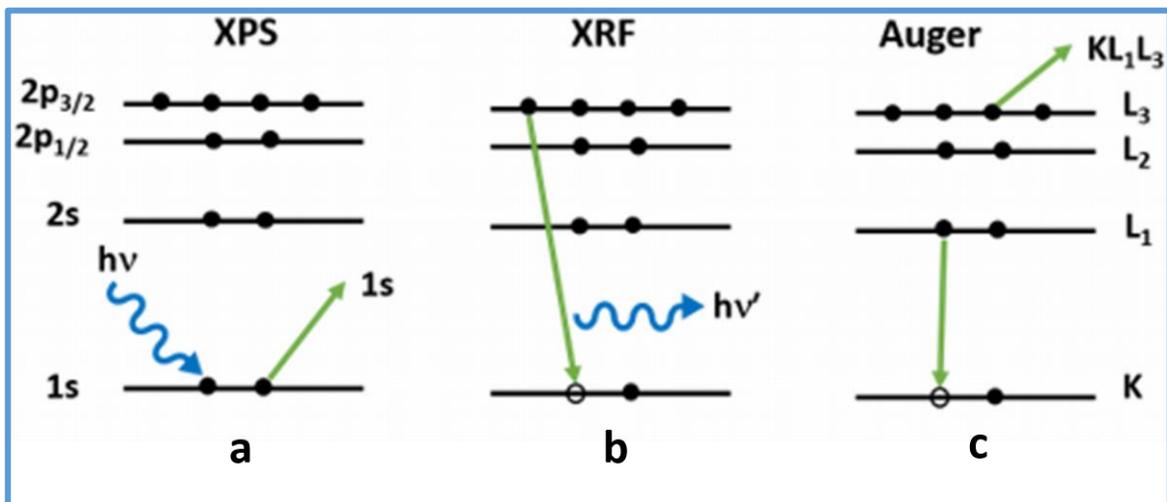


Figura 26. Los procesos que resultan del bombardeo de rayos X de una superficie incluyen (a) emisión de un fotoelectrón, (b) fluorescencia de rayos X y (c) emisión de un electrón Auger [174].

Una ventaja importante de XPS sobre otras técnicas es la capacidad de determinar el entorno químico de los átomos presentes en una muestra. Este entorno químico, incluidos factores como los vecinos más cercanos y el estado de oxidación del elemento, afecta la

energía de enlace de los picos de fotoelectrones (y los picos de Auger).

La técnica XPS es una técnica sensible a la superficie y se puede examinar los procesos físicos que afectan el viaje de los electrones en sólidos. Los rayos X que irradian la muestra pueden penetrar profundamente (unos pocos μm) en la muestra. Los electrones generados a esta profundidad en la muestra encontrarán muchas colisiones inelásticas (colisiones que implican la pérdida de energía) y eventualmente perderían toda su energía antes de escapar de la muestra. En la Figura 27a, los electrones etiquetados con "C" representan estos electrones generados.

Los electrones generados más cerca de la superficie pueden tener solo una o dos colisiones inelásticas antes de escapar de la muestra y llegar al detector. Estos electrones salen de la muestra con menos energía cinética de la esperada, porque han perdido una cantidad aleatoria de energía en su camino hacia el detector. Estos electrones están etiquetados como "B" en la Figura 27a y contribuyen al paso vertical en la señal de fondo que acompaña a cualquier fotoelectrón grande o pico de electrones Auger como se muestra en la Figura 27b. La contribución de fondo de los picos de C 1s está sombreada en naranja, y los picos de O 1s y O Auger hacen contribuciones de fondo similares. Solo los electrones que escapan de la superficie sin colisiones inelásticas contribuirán a los picos de fotoelectrones característicos que usamos en el análisis XPS. Estos están etiquetados como "A" en las Figura 27a y b. La sensibilidad superficial de XPS está determinada por la profundidad con la que se puede generar un electrón y aún escapar sin dispersión inelástica.

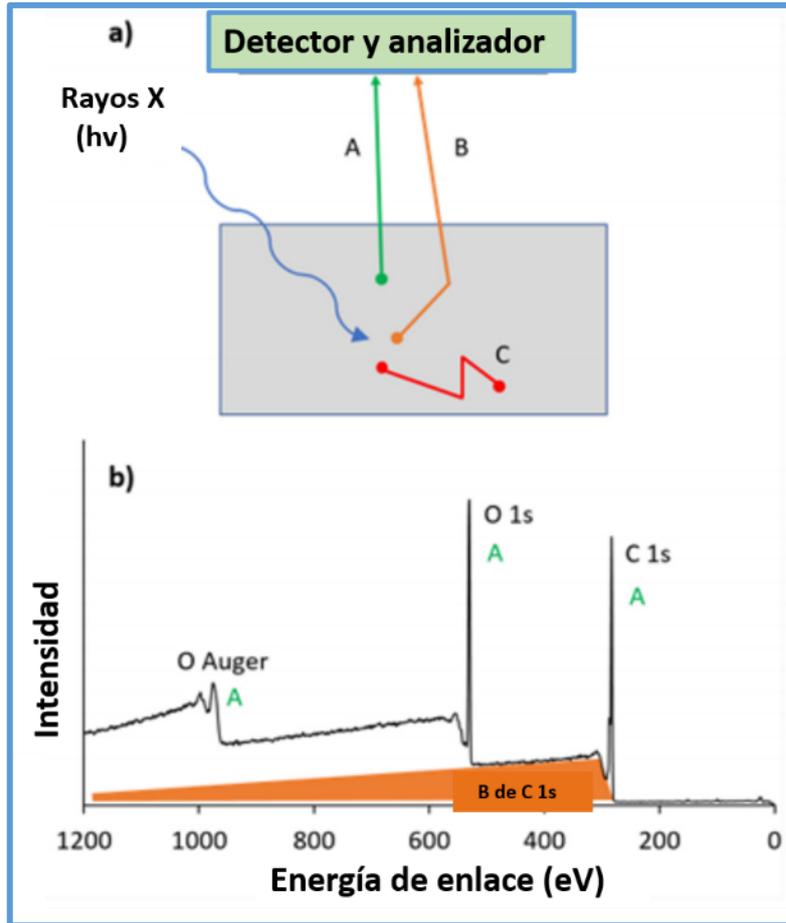


Figura 27. (a) Interacción de los electrones emitidos con la muestra, dependiendo de la profundidad a la que se generan. (b) Espectro XPS para PET con fotoelectrones y picos Auger etiquetados [174].

2.6.6 Propiedades electrónicas

2.6.6.1 Determinación del ancho de banda prohibida (E_{gap})

El estudio de la absorción óptica de películas delgadas es una de los métodos más beneficiosos para comprender mejor la estructura electrónica de un material y evaluar el diagrama de bandas de energía. En 1972, Tauc estableció una relación matemática entre la cola de absorción y la banda prohibida de un material, escrito en base al coeficiente de absorción [131]:

$$\alpha_{directo} = \frac{C}{hv} (hv - E_{gap})^{1/2}, \text{ banda prohibida directa} \quad (47)$$

$$\alpha_{indirecto} = \frac{C}{hv} (hv - E_{gap})^2, \text{ banda prohibida indirecta} \quad (48)$$

donde, C es una constante, hv es la energía del fotón y E_{gap} es la energía de banda prohibida. La constante C es diferente en las dos ecuaciones.

La banda prohibida directa se refiere a la excitación en la que la energía de impulso de los electrones no se ve afectada por la excitación de la BV a la BC, mientras que en el caso de banda prohibida indirecta, algunas partes de la energía del fonón se consumen para cambiar la energía de impulso de los electrones. La ley de Tauc se usa ampliamente para calcular la banda prohibida de los materiales. Un ejemplo de un espectro de absorbancia UV/Vis de NPs-ZnO recubiertas sobre FTO (indicado como A y definido por $0,434 ad$, donde d es el espesor de la muestra) [131].

La Figura 28 muestra dos regiones distintas: (i) un borde de absorción agudo debido a la transición entre bandas en el rango de energía del fotón incidente $h\nu$ entre 3,15-3,25 eV y (ii) una cola de absorción a energías de fotón bajas en el rango 2,20-2,32 eV que representan los estados localizados que se encuentran en la banda prohibida. La gráfica de Tauc de $(Ah\nu)^2$ frente a la energía incidente $h\nu$ es lineal, lo que indica que la transición es directa para la muestra. La intersección en la ordenada extrapolada a $(Ah\nu)^2 = 0$ produjo valores de 3,15 eV para la banda prohibida óptica directo de las películas [131].

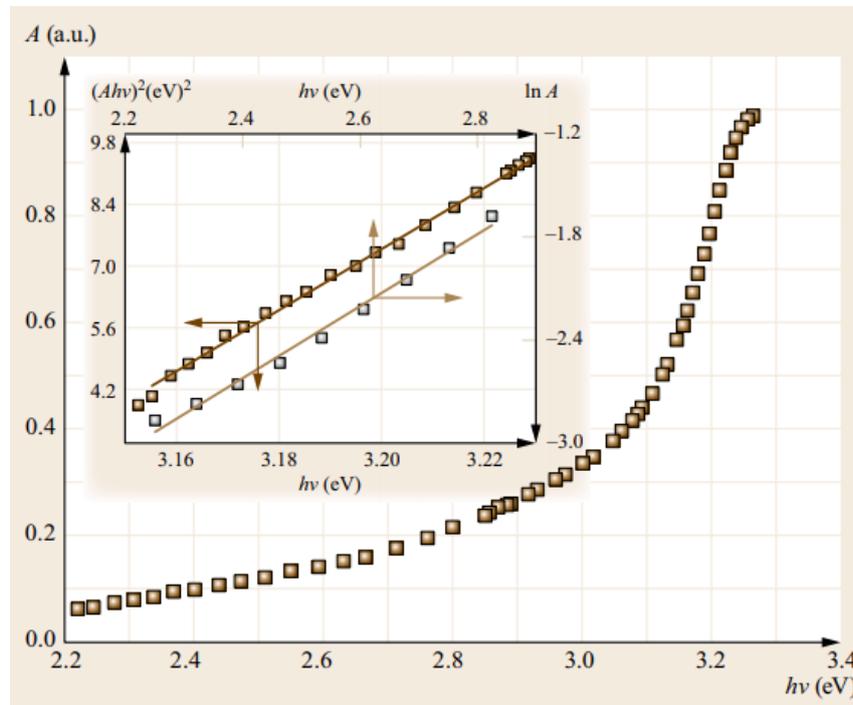


Figura 28. Espectros de transmisión UV-visible de películas de ZnO. El gráfico de Tauc se incluye en el recuadro. A es la absorbancia medida y se representa a lo largo del eje y en unidades arbitrarias [131].

2.6.7 Análisis de tamaño hidrodinámico de partícula en muestras en suspensión

2.6.7.1 Dispersión de luz dinámica (DLS)

La técnica DLS es usada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión. La luz láser al alcanzar las numerosas partículas que hay en una suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles. Si se separa una dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una determinada intensidad de luz dispersada [175]. En la Figura 29 se presenta un esquema del fundamento de dispersión de luz dinámica.

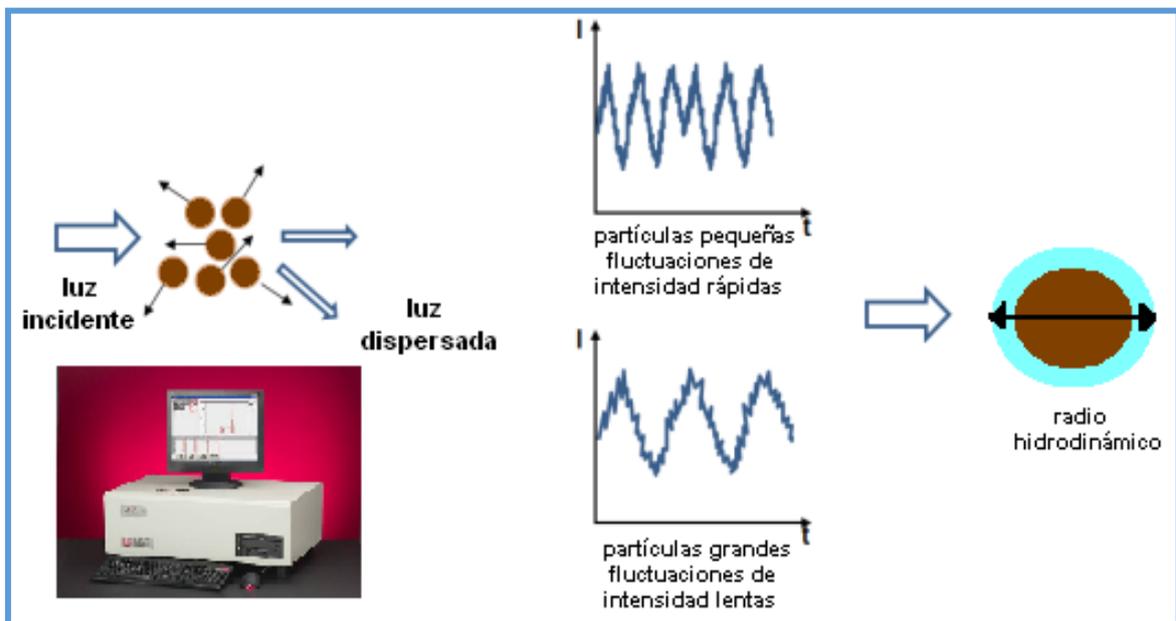


Figura 29. Fundamento del análisis mediante DLS [176].

El movimiento browniano de pequeñas partículas en un líquido genera fluctuaciones provocando cambios en la intensidad de la luz dispersada. La señal fluctuante se procesa mediante la formación de la función de autocorrelación, $C(t)$, siendo t el tiempo de retardo. Cuando t aumenta la correlación se pierde, y la función se acerca al término constante B . Para tiempos cortos la correlación es alta. Entre estos dos límites, la función decae exponencialmente y está dada por [175]:

$$C(t) = A e^{-2\Gamma t} + B \quad (49)$$

donde A es una constante óptica determinada por el diseño del instrumento, y Γ está relacionada con la relajación de las fluctuaciones dada por:

$$\Gamma = D q^2 \quad [\text{rad seg}^{-1}] \quad (50)$$

El valor de q se calcula a partir del ángulo de dispersión θ , la λ del láser λ_0 , y el índice de refracción n de la suspensión líquida. La ecuación que relaciona estas cantidades es:

$$q = \frac{2\pi n}{\lambda_0} 2 \text{ Sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (51)$$

El coeficiente de difusión de traslación, D , es una cantidad medida por espectroscopía de correlación de fotones (PCS). Es una propiedad inherentemente de partículas. El tamaño de las partículas está relacionado con D para las formas más comunes como una esfera, elipsoide, cilindro y espiral aleatoria. De estos, el supuesto esférico es más útil en el mayor número de casos. Para una esfera:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi \eta(t)d} \quad [\text{cm}^2 \text{ seg}^{-1}] \quad (52)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann ($1,38054 \times 10^{-16}$ ergs / deg), T es la temperatura en °K, $\eta(t)$ (en centipoises) es la viscosidad del líquido en el que la partícula está en movimiento, y d es el diámetro de partícula. Esta ecuación supone que las partículas se mueven independientemente uno de otro [175]. Por tanto, se puede determinar el tamaño de partícula a partir de los cálculos previos de la función de medición Γ (ecuación 50), la constante de difusión D (ecuación 52) y los datos de T y η [175].

El tipo de diámetro obtenida con PCS es el diámetro hidrodinámico (el diámetro de partícula más el espesor de la doble capa). El diámetro efectivo es un diámetro promedio el cual se pondera por la intensidad de la luz dispersada por cada partícula. Esta ponderación de intensidad, no es la misma que la cantidad ponderada utilizando un solo contador de partículas, tales como en la microscopía electrónica. Sin embargo, los diámetros medios obtenidos son por lo general similares a los obtenidos por técnicas de partículas individuales [177,178]

2.7 Cromatografía líquida acoplada con espectrometría de masas (HPLC-MS)

La HPLC es una técnica importante para la detección de contaminantes orgánicos en aguas. La fase líquida se utiliza como fase móvil. Un solo solvente con diferentes polaridades o una mezcla de solventes de diferentes proporciones, solución tampón y otras fases móviles se bombean a la fase estacionaria mediante el sistema de infusión de alta presión. Los

componentes se separan en la columna y el detector los detecta. La HPLC tiene las ventajas de una alta eficiencia de separación, buena selectividad y análisis rápido. Además, la HPLC se puede combinar con detectores de conductividad, UV, fluorescencia, MS y otros [178].

La Royal Society of Chemistry define la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) como cualquier tipo de espectrometría de masas donde se determina la masa "exacta" de los iones moleculares en la muestra en oposición a la masa "nominal" (el número de protones y neutrones). Hoy en día, existe una variedad de espectrómetros de masas de alta resolución disponibles comercialmente con resolución variable. Estos instrumentos incluyen analizadores de masa de tiempo de vuelo (TOF), resonancia de ciclotrón de iones de transformada de Fourier (FT-ICR) y orbitrap (OT) [179].

Q-TOF-MS es una técnica analítica que combina ventajosamente los beneficios de dos analizadores de masas diferentes. Utilizando la alta eficiencia de fragmentación de compuestos de la tecnología de cuadrupolo en combinación con la rápida velocidad de análisis y la capacidad de alta resolución de masa del tiempo de vuelo, se convierte en un analizador "híbrido" exclusivo [179].

La instrumentación Q-TOF-MS se parece mucho a la de un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo, aunque el tercer cuadrupolo ha sido reemplazado por un tubo de tiempo de vuelo. El primer cuadrupolo (Q1) es capaz de operar como un filtro de masa para la selección de iones específicos en función de su relación masa-carga (m/z), o en modo de radiofrecuencia (RF) únicamente donde todos los iones se transmiten a través del cuadrupolo. El segundo cuadrupolo (Q2) actúa como una celda de colisión donde los iones son bombardeados por moléculas de gas neutro como nitrógeno o argón, lo que resulta en la fragmentación de los iones mediante un proceso conocido como disociación inducida por colisión (CID). El Q2 también puede actuar en modo solo RF sin la posterior fragmentación de iones. Después de salir del cuadrupolo, los iones se vuelven a acelerar hacia la región del modulador de iones del analizador de tiempo de vuelo, donde son pulsados por un campo eléctrico y acelerados ortogonalmente a su dirección original. Todos los iones que han adquirido la misma energía cinética ahora entran en el tubo de vuelo que es una región de deriva sin campo donde se produce la separación de masa. Los iones que exhiben una masa más ligera tendrán un tiempo de vuelo más corto, mientras que los iones más pesados tardarán más en atravesar la trayectoria de vuelo hacia el detector. Los analizadores de tiempo de vuelo modernos también utilizan un dispositivo de reflectrón que sirve para

corregir la dispersión de energía cinética y la dispersión espacial de iones que exhiben el mismo m/z , pero tienen velocidades variables. Esta corrección de reflectrón permite que iones del mismo m/z lleguen al detector al mismo tiempo. El dispositivo reflectrón también aumenta la longitud de la trayectoria de vuelo, lo que mejora la resolución de la masa (Figura 30) [179].

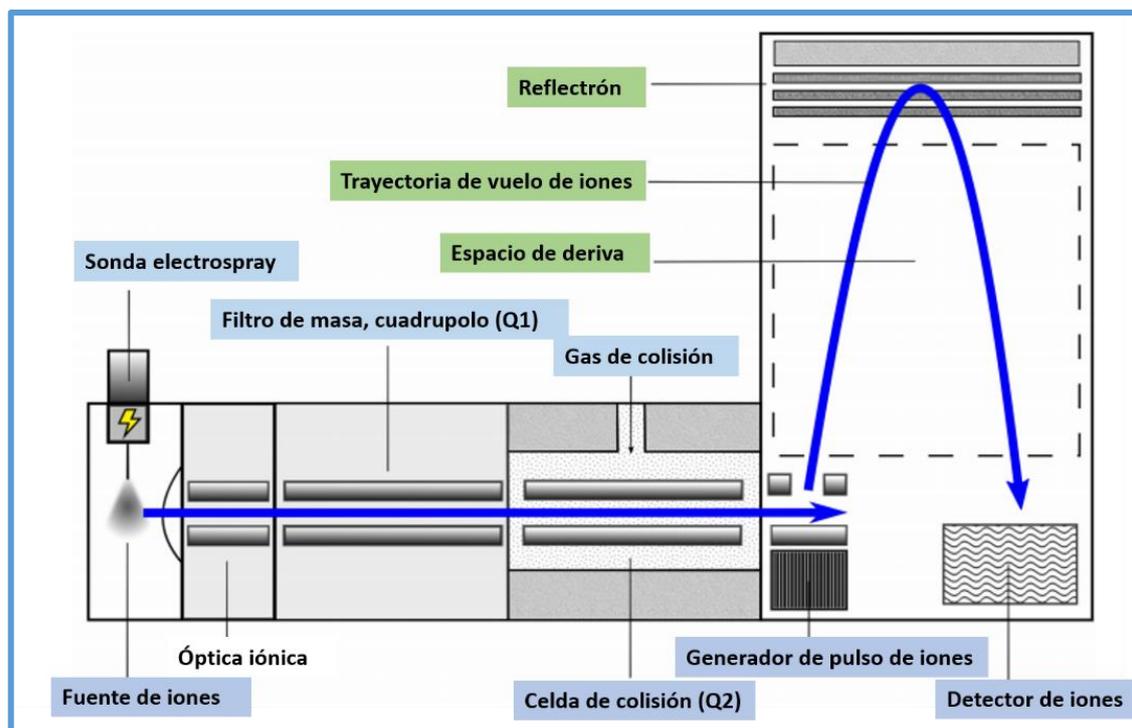


Figura 30. Diagrama esquemático de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo cuadrupolo [179].

2.8 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Las últimas investigaciones se centran en los POAs para la destrucción de especies orgánicas sintéticas resistentes a los métodos convencionales. Los POAs dependen de la generación in situ de especies radicales altamente reactivas, principalmente $\cdot\text{OH}$ mediante el uso de energía solar, química u otras formas de energía [95]. La característica más atractiva de los POAs es que este radical, altamente potente y fuertemente oxidante, permite la destrucción de una amplia gama de compuestos químicos orgánicos sin selectividad [1]. En la tesis se estudiará procesos POAs como la fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis.

2.8.1 Electrocatálisis

La oxidación electroquímica (EO) es el POAs electroquímico más simple, siendo su poder de oxidación modulado principalmente por la naturaleza del ánodo (M). El radical hidroxilo fisisorbido se forma a partir de la descarga de agua a través de la reacción (53) [180]. Los ánodos no activos como el BDD superan a los demás debido a su mayor potencial para la evolución de O₂. En algunos medios como los ricos en cloruro, se pueden formar simultáneamente otros oxidantes fuertes. El cloro activo (HClO en el rango de pH 3,0-8,0) se produce a partir de la oxidación anódica de Cl⁻ a través de la reacción (54) seguida de la reacción de hidrólisis (55) [181]. Bajo tales condiciones, los compuestos orgánicos se degradan competitivamente tanto por M([•]OH) como por el cloro activo.

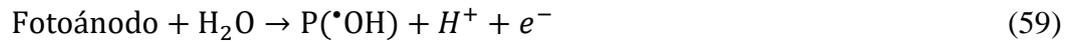
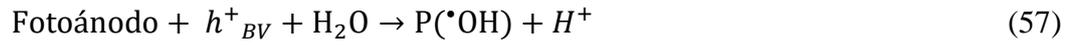
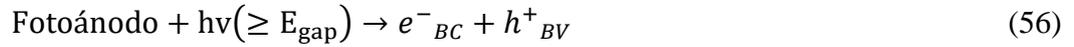


2.8.2 Foelectrocatálisis

La PEC es un método híbrido que combina la acción simultánea de la PC y la EO para eliminar pequeños contenidos de contaminantes orgánicos del agua [61, 68]. El efecto combinado de energía eléctrica y luminosa da como resultado una mayor eficiencia de eliminación, ya que varias especies reactivas de oxígeno, como radicales hidroxilo y radicales superóxido, así como huecos, están disponibles para oxidar contaminantes orgánicos en el agua. Una ventaja importante sobre la fotocatálisis es la notable reducción en la rápida recombinación de pares de electrones y huecos fotogenerados y esto se logra mediante la aplicación de un potencial de polarización que ayuda a alejar los electrones del ánodo y, en consecuencia, hace que haya más huecos fotogenerados disponibles para las reacciones de mineralización [93]. La energía eléctrica consumida en la degradación fotoelectroquímica también se reduce en comparación con la oxidación anódica que a menudo requiere un voltaje de celda más alto para la mineralización de contaminantes orgánicos [120]. Generalmente, la eficiencia global del proceso de degradación fotoelectroquímica depende de la actividad fotocatalítica del material anódico, la fuente de irradiación y el diseño de la celda del reactor [120].

En la PEC, un fotoánodo semiconductor colocado en una celda electrolítica se irradia

con fotones de mayor energía que la banda prohibida (E_{gap}). Como resultado, los electrones pueden saltar de la banda de valencia del semiconductor a su banda de conducción (e^-_{BC}), produciendo un agujero en el primero (h^+_{BV}) según la reacción (56).



El h^+_{BV} generado puede oxidar el agua en la superficie del fotoánodo para formar $\cdot\text{OH}$ adsorbido a partir de la reacción (57). Sin embargo, en ausencia de corriente aplicada (es decir, condiciones de PC), el par e^-_{BC}/h^+_{BV} desaparece rápidamente tras la reacción de recombinación (58), causando una disminución significativa de la capacidad de oxidación [182–184]. Esto se supera con la PEC aplicando un pequeño potencial anódico (E_{bias} o E_{anod}) al fotoánodo, lo que favorece la separación espacial de ambos portadores de carga debido al transporte de e^-_{BC} al cátodo de la celda, que termina en una mayor producción de P ($\cdot\text{OH}$). Este oxidante puede generarse adicionalmente por oxidación directa del agua en la superficie del fotoánodo a través de la reacción (59) (es decir, condiciones de EO) [185]. Las características importantes de un buen fotoánodo son su alta estabilidad electroquímica, su suficiente área superficial y excelentes propiedades de transporte de electrones [157].

2.9 Fármacos en aguas contaminadas

Los fármacos que se han detectado en el medio ambiente acuático, ya sea directamente o sus metabolitos, incluyen analgésicos/antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, bloqueadores β , reguladores de lípidos, anticonceptivos orales, esteroides, tranquilizantes, etc. [186]. A partir de las propiedades fisicoquímicas, metabolitos y productos de degradación de los fármacos, estos pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse, afectando el ecosistema y al ser humano, a través de la cadena trófica [187]. Las concentraciones de fármacos encontrados en aguas superficiales (como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas de tratamiento de aguas) o en aguas subterráneas (debido a la escasa atenuación que experimentan algunos compuestos durante la filtración a

través de suelos) se sitúan normalmente en el rango de ng L^{-1} o $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en suelos y sedimentos, en donde pueden persistir durante largos periodos de tiempo, alcanzan concentraciones de hasta g Kg^{-1} [186]. Existe una mayor preocupación, ya que incluso en aguas potables, se han hallado algunos fármacos como el ibuprofeno, diclofenaco, carbamazepina, o el ácido clofibrico [188].

Algunos de los estudios de fármacos en aguas en diversos países como España, República de Corea y China se muestran en la Tabla 5. Aproximadamente el 80% de las 16 000 toneladas métricas de antibióticos que se venden anualmente en los EE. UU se utilizan en la cría de animales [189]. Estos antibióticos como ya se ha mencionado antes pueden transportarse al agua corriente, al agua subterránea, al suelo y, finalmente, a las plantas. En Perú, se ha reportado un estudio detallado en la sección 2.10, relacionado a la OTC. El interés por estos contaminantes está recién atrayendo la atención a los investigadores en nuestro país, a pesar que estos fármacos son muy usados como se indicó en la justificación social.

Tabla 5. Estadística de fármacos en aguas.

Procedencia	Productos evaluados	Estadística	Referencia
Planta de tratamiento de aguas residuales en Galicia, España.	2 ingredientes cosméticos, 8 productos farmacéuticos y 3 hormonas.	Las eficacias totales de remoción dentro de la PTARs oscilaron entre 70-90% para las fragancias, 40-65% para los antiinflamatorios, alrededor de 65% para 17b-estradiol y 60% para sulfametoxazol.	Carballa y col. (2004) [190]
Ríos en España	Acetaminofén (paracetamol), ácido acetilsalicílico, atenolol (beta-bloqueante), carbamazepina (usado para la epilepsia) y el ibuprofeno (anti-inflamatorio).	Representaron unos 100 Kg aproximadamente en toda la cuenca. Se realizó un seguimiento de unos 30 fármacos, los cuales representaron 3 toneladas al año. Las concentraciones oscilaron entre 150 y 600 ng L^{-1} .	Kuster y col. (2008) [191]
Influentes y efluentes de EDARs (cinco sistemas) en la Región de Murcia.	4 fármacos	El sistema que trabaja con (MBR + UV) y el sistema con (EAAS+ CF + SF + UV + Cl), remueven totalmente al ketoprofeno. Los sistemas (CAS-DS + L + CF + SF + UV) y (CAS-Cl), remueven carbamazepina, diclofenaco, ketoprofeno y naproxeno en porcentajes menores al 60%, ya que son tratamientos con sistemas más convencionales.	Fernández-López y col. (2016) [10]

Continúa en la próxima página

Tabla 5. Continuación.

Procedencia	Productos evaluados	Estadística	Referencia
12 PTARs municipales (M-PTARs y lodo-S) y 4 PTARs de ganado (L-PTARs y lodo-L) en la República de Corea.	24 fármacos pertenecientes a las clases de analgésicos, estimulantes, anticonvulsivos, AINEs y antibióticos.	Los AINEs fueron dominantes en los influentes de M-PTARs y lodos-S. Sin embargo, las cantidades de antibióticos fueron más de tres veces más altas en lodos-S (33%) que en influentes de M-PTARs. Los antibióticos fueron los más dominantes en los influentes de L-PTARs, así como el lodo-L.	Ekpeghere y col. (2017) [192]
12 plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) en China.	35 fármacos. La cafeína mostró hasta 1775,98 ng L ⁻¹ en el influente de PTARs.	Sólo el 14,3% de los fármacos se eliminaron eficazmente, mientras que el 51,4% tuvo una tasa de eliminación inferior al 30%.	Liu y col. (2017) [193]
Vertedero del Hospital de Galdakao (Bizkaia, España).	Ibuprofeno, diclofenaco, desketoprofeno, naproxeno, gemfibrozilo, trimetropina, carbamazepina, iomeprol, ciprofloxacino, sulfametoxazol y otros.	La mayor concentración fue del iomeprol (817,35 µg L ⁻¹), un agente de contraste de rayos X. Las muestras fueron analizadas en el año 2011.	González y col. (2018) [194]

2.10 OTC y NPX

Los fármacos como la OTC se usan en tratamiento de enfermedades en humanos y animales y también en la promoción del crecimiento del ganado [13]. A su vez es empleado en la crianza de cerdos, avicultura, piscicultura como medicamento para enfermedades bacterianas, sin embargo este presenta una baja biodisponibilidad oral [195]. Este antibiótico se administra ampliamente a los animales en las operaciones modernas de alimentación de animales confinados para tratar infecciones y enfermedades, proteger la salud animal y mejorar la eficiencia de la alimentación [196]. En la piscicultura, la OTC se administra como aditivo alimentario, lo que produce liberaciones directas de antibióticos en el medio acuático. En la ganadería y la avicultura, los animales excretan la OTC en la orina y las heces poco después de la medicación. Con la eliminación de desechos animales en las tierras agrícolas como fertilizantes, los antibióticos ingresan al suelo [197].

La OTC (Figura 31) es un tipo de tetraciclina y tiene tres valores de pK_a de 3,57; 7,49 y 9,88 que corresponden al sistema tricarbonilo ionizado (pK_{a1}), a la mitad de la dicetona

fenólica (pK_{a2}) y al grupo dimetilamonio (pK_{a3}) [198]. Los cuatro estados de protonación se muestran en la Figura 32. Las moléculas de OTC existen en una forma neutra y cargada positivamente a pH 4 y cargadas negativamente a pH 9 [198]. Su solubilidad en agua es de 1399 mg L^{-1} [199].

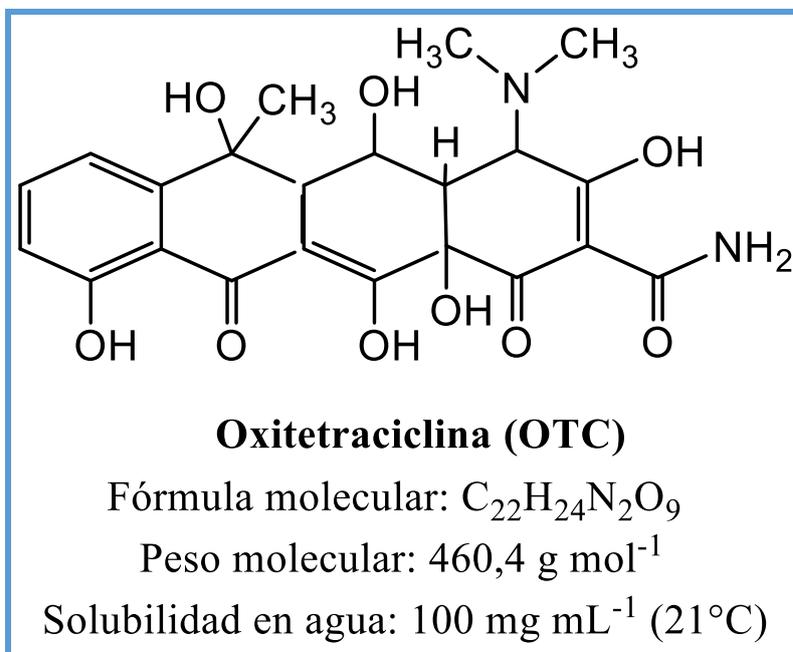


Figura 31. Estructura y características de la OTC.

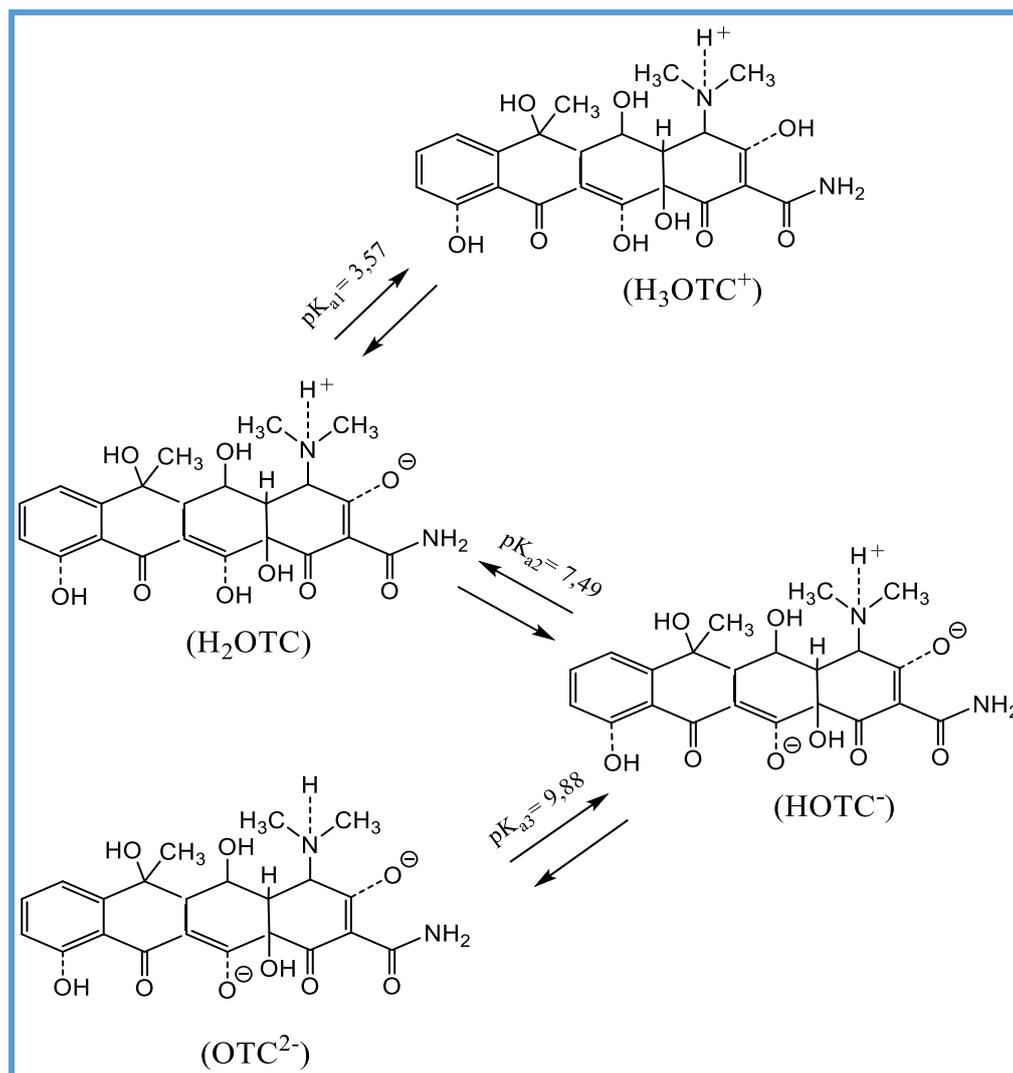


Figura 32. Equilibrio de disociación de la OTC [198].

En los Estados Unidos, se han encontrado alrededor de $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$, $86\text{-}199 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de tetraciclina en aguas subterráneas y aguas superficiales, suelo y estiércol líquido, respectivamente [200]. En plantas de tratamiento de aguas residuales en Wisconsin (USA), los residuos de OTC fueron $0,11$; $0,52$ y $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas superficiales, influentes y efluentes, respectivamente [201]. En la provincia de Hebei, China, uno de los mayores productores de OTC en todo el mundo, con cerca de 10000 toneladas cada año (2004), evidenció que el efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales de la fábrica contenía concentraciones extremadamente altas de OTC ($20\text{-}800 \text{ mg L}^{-1}$). También se detectó OTC ($0,38\text{-}2,0 \text{ mg L}^{-1}$) en algunas aguas superficiales que podrían usarse como fuentes de agua potable [202]. La OTC puede persistir en el abono de compostaje durante al

menos cinco meses debido a su naturaleza antibiótica, propiedades hidrofílicas y estructura estable del anillo de naftaleno [203].

Otras investigaciones, informan que se han detectado residuos de antibióticos de tetraciclinas no solo en efluentes de descargas de fabricantes de productos farmacéuticos, hospitales y tratamientos de aguas residuales municipales, sino también en la escorrentía y depósitos que quizás sean recursos importantes para agua de riego y de bebida en todo el mundo [204].

Por otro lado, los AINEs pertenecientes a productos farmacéuticos y productos de cuidado personal (PCPs) que se usan ampliamente para el tratamiento de dolores de cabeza, artritis, espondilitis e incluso en tratamientos contra el cáncer [205]. Además, muchos de ellos son medicamentos sin receta, siendo más accesibles, por lo que su consumo es de varias toneladas por año en los países desarrollados. Los AINEs son polares, por lo que son solubles en agua, y su eficiencia de eliminación en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) es de alrededor del 20% [42]. El NPX [(+)-2-(6-metoxi-2-naftil) ácido propiónico] es un miembro del grupo de AINEs (Figura 33). La concentración máxima permisible de NPX en aguas naturales está entre 0,03-1,5 g L⁻¹ [49]. Sin embargo, la eficiencia de eliminación en las PTARs alcanza valores inferiores al 15%. Loos y col. [206], reportaron la presencia de NPX en 69 de los 100 ríos europeos estudiados, de 27 países diferentes, en concentraciones superiores a 2,027 ng L⁻¹.

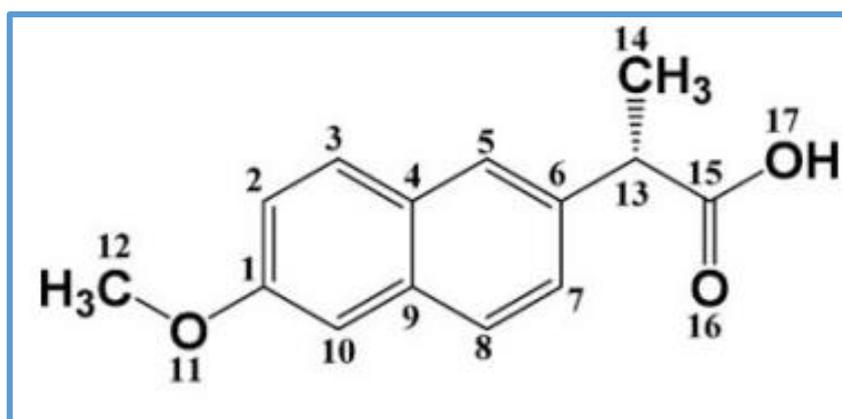


Figura 33. Estructura del NPX.

La Tabla 6 muestra una tabla resumen de la presencia de OTC y NPX en aguas residuales en el mundo. En Perú, la información está relacionada al estudio del agua potable

y sedimentos en la zona sur de la ciudad de Puno en una fuente de captación cercana al lago Titicaca y a una piscigranja de truchas. Cahui informó concentraciones de 75 ng L^{-1} de tetraciclinas en agua superficial del lago Titicaca y en agua potable de viviendas de Puno. La ciudad de Puno, es considerada como la mayor productora de sistemas de jaulas flotantes ubicadas en las aguas del lago Titicaca. La presencia de tetraciclinas supone un riesgo potencial a nivel del ecosistema acuático e incluso afección a la salud pública [90].

Tabla 6. Estadística de OTC y NPX en aguas residuales.

Procedencia	Producto evaluado	Estadística	Referencia
Estados Unidos	Tetraciclina	$0,15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ aguas subterráneas y aguas superficiales $86-199 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ suelo $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ estiércol líquido	Lindsey y col. (2001) [200]
PTARs en Wisconsin, Estados Unidos	OTC	$0,11 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ aguas superficiales $0,52 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ influentes PTARs $0,17 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ efluentes PTARs	Karthikeyan y col. (2006) [201]
PTARs de una fábrica de OTC en Hebei, China	OTC	$20-800 \text{ mg L}^{-1}$ efluente del PTARs $0,38-2,0 \text{ mg L}^{-1}$ aguas superficiales	Li y col. (2008) [202]
PTARs municipales en UE	OTC NPX	$0,003 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ influentes PTARs (promedio) $0,001 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ efluentes PTARs (promedio) $1-10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ influentes PTARs (promedio) $0,1-10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ efluentes PTARs (promedio) $53 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ aguas residuales urbanas	Verlicchi y col. (2012) [207]
Efluentes de PTARs en UE	NPX	$26,7 \text{ ng L}^{-1}$ efluentes (promedio)	Loos y col. (2013) [206]
Criadero de peces, Brasil	OTC	$14-7993 \text{ ng L}^{-1}$	Monteiro y col. (2016) [208]
Vertedero de hospitales en Bizkaia y Galicia en España.	NPX	$0,73 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (promedio)	González y col. (2018) [194]
Cuernavaca, México	NPX	$732-4880 \text{ ng L}^{-1}$ aguas superficiales	Rivera-Jaimes y col. (2018) [209]
Quito, Ecuador	Tetraciclina	$0,0328 \text{ mg L}^{-1}$ agua potable Marcabelí $0,722 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ agua potable Piñas $0,00136 \text{ mg L}^{-1}$ agua residual Marcabelí, $0,309 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ agua residual Piñas	Silva (2019) [210]
Puno, Perú	Tetraciclina	75 ng L^{-1} agua superficial del lago Titicaca y en agua potable de viviendas de Puno.	Cahui (2019) [90]

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

3.1 Reactivos y materiales

Los reactivos químicos usados en la preparación de los materiales y estudio de degradación se muestran en la Tabla 7, señalando el proveedor y grado de pureza. El agua usada en la preparación de los materiales y los análisis fue agua ultrapura (Millipore Milli-Q, resistividad > 18,2 MΩcm).

Tabla 7. Reactivos usados en la preparación de los materiales y estudio de degradación.

Reactivos	Fórmula química	Proveedor	Grado de pureza
Acetato de zinc dihidratado	Zn (CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Merck	p.a
Nitrato de sodio	NaNO ₃	Merck	p.a
Polivinilpirrolidona wt 40	(C ₆ H ₉ NO) _x	Sigma Aldrich	p.a
Hidróxido de sodio	NaOH	Fermont	p.a
Nitrato de zinc tetrahidratado	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	p.a
Isopropóxido de titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma Aldrich	p.a
Dietanolamina > 98 %	C ₄ H ₁₁ NO ₂	Sigma Aldrich	p.a
2-propanol	C ₃ H ₈ O	J.T Baker	p.a
Nitrato de plata	AgNO ₃	Merck	p.a
Tiocianato de potasio	KSCN	Merck	p.a
Nitrato de potasio	KNO ₃	Merck	p.a
Dióxido de selenio IV	SeO ₂	Sigma Aldrich	p.a
Sulfato de sodio	NaSO ₄	Fluka	p.a
Cloruro de sodio	NaCl	Merck	p.a

Los materiales usados en la preparación de los materiales se listan en la Tabla 8.

Tabla 8. Materiales usados en la preparación de los materiales.

Materiales	Marca
Vidrio conductor, resistencia $7 \Omega/\text{sq}$, espesor 2,2 mm	TEC7 Dyesol Australia
Electrodo de referencia (Ag AgCl (3 mol L ⁻¹ KCl))	Metrohm
Contraelectrodo de platino	Fisher Scientific
Agitador magnético con termocupla	VELP

3.2 Síntesis de películas nanoestructuradas de ZnO/TiO₂/Ag₂Se

3.2.1 Síntesis de NRs-ZnO soportados en FTO

Las semillas de ZnO sobre vidrio conductor (FTO: óxido de estaño dopado con flúor), se prepararon en base a lo reportado por Berruet y col. [211] y Aranda y col. [212]. El área geométrica se consideró de 5 cm² a partir del área geométrica delimitada para la síntesis. Primero se evaluó el potencial de formación del ZnO por voltamperometría cíclica y luego se realizó la electrodeposición por cronoamperometría a un potencial de -1,1 V frente a Ag|AgCl (3 mol L⁻¹ KCl) y un tiempo de 180 s. Aranda (2019) trabajó con un tiempo de 240 s y Berruet (2010), con tiempos de electrodeposición entre 180-300 s. En este trabajo el tiempo de electrodeposición fue de 180 s, con el fin de obtener una menor densidad de semillas y se realizó un tratamiento térmico a 400 °C por 2 h [213].

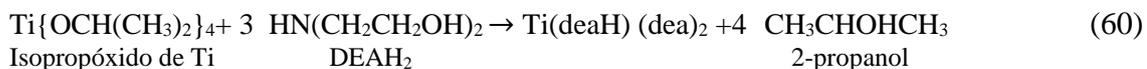
Se llevó a cabo un baño químico a 90 °C [212, 213], para el crecimiento de las semillas de ZnO, obteniendo estructuras tipo *nanorods* de ZnO. Cuando se trabaja con tiempos de crecimiento entre 1 y 9 h, los diámetros de los *rods* varían [214]. En este trabajo, el baño químico se llevó a cabo con un tiempo de 75 min, con el fin de obtener menor diámetro de las estructuras.

Las estructuras tipo *nanorods* de ZnO se caracterizaron por espectroscopía Raman para verificar las bandas relacionadas a los modos de simetría activos para el ZnO. La estructura cristalina se estudió por XRD. La formación de los NRs-ZnO y su diámetro se evidenciaron en la imagen dada por SEM. Se determinó el espesor de la película por microscopía confocal. La banda prohibida se obtuvo a partir de los cálculos de la ecuación de Tauc usando los datos de la transmitancia del espectro UV-Vis. La parte experimental de las caracterizaciones se detallan en la sección 3.5.

3.2.2 Síntesis del coloide de TiO₂

Entre los diversos reportes de síntesis de coloide de TiO₂, se trabajó con una síntesis en medio básico, debido a que los NRs-ZnO son sensibles a medios ácidos y usando butóxido de titanio como precursor de síntesis y etanol como solvente [62]. En este trabajo, se usó el isopropóxido de titanio (TTIP) (3 carbonos) como precursor en medio alcohólico (2-propanol), agua para la hidrólisis del TTIP y dietanolamina (DEAH₂) como estabilizante. Se modificó la relación molar entre estos para así obtener un coloide más estable. La reacción del TTIP, 2-propanol y DEAH₂ se mantuvo en agitación por 2 h a temperatura de ambiente y después se agregó el agua en medio alcohólico. El agua ultrapura se agregó junto con un porcentaje de 2-propanol, ya que podría ocasionar una precipitación muy rápida de TiO₂ debido a la alta reactividad del alcóxido en agua [62].

La acción estabilizante de la DEAH₂ es consecuencia de su capacidad de formación de quelatos con los alcóxidos [149]. La DEAH₂ interactúa con el alcóxido de titanio formando un ligando tridentado [215] y se obtiene un complejo homometálico [215], según la ecuación 60:



donde:

DEAH₂, dietanolamina: HN(CH₂CH₂OH)₂

DEAH, dietanolamina(1-): HN(CH₂CH₂O)(CH₂CH₂OH)

DEA, dietanolamina (2-): HN(CH₂CH₂O)₂²⁻

Con el fin de obtener un coloide de TiO₂ estable que permita la inmersión de la película de NRs-ZnO se variaron las relaciones molares del TTIP: agua, obteniendo varias muestras, las cuales fueron estudiadas por la técnica de DLS, con el objetivo de medir su diámetro efectivo, polidispersidad y estabilidad.

3.2.3 Recubrimiento de los NRs-ZnO con el coloide de TiO₂ por *dip coating*

El recubrimiento de los NRs-ZnO con el coloide de TiO₂ se basó en la inmersión del coloide a una velocidad de inmersión de 2 cm min⁻¹, número de ciclos de 2-3 y la película obtenida fue calcinada a 550 °C por 1 h en una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹ [62, 215]. Los reportes no indican el tiempo de inmersión. Esta investigación trabajó con una

velocidad de inmersión de 5 cm min^{-1} , número de ciclos de 2-3 ciclos y tiempo de inmersión de 10 min. En la Figura 34, se muestra el esquema del equipo de *dip coating* aplicado para el recubrimiento del TiO_2 sobre las películas de NRs-ZnO. El sistema opera bajo el programa Arduino, donde se programó la velocidad, distancia, tiempo de inmersión y ciclos del recubrimiento del TiO_2 .

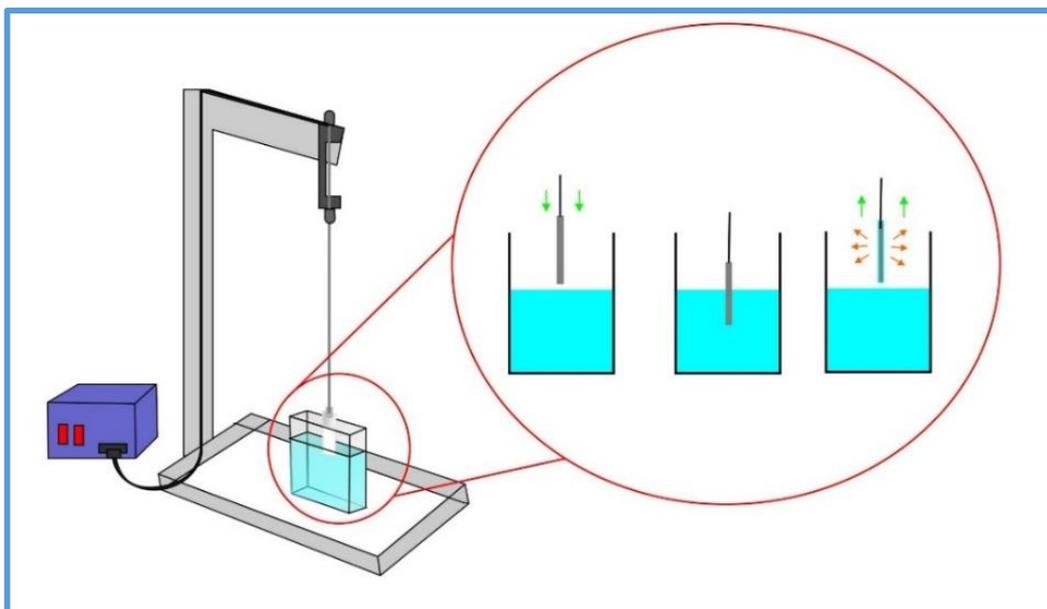


Figura 34. Esquema del proceso *dip coating* (Elaboración propia).

Las películas de ZnO/TiO_2 se caracterizaron por espectroscopía Raman, XRD y SEM. Se determinó el espesor de la película por microscopía confocal. La banda prohibida se obtuvo a partir de los cálculos de la ecuación de Tauc usando los datos de la transmitancia del espectro UV-Vis. La caracterización superficial y el análisis de los estados de oxidación de los elementos presentes en el material se estudiaron por XPS. La parte experimental de las caracterizaciones se detallan en la sección 3.5.

3.2.4 Electrodeposición de Ag_2Se sobre las películas de ZnO/ TiO_2

Las películas de Ag_2Se se electrodepositaron catódicamente sobre las películas de ZnO/ TiO_2 [78], a partir de una solución de AgNO_3 , KSCN , KNO_3 y SeO_2 a un pH de 3,0. El pH ácido en la solución de SeO_2 permite que se encuentre en forma de ácido selenioso (HSeO_3^- y H_2SeO_3) y pueda reaccionar con los iones plata formando el Ag_2Se . La película final de $\text{ZnO/TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ se caracterizó por espectroscopía Raman para verificar la banda relacionada al Ag_2Se , XRD para corroborar la estructura cristalina de la película,

microscopía confocal para determinar el espesor de la película, SEM para el estudio morfológico, HRTEM con EDX para el mapeo elemental, HAADF-STEM para el análisis elemental de la sección transversal y XPS para el estudio de los estados químicos de los elementos en la superficie y su banda prohibida también se determinó a partir de los datos de transmitancia del UV-Vis y las medidas del espesor de la película. La parte experimental de las caracterizaciones se detallan en la sección 3.5.

3.3 Actividad fotocatalítica

3.3.1 Actinometría

La actinometría permite estimar la cantidad de radiación incidente sobre una superficie a través de una reacción fotoquímica [217]. Un producto químico que se encuentra en un reactor, se expone a la radiación y el cambio químico propio de la reacción genera otro producto durante el tiempo de exposición. A partir del nuevo producto y de la cantidad producida se puede determinar el total de fotones incidentes en la muestra [218]. Un actinómetro es un compuesto químico, sensible a la luz, el cual es expuesto a la longitud de onda de interés, y los cambios fotoquímicos resultantes son determinados analíticamente [218]. Entre los sistemas fotoquímicos más utilizados se encuentran el yoduro/yodato y el ferrioxalato [217].

El método del oxalato férrico consiste en irradiar con una luz, una solución acuosa de oxalato férrico, donde el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} . El hierro (II) producido se cuantifica con 1,10-fenantrolina mediante la formación del complejo rojo de fenantrolina ferrosa $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ que presenta una absorbancia a 510 nm, y de este modo se calcula el flujo de fotones expresado en mol s^{-1} , utilizando la siguiente ecuación (61) [219]:

$$q_{n,p} = \frac{\Delta A * V_1 * V_3}{\phi(\lambda) * \epsilon(510) * V_2 * l * t} \quad (61)$$

donde:

$\Delta A/t$: variación de la absorbancia entre el tiempo en s, V_1 : volumen de oxalato de hierro contenido en el vaso/ L, V_2 : alícuota de oxalato férrico tomada cada intervalo en s (cm^3), V_3 : volumen final de la dilución de oxalato férrico reducido (cm^3), $\epsilon = 1,11 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Phi(360\text{nm}) = 1,21$ (rendimiento cuántico) y $\Phi(458\text{nm}) = 1,12$, $l = 1 \text{ cm}$ (camino óptico). La intensidad de la lámpara (flujo radiante recibido) expresada en Wm^{-2} o $\text{J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, se calcula a partir de la siguiente ecuación (62) [219]:

$$F = \frac{q \cdot N_A \cdot E \lambda}{A} \quad (62)$$

donde:

q: flujo de fotones (mol s^{-1}).

N_A : Número de Avogrado, $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

E: Energía (h. c. λ^{-1}), (J).

A: Área expuesta (m^2).

3.4 Procedimiento experimental

3.4.1 Síntesis de NRs-ZnO soportados en FTO

Antes del recubrimiento, los sustratos conductores FTO (2,5 cm x 2,0 cm) se limpiaron con agua ultrapura y acetona en ultrasonido, posteriormente se enjuagaron con agua. Se realizó una electrodeposición de semillas de ZnO en una celda electroquímica de tres electrodos, compuesta por un electrodo de referencia de (Ag|AgCl (3 mol L⁻¹ KCl)), un electrodo de trabajo (FTO) y un contraelectrodo de platino (Pt), usando un potenciostato galvanostato Autolab M204. La celda contenía 50 mL de una solución de acetato dihidratado de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,1 mol L⁻¹, NaNO_3 0,1 mol L⁻¹ y polivinil-pirrolidona (PVP) 4 g L⁻¹.

Se llevó a cabo una voltamperometría cíclica con una ventana de potencial entre -1,3 V y 0 V para encontrar el pico de reducción de los iones nitrato, -1,1 V, a una temperatura de 70 °C [212]. Posteriormente se realizó la electrodeposición por cronoamperometría a un potencial catódico constante de -1,1 V y un tiempo de 180 s [213]. Después se realizó un tratamiento térmico durante 2 h a 380 °C [212]. El esquema de la electrodeposición de ZnO se muestra en la Figura 35.

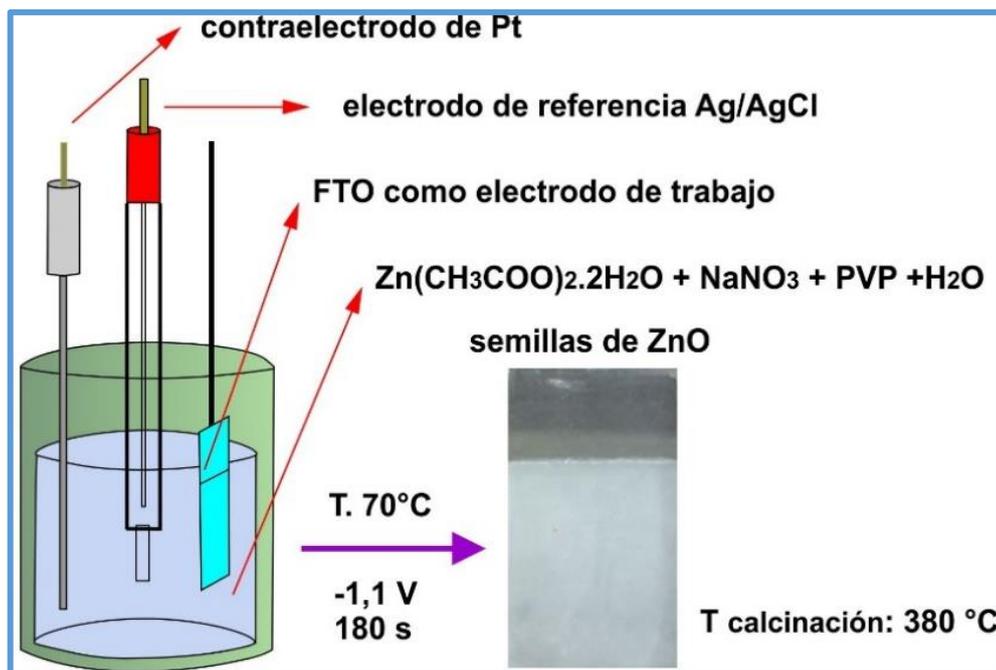


Figura 35. Esquema de la electrodeposición de semillas de ZnO en FTO [213].

Los NRs-ZnO se obtuvieron a partir de un baño químico utilizando una solución de crecimiento, a partir de una mezcla de 150 mL de NaOH $2,1 \text{ mol L}^{-1}$ y 200 mL de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ y 50 mL de agua destilada, bajo agitación constante durante 3 h. El precipitado formado de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, fue filtrado al vacío y la solución obtenida fue colocada inmediatamente en el baño químico [214], en el cual estaba sumergida la película de ZnO. El baño químico se realizó a una temperatura de 90°C durante 75 min. Luego de este tiempo se evidenció la formación de una película de color blanco debido a la formación de los NRs-ZnO.

3.4.2 Síntesis del coloide de TiO_2

El recubrimiento de TiO_2 sobre la película delgada de NRs-ZnO se preparó modificando un procedimiento previo [62]. Se preparó una suspensión coloidal alcalina de TiO_2 con TTIP $3,3 \text{ mmol L}^{-1}$, 2-propanol $0,013 \text{ mmol L}^{-1}$ y DEAH_2 $0,010 \text{ mmol L}^{-1}$ a pH 11 y temperatura ambiente. Previamente, se realizaron variaciones de relación molar del TTIP y agua en 1:3, 1:4 y 1:5. La reacción, se llevó a cabo a temperatura ambiente y la relación molar óptima resultó de 1:26,6:1,15:4 para el TTIP, 2-propanol, DEAH_2 y agua, respectivamente. Primero se disolvió al TTIP en una mezcla de 2-propanol y DEAH_2 y se

agitó por 2 h. Luego la solución se hidrolizó con una mezcla de agua y 2-propanol agregada gota a gota y se continuó la agitación por 2 h.

3.4.3 Recubrimiento de los NRs-ZnO con el coloide de TiO₂ mediante la técnica de *dip coating*

La película NRs-ZnO se sumergió en 50 mL de la suspensión coloidal a una velocidad de 5 cm min⁻¹, durante 10 min y se recuperó nuevamente a 5 cm min⁻¹. Esta secuencia se repitió una o dos veces para obtener 2 o 3 recubrimientos, y los fotoánodos obtenidos se denominaron ZnO/TiO₂(2) y ZnO/TiO₂(3), respectivamente. Después de cada ciclo, la muestra se secó a 100 °C durante 10 min, seguido de una calcinación a 550 °C durante 1 h, con una rampa de 2 °C min⁻¹.

3.4.4 Electrodeposición de Ag₂Se sobre las películas de ZnO/TiO₂

La decoración de los compuestos ZnO/TiO₂ con nanopartículas de Ag₂Se se realizó mediante una modificación del procedimiento de Chen y col. [78]. Las películas de Ag₂Se se electrodepositaron catódicamente, a partir de una solución de AgNO₃ 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, KSCN 0,5 mol L⁻¹, KNO₃ 0,05 mol L⁻¹ y SeO₂ 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹, a un pH de 3,0. El SCN⁻ se usó para complejar la Ag⁺ con el fin de evitar la precipitación de Ag₂SeO₃ insoluble y para disminuir el potencial redox Ag⁺/Ag [78]. Se realizó una cronoamperometría a -0,65 V vs Ag/AgCl a tiempos de 600 y 900 s. Las películas depositadas se lavaron con agua ultrapura y luego se secaron al aire a temperatura ambiente. El esquema de la electrodeposición de Ag₂Se se muestra en la Figura 36.

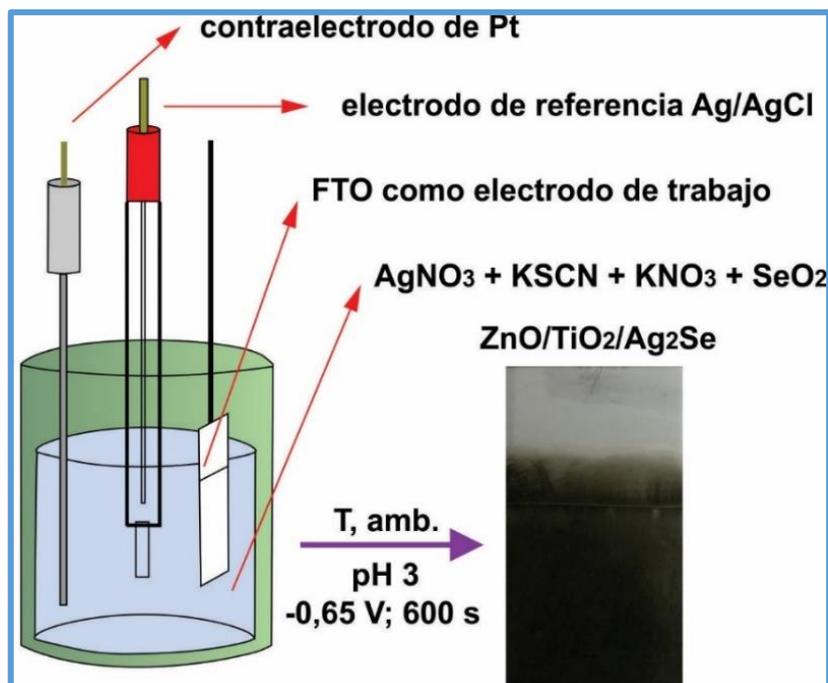


Figura 36. Esquema de la electrodeposición de Ag_2Se sobre las películas de ZnO/TiO_2 (Elaboración propia).

El procedimiento de síntesis para cada electrodo de trabajo se recoge en la Tabla 9. También se preparó una película de Ag_2Se bajo el mismo procedimiento de electrodeposición, con fines comparativos en la etapa de caracterización.

Tabla 9. Procedimiento para la síntesis de cada fotoelectrocatalizador, depositado en FTO.

Catalizador	Procedimiento de síntesis
$\text{ZnO/TiO}_2(2)/\text{Ag}_2\text{Se}(600)$	Deposición cronoamperométrica de Zn(OH)_2 , seguida de calcinación y baño químico para formar NRs- ZnO . Dos etapas de recubrimiento usando una suspensión coloidal de TiO_2 . Decoración con nanopartículas de Ag_2Se por electrodeposición a $E_{\text{cat}} = -0,65 \text{ V}$ vs Ag AgCl por 600 s.
$\text{ZnO/TiO}_2(3)/\text{Ag}_2\text{Se}(600)$	Recubrimiento de los NRs- ZnO con TiO_2 en tres etapas consecutivas.
$\text{ZnO/TiO}_2(2)/\text{Ag}_2\text{Se}(900)$	Recubrimiento de los NRs- ZnO con TiO_2 en dos etapas consecutivas y prolongando la electrodeposición de Ag_2Se a $E_{\text{cat}} = -0,65 \text{ V}$ vs Ag AgCl por 900 s.
$\text{ZnO/TiO}_2(3)/\text{Ag}_2\text{Se}(900)$	Recubrimiento de los NRs- ZnO con TiO_2 en tres etapas consecutivas y electrodepositando el Ag_2Se a $E_{\text{cat}} = -0,65 \text{ V}$ vs Ag AgCl por 900 s.
$\text{Ag}_2\text{Se}(600)$	Electrodeposición directa de nanopartículas de Ag_2Se sobre el sustrato FTO a $E_{\text{cat}} = -0,65 \text{ V}$ vs Ag AgCl por 600 s.

3.5 Caracterización de las películas estudiadas

3.5.1 Análisis de tamaño hidrodinámico

La relación óptima de concentraciones de TTIP, agua y 2-propanol para preparar el coloide de TiO₂ se estudió con la técnica de DLS usando el equipo 90 Plus *Particle Size Analyser* de Brookhaven Instruments equipado con un láser de 658 nm. El rango de tamaños de detección del equipo está entre 2 nm y 3 μm. Los análisis se realizaron usando el *software* Win XP Pro SP3. Se tomó una muestra de 3 mL del coloide y se colocó en una celda de cuarzo en el portacelda del equipo. Se estudiaron el diámetro efectivo y la polidispersidad de los coloides y el promedio de la distribución de tamaños fue calculada a partir de asumir una distribución lognormal. Las medidas se realizaron en el laboratorio del grupo GISMA de la FC-UNI.

3.5.2 Caracterización electroquímica

Se utilizó un potencióstato-galvanostato Metrohm Autolab M204 para las deposiciones cronoamperométricas y electrólisis potencioestáticas. Se trabajó con una celda de tres electrodos explicada en la sección 3.4.1 y 3.4.4. Las medidas se realizaron en el laboratorio del grupo GISMA de la UNI.

3.5.3 Análisis estructural y elemental

Las estructuras cristalinas se midieron mediante XRD en un difractómetro Bruker D8 Advance. El rango de 2θ fue de 20 a 70° con radiación de CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Los análisis se realizaron en el CEMAT-UNI.

Las películas nanoestructuradas fueron analizadas usando un espectrómetro Raman, XploRA ONE, Horiba Scientific equipado con un microscopio óptico con objetivos de 10, 50 y 100x y un detector de carga acoplada termodinámicamente (CCD). Está integrado con láseres *cascaded light scattering* (CLS) de 532, 638 y 785 nm. En este estudio se trabajó con un haz láser de 785 nm. Previamente, se calibraron las posiciones de los picos espectrales con un cristal oblea de silicio. La caracterización se realizó en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la FC- UNI.

La estructura atómica de las muestras se estudió mediante HRTEM utilizando un microscopio JEOL JEM-2100 LaB6 con espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (EDX), que funciona a 200 kV en modo STEM con un detector de campo oscuro y un tamaño

del haz de alrededor de 15 nm. Para estos ensayos, las películas fueron removidas del sustrato de FTO. El mapeo elemental de las películas se obtuvo mediante el espectrómetro EDX Oxford Instruments INCA *x-sight*, con un detector de Si (Li), utilizando el *software INCA Microanalysis Suite* versión 4,09.

Las imágenes HRTEM y los espectros de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) se adquirieron en modo STEM de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF), revelando claramente la distribución elemental en las nanoestructuras. Además, para el análisis de la sección transversal, la muestra se cortó en dos piezas, que se pegaron juntas (lado activo), luego el conjunto se pulió mecánicamente en la dirección perpendicular, y finalmente, se diluyó mediante fresado iónico tras el ataque de dos cañones Ar^+ a 7° y 5 kV. Los datos se analizaron con el *software Digital Micrograph*. Las caracterizaciones con el HRTEM se realizaron en el CCiTUB de la Universidad de Barcelona (España).

3.5.4 Análisis morfológico

Se realizó un estudio morfológico, a través de un microscopio electrónico de barrido de efecto de campo (FE-SEM), Carl Zeiss AG-SUPRA 40 con un detector EDX-MAX, Oxford Instrument y el tamaño de partícula se determinó usando el programa ImageJ. Las imágenes se realizaron en la Universidad de Buenos Aires y en el CEMAT-UNI.

Las medidas de espesor de las películas estudiadas se realizaron en un microscopio confocal LEICA DCM 3D, con un aumento de 50 X, un campo de visión de 254,64 x 190,90 μm , una resolución óptica de 0,16 nm y una resolución vertical <3 nm. Las imágenes se analizaron con el programa Leica Map DCM 3D. Las medidas se realizaron en el CCiTUB de la Universidad de Barcelona (España).

3.5.5 Análisis superficial

Los estados químicos de los elementos en la superficie de la película se analizaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un sistema multitécnica PHI 5500 de Physical Electronics. Los análisis se realizaron en el CCiTUB de la Universidad de Barcelona (España).

3.5.6 Medida de la banda prohibida

Los espectros de transmitancia de las películas delgadas se midieron por

espectrofotometría UV-Visible con esfera integradora, en un rango de λ de 300-800 nm, usando un equipo Analytik Jena, Modelo SPECORD 205. Los datos se procesaron con el programa WinASPECT 2.0. Se trabajó con una celda adecuada para las películas depositadas sobre el vidrio FTO. Para medir el ancho de la banda prohibida se utilizó el modelo de Tauc y se construyeron las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ vs energía. A partir de estos gráficos se obtuvo el valor de la intersección con el eje de las abscisas que correspondió al valor del ancho de banda prohibida. Los análisis se realizaron en el CCiTUB de la Universidad de Barcelona (España).

3.6 Estudio preliminar: Actividad fotocatalítica (Sistema 1)

3.6.1 Sistema 1 de degradación

Los experimentos de PC se llevaron a cabo en un recipiente cilíndrico de vidrio de borosilicato rodeado por cuatro fuentes de luz, colocadas simétricamente a 8 cm del eje del cilindro. A modo de comparación, los experimentos de PC se realizaron bajo irradiación con luz azul (tiras de LED azul de 5 W, 462 nm) y otros con lámparas de luz UV-A (tubos de luz negra de 8 W, $\lambda = 372$ nm) durante 300 min (Figura 37). En todo el proceso, toda la configuración se colocó dentro de una caja plateada para mejorar la colección de fotones. El flujo de fotones emitidos por las fuentes de luz se determinó de acuerdo con el procedimiento dado en la literatura para el actinómetro de ferrioxalato [220]. Los flujos de fotones estimados fueron $2,2 \times 10^{-5}$ Einstein min^{-1} (UVA) y $2,5 \times 10^{-5}$ Einstein min^{-1} (LED azul) [221].

El fotocatalizador (área geométrica: 5 cm^2) se colocó verticalmente dentro de vidrio de borosilicato que contenía la solución acuosa OTC (10 mg L^{-1} , 50 mL) a pH 5,8, en el reactor fotocatalítico con agitación magnética. Se utilizaron diferentes fotocatalizadores, que se limpiaron con agua Milli-Q después de su uso. La fotólisis se realizó bajo irradiación UV-A y LED azul, determinada como controles. Durante la iluminación, se extrajeron muestras (2,5 mL) del reactor a intervalos regulares, se filtraron a través de una membrana de éster de celulosa de $0,45 \mu\text{m}$, se recogieron en viales de vidrio y se analizaron durante el día. El pH y la temperatura se midieron al principio y al final de cada experimento. El estudio en el sistema 1 se realizó durante la pasantía académica en el Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA) de la Universidad de San Martín (UNSAM), Argentina.

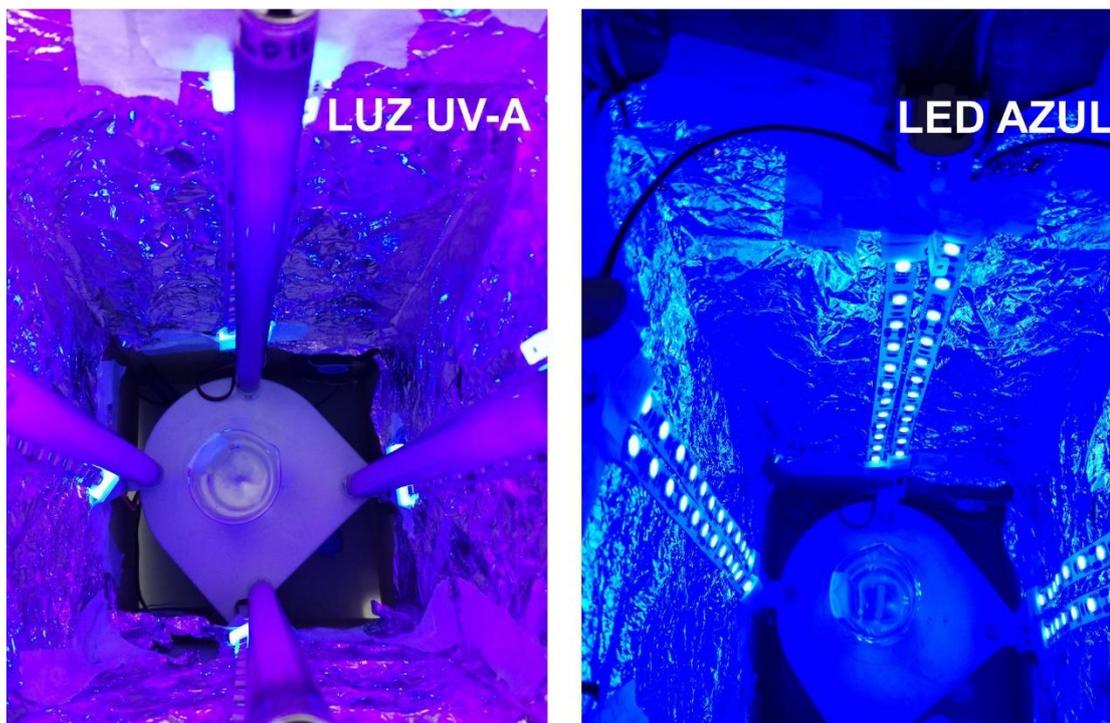


Figura 37. Sistema 1 de degradación, con luz UV-A (4 tubos de luz negra de 8 W, $\lambda = 372$ nm) y led azul (4 tiras de LED azules de 5 W, $\lambda = 462$ nm).

3.6.2 Cuantificación de la OTC

La concentración de OTC y el análisis de los productos de degradación se controlaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) utilizando un sistema LC Dionex UltiMate 3000 RS (Thermo Scientific) acoplado a un espectrómetro de masas de trampa lineal (Thermo LTQ XL), equipado con una fuente de electrospray en modo de iones positivos (Figura 38). La separación se logró utilizando una columna Zorbax Eclipse XDB C18 5 μm (4,6 x 150 mm) operada a 30 °C. La fase móvil consistió en una mezcla de dos soluciones, ácido fórmico al 0,05% en agua (A) y ácido fórmico al 0,05% en metanol (B), en modo gradiente eluido a 0,3 $\mu\text{L min}^{-1}$. La solución A se inyectó a 90,0% durante los primeros 5 min, 100,0% de 5 a 10 min, 100,0% de 10-18 min y 90,0% nuevamente hasta 20 min. Ambas fases móviles se desgasificaron por ultrasonido durante 5 min. El volumen de inyección fue de 20 μL . La OTC se detectó en un tiempo de retención (t_r) de 14,65 min con un límite de cuantificación de 0,1 mg mL^{-1} . Antes del análisis, las muestras se filtraron con filtros PTFE de 0,45 μm de Whatman.

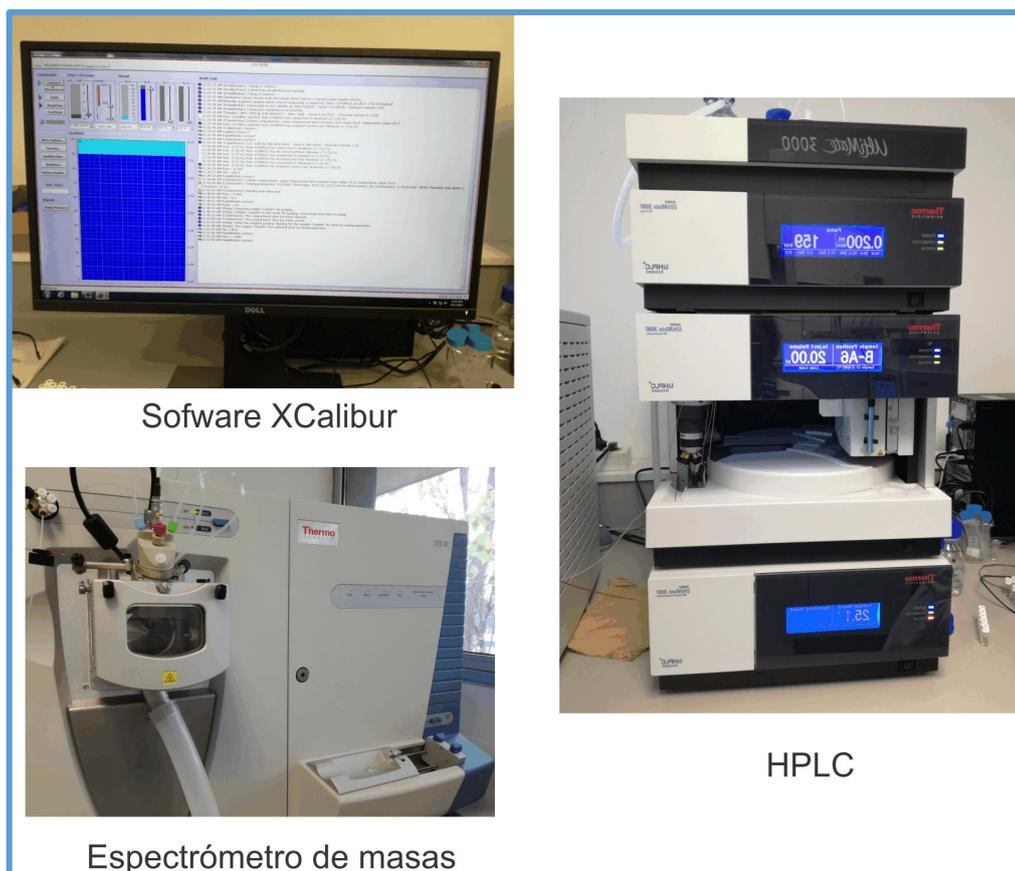


Figura 38. Sistema LC Dionex UltiMate 3000 RS (Thermo Scientific) acoplado a un espectrómetro de masas de trampa lineal (Thermo LTQ XL).

La temperatura del capilar calentado fue de 500 °C. El voltaje de la fuente se ajustó a 5 kV, la velocidad de flujo del gas envolvente fue de 50 u.a y la velocidad del flujo de gas auxiliar fue de 10 u.a. Se usó nitrógeno de alta pureza como gas auxiliar y helio de ultra alta pureza como gas de colisión. Los iones escaneados estaban en el rango de m/z 60,0–500,0. La recopilación y el tratamiento de los datos se analizaron con el software Xcalibur (versión 4.0.27.19, Thermo Fisher Scientific, Inc.). El análisis de LC-MS se realizó en el 3iA en la UNSAM, Argentina.

3.7 Actividad fotocatalítica, electrocatalítica y fotoelectrocatalítica (Sistema 2)

3.7.1 Sistema 2 de degradación

Los ensayos de EO y PEC se llevaron a cabo en una celda de vidrio de tres electrodos no dividida, con chaqueta de agua, que contenía una película delgada como ánodo o fotoánodo, un alambre de Pt como cátodo y un electrodo de referencia de Ag|AgCl (3 mol L⁻¹ KCl). La solución de 100 mL de 5 mg L⁻¹ de OTC con Na₂SO₄

0,050 mol L⁻¹ a pH natural 5,8 se electrolizó potencioestáticamente a un $E_{\text{anod}} = 1,0$ V frente a Ag|AgCl a 25 °C bajo agitación magnética. Las pruebas de PEC se realizaron iluminando la superficie del catalizador con una lámpara LED azul de 36 W Higrow (18 x 2 W), colocada a unos 8 cm del catalizador y cuya irradiación fue de 173 W m⁻² según lo determinado por actinometría (sección 4.6.1) a $\lambda_{\text{máx}} = 450\text{-}460$ nm (Figura 39). Se utilizaron diferentes fotoánodos, que se limpiaron con agua Milli-Q después de su uso. Las especificaciones de las lámparas estudiadas se detallan en la Tabla 10. Algunos ensayos de PEC se realizaron con OTC 5 mg L⁻¹ añadidos a las aguas residuales urbanas. A modo de comparación, algunos experimentos de PEC se realizaron a $E_{\text{anod}} = +1,2$ V frente Ag|AgCl o bajo irradiación con una lámpara LED UV-A semicircular Sun9 x Plus de 36 W (18 x 2 W, $\lambda_{\text{máx}} = 360$ nm) con una irradiación similar que rodea la celda. Los ensayos de PC se llevaron a cabo en medio de sulfato con la lámpara LED azul, sin suministro de corriente. En todos los procesos, la configuración se colocó dentro de una caja de espejo para mejorar la colección de fotones. El pH de todas las soluciones se midió con un medidor de pH Crison GLP 22. Los experimentos en este sistema se realizaron en LEMMA en la Universidad de Barcelona (España).

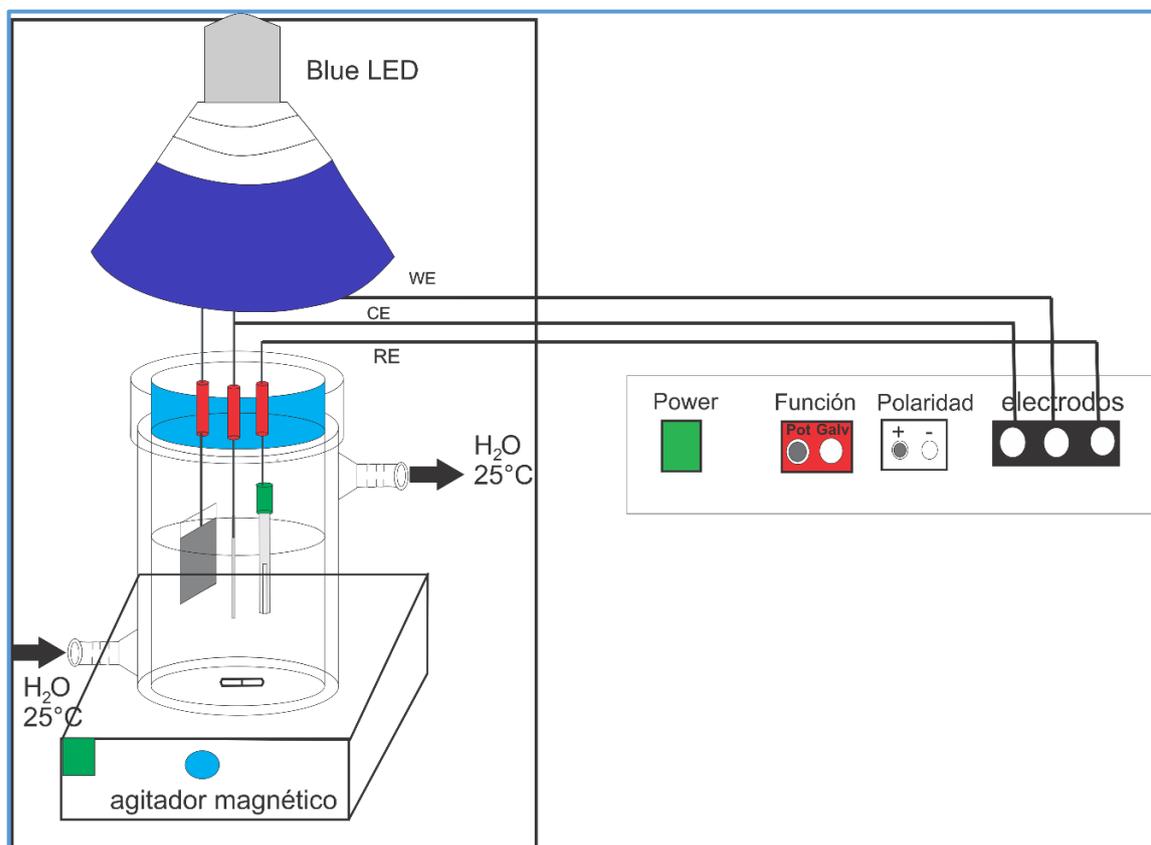


Figura 39. Sistema para la PEC y EO con LED azul de 36 W.

Tabla 10. Especificaciones de las lámparas estudiadas.

Lámpara	Modelo	Potencia	Dimensiones
Led UVA	Sun9x Plus	36 W (18 LEDs x 2 W)	210 mm x 120 mm x 80 mm
Led azul	HIDROW 36 W	36 W (18 LEDs x 2 W)	122 x 121 mm

3.7.2 Actinometría

Para realizar las medidas de intensidad de la luz se usaron los reactivos de tri(oxalato)ferrato (III) de potasio (Alfa Aesar) y de 1,10 fenantrolina monohidratada (Alfa Aesar). Las medidas de actinometría se llevaron a cabo con el mismo sistema para las degradaciones incluyendo los electrodos de referencia de Ag|AgCl y CE de platino conectados a la celda de vidrio y la LED azul de 36 W. Se irradió 100 mL de la solución de $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 6 mmol L⁻¹ y cada cierto intervalo de tiempo, entre 0-60 s, se tomó una alícuota de 1 mL para su posterior medida en el espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 510 nm. Los volúmenes están detallados en la Tabla 11. La distancia entre la LED azul fue de 8 cm.

Tabla 11. Condiciones para las medidas de actinometría de la LED azul.

tiempo irradiación (s)	Fe ²⁺ (mL)	Soluc. Fenantrolina 0,1% (mL)	Soluc. Buffer * (mL)	Volumen final (mL)
0	1	4	0,5	10
20	1	4	0,5	10
30	1	4	0,5	10
40	1	4	0,5	10
60	1	4	0,5	10

*Solución buffer: 8,2 g de acetato de sodio+ 1 mL H₂SO₄ conc. en 100 mL.

3.7.3 Cuantificación de la OTC

La disminución de la concentración de OTC se controló mediante HPLC de fase reversa utilizando un sistema *Waters*, consistente en un cromatógrafo LC 600 equipado con una columna BDS Hypersil C18 de 5 μm (250 mm x 4,6 mm) a 35 °C, y acoplado a un PAD 996 ajustado a $\lambda = 357,8$ nm. La fase móvil era una mezcla 40:60 (v/v) de CH₃CN/H₂O (0,010 mol L⁻¹ KH₂PO₄) a pH 3,0 eluída a 0,6 mL min⁻¹. El volumen de inyección fue de 10

μL . OTC se detectó en un tiempo de retención (*tr*) de 6,3 min con un límite de cuantificación de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Antes del análisis, las muestras se filtraron con filtros PTFE de 0,45 mm de Whatman. Los datos se analizaron con el software Empower Pro y el promedio de los valores se definió mediante curvas detalladas en la sección de Resultados. Los reactivos usados en el análisis de cuantificación se mencionan en la Tabla 12. Los análisis de HPLC se realizaron en LEMMA en la Universidad de Barcelona (España).

Tabla 12. Reactivos usados para el análisis de HPLC.

Reactivos	Fórmula	Marca
Fosfato de monopotasio	KH_2PO_4	Panreac
Acetonitrilo	CH_3CN	Panreac, grado HPLC
Clorhidrato de oxitetraciclina	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$	Sigma Aldrich, grado HPLC

Los productos aromáticos primarios de degradación de OTC después del tratamiento PEC se identificaron mediante LC-QToF-MS utilizando un sistema Agilent 1200 Series acoplado a un espectrómetro de masas AB Sciex Applied Biosystems, que funciona en modo de iones positivos. Se utilizó una columna Zorbax Eclipse XDB C18 Solvent Saver Plus de 3,5 mm (100 mm 3,0 mm) a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, como fase estacionaria. La fase móvil fue una mezcla de dos soluciones, a saber, ácido fórmico al 0,1% en agua (A) y ácido fórmico al 0,1% en metanol (B), en modo de gradiente. La solución A se inyectó al 95,0% durante los primeros 10 min, 5,0% de 10 a 11 min y 95,0% nuevamente hasta 15 min, a un caudal de $0,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Los análisis de LC-MS se realizaron en el Parque Científico de la Universidad de Barcelona (España).

3.7.4 Cuantificación del NPX

La medición del pH, el análisis de HPLC de fase reversa para controlar la concentración de NPX y el análisis LC-QToF-MS para detectar los subproductos primarios de NPX en ensayos PEC se realizaron con los mismos equipos y procedimientos detallados anteriormente. El equipo cromatográfico es el mismo, así como la fase móvil utilizada para la cuantificación de la OTC, la diferencia es que esta fue eluída a $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, produciendo un pico agudo para el NPX ($\lambda = 231 \text{ nm}$) a un tiempo de retención de 5,0 min, con un límite de cuantificación de $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización electroquímica de las semillas ZnO en FTO

Mediante voltamperometría cíclica se realizó la electrodeposición de ZnO sobre un vidrio conductor FTO, con área geométrica de 5 cm^2 , en una ventana de potencial de $-1,3 \text{ V}$ a $0,0 \text{ V}$, una velocidad de 50 mV s^{-1} , temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y un electrolito soporte de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 40). Se registró un pico de reducción irreversible R_1 a un potencial de pico catódico (E_p^c) de $1,1 \text{ V}$ vs Ag|AgCl , que puede atribuirse a la reducción de iones nitrato NO_3^- a iones NO_2^- , con formación de iones OH^- . Esto causa la precipitación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en el cátodo, que puede ser posteriormente deshidratado a ZnO a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [140,204,214]. Reyes y col. [223], reportaron la formación de ZnO, registrando la formación de ZnO a potenciales entre $-1,0$ y $1,2 \text{ V}$, variando las temperaturas de trabajo entre 30 y $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

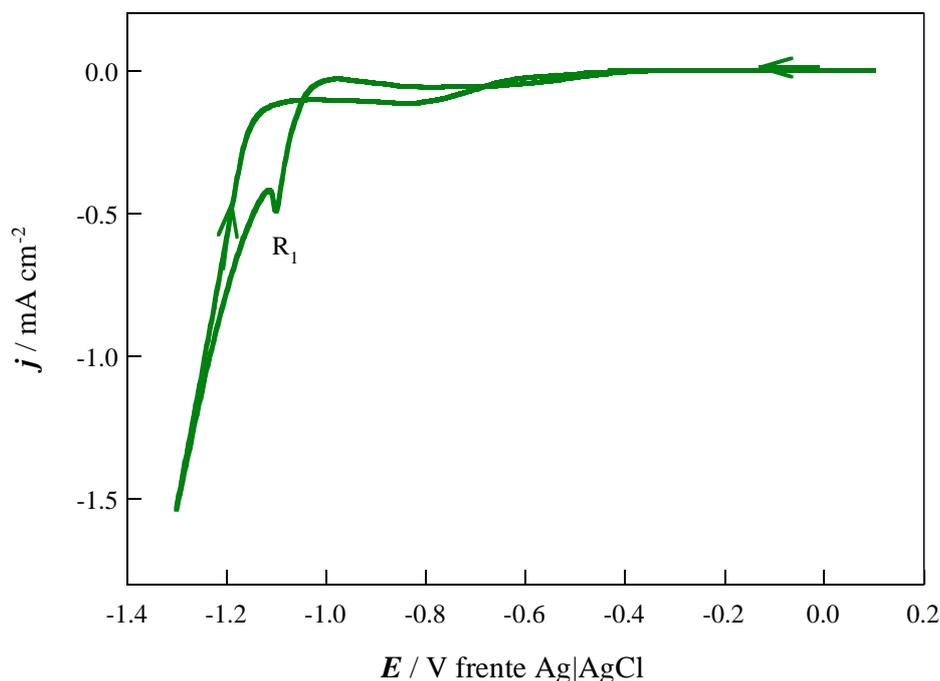


Figura 40. Voltamperograma cíclico registrado para la electrodeposición de ZnO a partir de una solución de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ en NaNO_3 $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, en un electrodo de trabajo FTO de 5 cm^2 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

La electrodeposición de ZnO se basa en la generación de iones OH^- en la superficie del electrodo de trabajo mediante reducción catódica de precursores tales como O_2 , H_2O_2 o NO_3^- en solución acuosa de iones de zinc [224]. En este caso, los iones nitrato provenientes del NaNO_3 pueden actuar como precursores de oxígeno. El mecanismo más estudiado involucra una transferencia de electrones, como resultado de las reacciones indicadas anteriormente (35 y 36), las cuales dan lugar a la siguiente reacción global [204,214,217,218]:



Bajo un potencial de -1,1 V, se produce la reducción de iones nitrato (NO_3^-) generando iones hidroxilo (OH^-) cerca del cátodo (ecuación 35), los cuales reaccionan con los iones zinc (Zn^{2+}) formando inmediatamente el hidróxido de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (ecuación 36) y posteriormente su deshidratación espontánea en ZnO (ecuación 36) a una temperatura de 70 °C [224].

Basándose en esto, se realizó la deposición cronoamperométrica (Figura 41) de semillas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a un potencial catódico constante (E_{cat}) de -1,1 V vs Ag|AgCl a una temperatura de 70 °C durante 180 s, seguido de un tratamiento térmico a 400 °C durante 2 h, para solo mejorar la adherencia de las semillas sobre el sustrato [211], ya que sin calcinación previa solo se evidencian los picos de difracción del ZnO [227]. En la Figura 41, se aprecia que la corriente crece debido al inicio de la nucleación sobre la superficie del electrodo. Luego la corriente llega a su máximo valor y decae hasta tener una corriente constante y comenzar el proceso de crecimiento [145]. En la Figura 42 se ilustra el esquema para el crecimiento de los NRs-ZnO y se muestra la película obtenida.

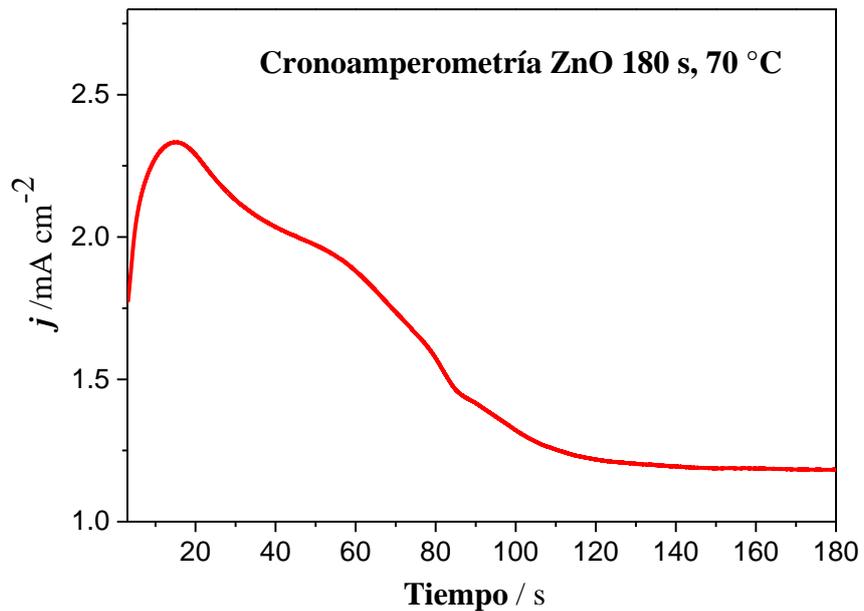


Figura 41. Cronoamperometría de la electrodeposición de ZnO sobre vidrio FTO a un potencial de -1,1 V, 180 s y electrolito soporte NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹.

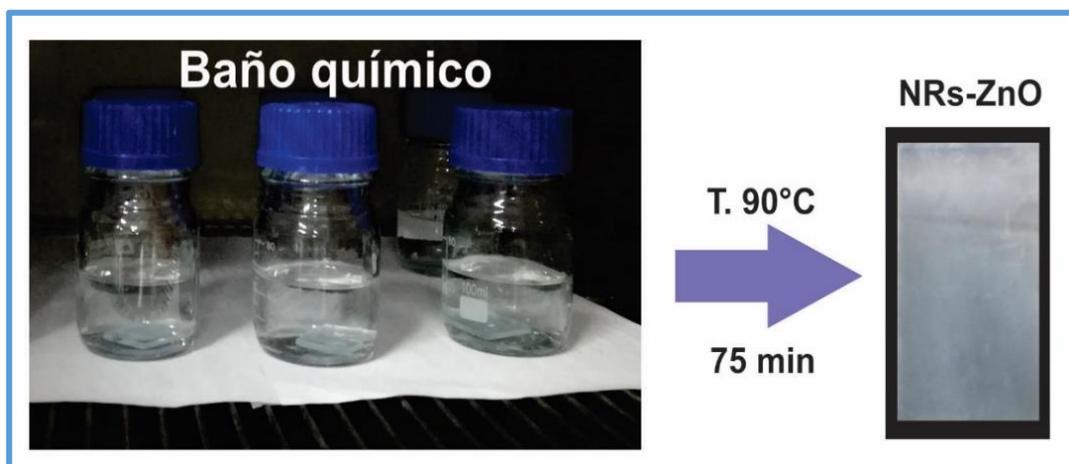


Figura 42. Esquema del baño químico para el crecimiento de los NRs-ZnO sobre las semillas de ZnO (Elaboración propia).

4.2 Caracterización del coloide de TiO₂ por DLS

Se varió la relación molar de TTIP, agua, 2-propanol y DEAH₂ con el fin de encontrar la relación adecuada para la formación de un coloide estable de TiO₂. Las condiciones adecuadas están relacionadas con una relación TTIP: agua, que evite una hidrólisis acelerada (se evitó exceso de agua) y la ayuda de un agente acomplejante (DEAH₂) que controle la

reacción de hidrólisis. Las reacciones de hidrólisis y condensación se detallaron en la sección 2.5.2. Las diferentes relaciones TTIP: agua se analizaron con el fin de conocer el efecto de la relación molar sobre las características fisicoquímicas de las suspensiones obtenidas, para esto; se evaluó por DLS, los tamaños hidrodinámicos de partícula y polidispersidad (Tabla 13). Para la relación TTIP: agua de 1:3, la suspensión fue amarillenta transparente debido a que la relación de TTIP: agua no es la adecuada y conduce a una menor formación del coloide de TiO₂, el cual presentó un tamaño de 7 nm indicando una menor formación de TiO₂ y solo unas pocas partículas formadas ocasionaron la dispersión de luz en el equipo de medición. La relación óptima fue TTIP: agua (1:4), donde las partículas tuvieron un diámetro efectivo de 20,9 nm, polidispersidad de 24,2% y la suspensión presentó una apariencia blanca azulada, indicando la presencia del sol de TiO₂. Al cabo de 5 días se observó la formación de un gel blanco de TiO₂. Cuando se aumentó la relación a 1:5, el diámetro efectivo aumentó a 51,6 nm y la polidispersidad fue de 29,1%, sin embargo el coloide no es tan estable y comienza a formarse más rápidamente, un gel blanco de TiO₂ [228]. El coloide de TiO₂ obtenido se evidencia en la Figura 43.

Tabla 13. Resultados de DLS y observaciones para la síntesis del coloide de TiO₂ a diferentes relaciones molares.

Muestra	TTIP	Agua	2-propanol	DEA	Diámetro efectivo (nm)	Poli dispersidad (%)	Observaciones
M1	1	3	26,6	1,15	7,0	21,7%	Solución transparente amarillenta
M2	1	4	26,6	1,15	20,9	24,2%	Coloide estable blanco azulada
M3	1	5	26,6	1,15	51,6	29,1%	Coloide blanco azulada estable por 6h

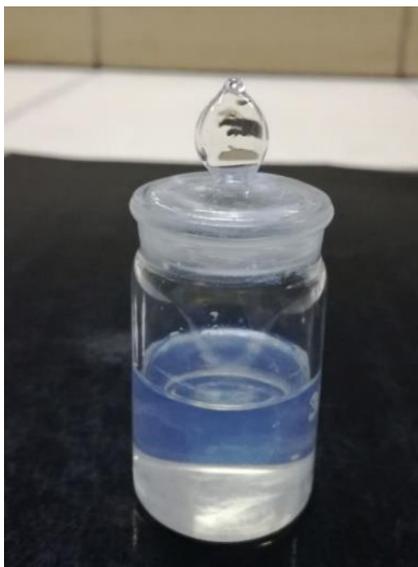


Figura 43. Coloide de TiO_2 obtenido.

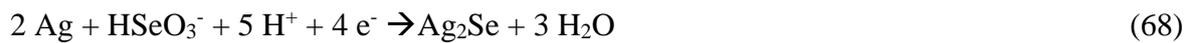
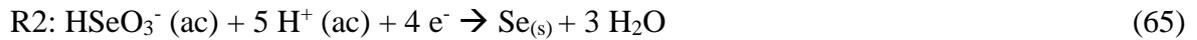
4.3 Caracterización voltamperométrica del Ag_2Se sobre ZnO/TiO_2

Se realizó un estudio electroquímico preliminar por VC utilizando la misma celda de tres electrodos con 50 mL de una solución que contenía KSCN $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, AgNO_3 $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2SeO_3 y $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 a pH 3,0 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El electrodo de trabajo fue la película de ZnO/TiO_2 mostrado en la Figura 44, obtenido después del recubrimiento del coloide de TiO_2 sobre la película de NRs-ZnO.



Figura 44. Películas de NRs-ZnO y películas después del recubrimiento con TiO_2 (3 ciclos, 10 min , 5 cm min^{-1}) sobre los NRs-ZnO calcinadas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 45 muestra dos VC consecutivos registrados para este sistema con un electrodo de trabajo ZnO/TiO₂(3), a 50 mVs⁻¹. En la exploración catódica del primer ciclo (donde el electrodo de trabajo es ZnO /TiO₂) se identifican tres picos de reducción irreversibles consecutivos, R1, R2 y R3, con valores de E_p^c de -0,36, -0,44 y -0,60 V vs Ag|AgCl, respectivamente. El pico R1 corresponde a la reducción monoelectrónica de los complejos $\text{Ag}(\text{SCN})_n^{1-n}$ a Ag de la reacción (64); el pico R2, a la reducción de HSeO₃ a Se mediante la reacción (65); y el pico R3, a la formación de Ag₂Se de la reacción (66) [78]. El proceso de reducción general viene dado por la reacción (67). El pico de R2 se desplazó ligeramente a potenciales más negativos en el segundo ciclo (electrodo de trabajo Ag₂Se sobre ZnO/TiO₂), lo que puede estar relacionado con la formación directa de Ag₂Se a partir de la oxidación de Ag y la reducción de HSeO₃ por la reacción (68). En la exploración anódica, se encontraron dos picos de oxidación irreversibles consecutivos, O1 y O2, con potenciales de pico anódicos E_p^a de -0,01 y +0,19 V vs Ag|AgCl que se pueden asociar con la oxidación de Ag y del enlace químico Se-Se en Ag₂Se, respectivamente [78].



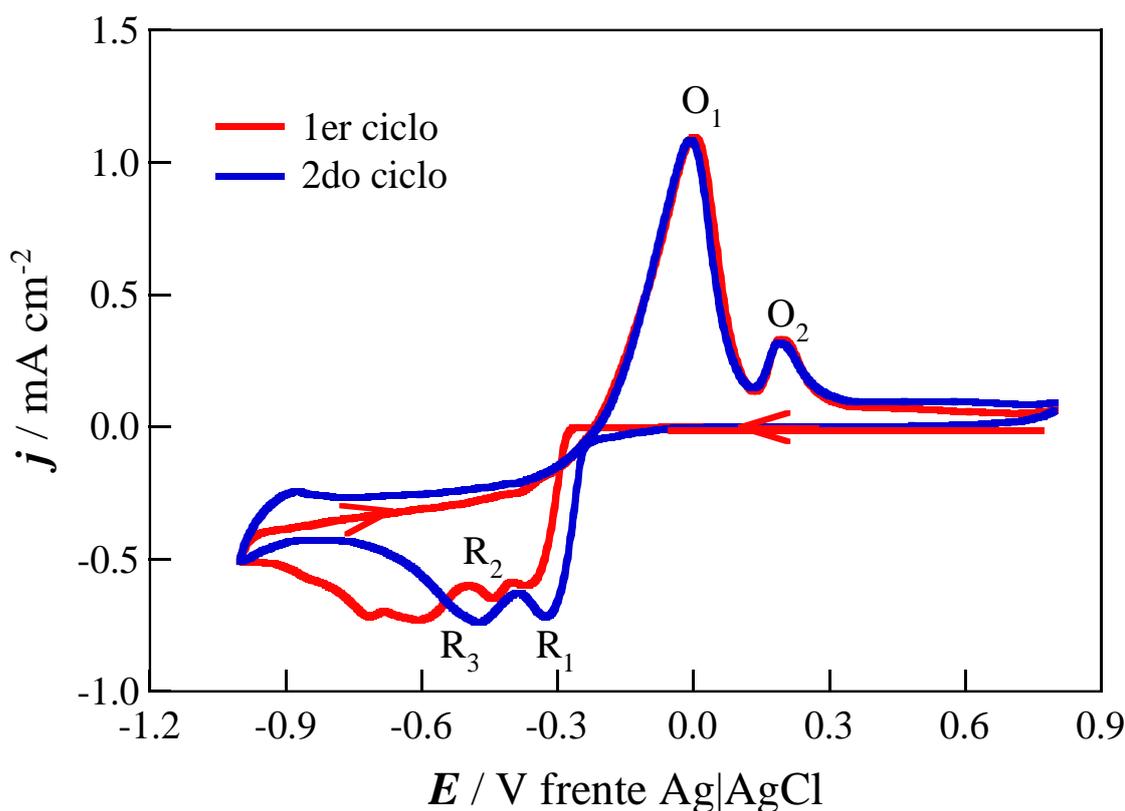


Figura 45. Voltamperogramas cíclicos consecutivos registrados para una solución que contiene AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, KSCN $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, H_2SeO_3 $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y KNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3,0 en un electrodo de trabajo de $5 \text{ cm}^2 \text{ ZnO/TiO}_2(3)$ depositado en FTO a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.4 Caracterización fisicoquímica de los materiales ZnO , ZnO/TiO_2 y $\text{ZnO/TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$

La estructura cristalina de los materiales sintetizados fue comprobada por XRD. La Figura 46 muestra el difractograma con los patrones comparativos para los NRs-ZnO, ZnO/TiO_2 y de $\text{ZnO/TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$. En los tres difractogramas, las señales en $26,4^\circ$; $33,3^\circ$; $37,6^\circ$; $51,3^\circ$; $61,4^\circ$ y $65,5^\circ$ pueden estar relacionadas con la estructura tetragonal de SnO_2 del sustrato (JCPDS No. 41-1445). Esto se debe al pequeño espesor de la película y no a las áreas no recubiertas, ya que esto se descartó de otros análisis analizados posteriormente. Además, los tres difractogramas exhiben los picos de difracción a $31,7^\circ$; $34,3^\circ$ y $36,2^\circ$ correspondientes a los planos (100), (002) y (101) del ZnO con estructura tipo wurtzita hexagonal (JCPDS No. 36-1451). La presencia de un pico bien definido del plano (002), confirma la linealidad de los nanorods de ZnO (línea a de la Figura 46) [214].

En el difractograma de la película de ZnO/TiO_2 obtenida después de un tratamiento

térmico a 550 °C durante 1 h (línea b de la Figura 46), se evidencia dos picos adicionales a 25,5° y 63,0° que corresponden a los planos (101) y (204) respectivamente, correspondiente al TiO₂ con estructura de anatasa (JCPDS No. 21-1272). También se evidencia un plano (200) a un ángulo de 39,1° correspondiente a la fase rutilo del TiO₂. Esto corrobora el recubrimiento efectivo de la matriz de NRs- ZnO. El patrón XRD de ZnO/TiO₂/Ag₂Se en la línea c de la Figura 48, revela un pico característico en 34,8° característico al plano (121) del Ag₂Se (JCPDS No. 04-0783), que puede estar solapado con el plano (002) de ZnO en 34,3°. También se exhibe una señal muy débil a 64,6° que corresponde al plano (200) de la Ag residual (JCPDS No. 04-0783) que se forma a partir de la reacción (28) y se consume parcialmente a partir de la reacción (32). Se realizó adicionalmente un estudio comparativo entre la película de ZnO/TiO₂/Ag₂Se y una película de Ag₂Se sobre FTO para confirmar su formación según el procedimiento establecido (Figura 47). La línea a de la Figura 47 evidencia la existencia de señales en 34,8°; 39,0° y 40,1° asociadas con los planos (112), (013) y (122) del β-Ag₂Se ortorrómbico (JCPDS No. 24-1041), junto con una pequeña señal en 64,6° relacionada con la Ag. En la Tabla 14, se detallan los planos característicos para las películas estudiadas. Para verificar la existencia del Ag₂Se, se realizó una caracterización por espectroscopía Raman.

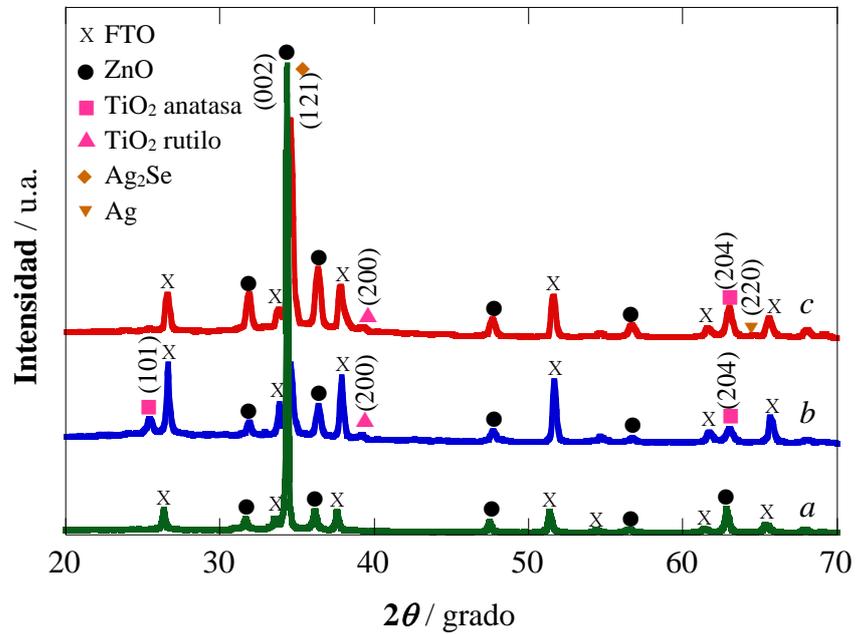


Figura 46. Patrones XRD de las películas delgadas sintetizadas (a) NRs-ZnO en FTO, (b) ZnO/TiO₂(3) y (c) ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se (600). Se marcan los planos cristalográficos de cada componente, que incluyen anatasa y rutilo de TiO₂, así como Ag residual.

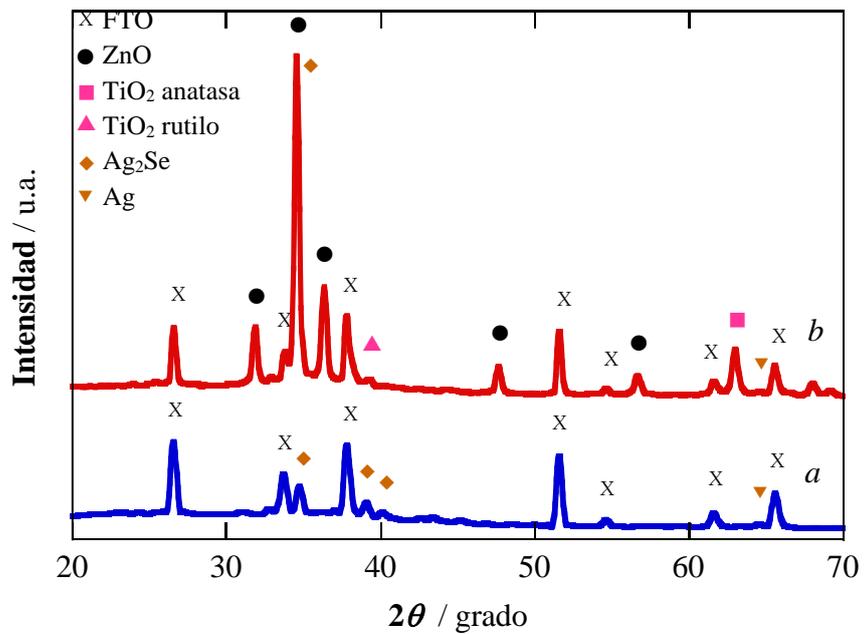


Figura 47. Patrones de XRD para las películas delgadas sintetizadas (a) Ag₂Se (600) y (b) ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se (600) sobre FTO. Se marcan los planos cristalográficos de cada componente, incluida la anatasa y el rutilo de TiO₂, así como la Ag residual.

Tabla 14. Planos característicos según XRD, para las películas estudiadas.

NRs-ZnO	ZnO/TiO ₂	ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se	Ag ₂ Se	Plano	Compuesto	Referencia
<i>2θ</i>						
-	25,5	-	-	101	TiO ₂ anatasa	[208,220,221]
31,7	31,9	31,9	-	100	ZnO	[211]
34,3	34,6	34,7	-	002	ZnO	[211]
-	-	34,8	34,8	121	Ag ₂ Se	[78]
36,2	36,4	36,4	-	101	ZnO	[211]
-	-	-	39,0	013	Ag ₂ Se	[231]
	39,1	39,2		200	TiO ₂ rutilo	[220,221]
-	-	-	40,1	122	Ag ₂ Se	[231]
47,5	47,7	47,6	-	102	ZnO	[216]
56,6	56,7	56,7	-	110	ZnO	[216]
62,8	62,8	62,8	-	103	ZnO	[216]
-	63,0	63,0		204	TiO ₂ anatasa	[208,220,221]
-	-	64,6	64,6	220	Ag	[232]
67,9	68,0	68,0		112	ZnO	[216]

Los componentes de las películas delgadas también se identificaron mediante espectroscopía Raman. La Figura 48 representa el espectro obtenido para el ZnO y sus modos de simetría se detallan en la Tabla 15. Los grupos teóricos predicen que el ZnO pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 que indican los modos de los fonones cercanos al centro de la zona de Brillouin igual a $A_1 + 2 B_1 + E_1 + 2 E_2$ [233]. Los modos polares A_1 y E_1 se dividen en modos ópticos transversal (TO) y longitudinal (LO), ambos modos activos en Raman e infrarrojo. El modo E_1 (LO) está asociado con la presencia de vacantes de oxígeno, Zn intersticial o sus complejos. Los modos B_1 son inactivos al Raman e infrarrojos (modos silenciosos) [224,225]. Los modos E_2 no son polares y sólo son activos en Raman e indican buena cristalinidad.

La banda a 92 cm^{-1} se asocia al modo de fonón no polar E_2^{low} de ZnO y se atribuye a las vibraciones de la red de los átomos de zinc [235], mientras que el otro modo vibracional de fonón no polar E_2^{high} apareció a 434 cm^{-1} y está relacionado con la vibración de la red de los átomos de oxígeno y se utiliza para caracterizar la fase wurtzita de ZnO y su deformación [235]. En contraste, las bandas observadas a 241 , 554 y 627 cm^{-1} se pueden atribuir a los modos silenciosos B_1^{low} , B_1^{high} y $TA + B_1^{\text{high}}$ de ZnO. La banda a 376 cm^{-1} se asigna al modo A_1 (TO) de los NRs-ZnO y la banda a 330 cm^{-1} está relacionada al proceso multifonón $2E_2(M)$ [235].

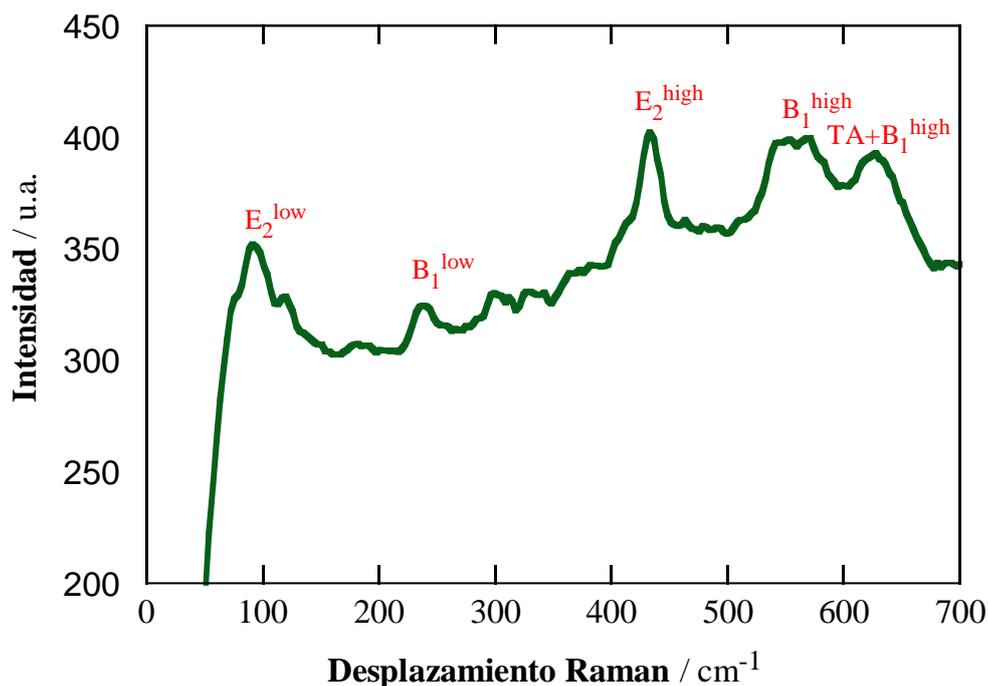


Figura 48. Espectro Raman con los principales modos de vibración registrados para NRs-ZnO.

Tabla 15. Bandas experimentales y referenciales del espectro Raman de los NRs-ZnO.

Bandas experimentales (cm ⁻¹)	Bandas referenciales NRs ZnO (cm ⁻¹)	Modos de simetría	Referencias
92	100,5	E ₂ ^(low)	[226,227]
241	270	B ₁ ^(low)	[226,227]
330	332	2E ₂ (M)	[234]
376	376	A ₁ (TO)	[234]
434	439	E ₂ ^(high)	[226,228]
554	541	B ₁ ^(high)	[235]
625	618	TA+B ₁ ^(high)	[235]

La Figura 49 presenta los espectros Raman de las diferentes películas y sus bandas características correspondientes del ZnO/TiO₂ se muestran en la Tabla 16. Se pueden asociar tres bandas a 322, 437 y 574 cm⁻¹ al E₂ (high)- E₂ (low) (de las subceldas de los átomos de Zn y O) [70,225], E₂^{high} y B₁^(high) de los NRs- ZnO, respectivamente [225,226,227].

El TiO₂ con estructura de anatasa tiene seis modos activos al Raman que son A_{1g}+ 2 B_{1g}+ 3 E_g y tres modos A_{2u}+ 2 E_u activos al infrarrojo. La vibración B_{2u} es inactiva al Raman e

infrarrojo [238]. La banda más intensa a 145 cm^{-1} (línea a de la Figura 49) junto con las de 198 y 639 cm^{-1} , corresponde al modo E_g , mientras que la banda a 397 cm^{-1} se debe al modo B_{1g} y la de 516 cm^{-1} al doblete de los modos A_{1g} y B_{1g} [90,96,229].

En el caso de la película delgada $\text{ZnO}/\text{TiO}_2(3)/\text{Ag}_2\text{Se}(600)$, el hallazgo más relevante fue el pico fuerte a 136 cm^{-1} que se puede evidenciar en la línea b de la Figura 49, que se asocia con el enlace Ag-Se [239] y, por lo tanto se confirma la presencia de Ag_2Se que no era tan clara en el difractograma de la Figura 47b. El espectro también resalta dos bandas mucho más débiles a 390 y 630 cm^{-1} , relacionadas con los modos B_{1g} y E_g de TiO_2 .

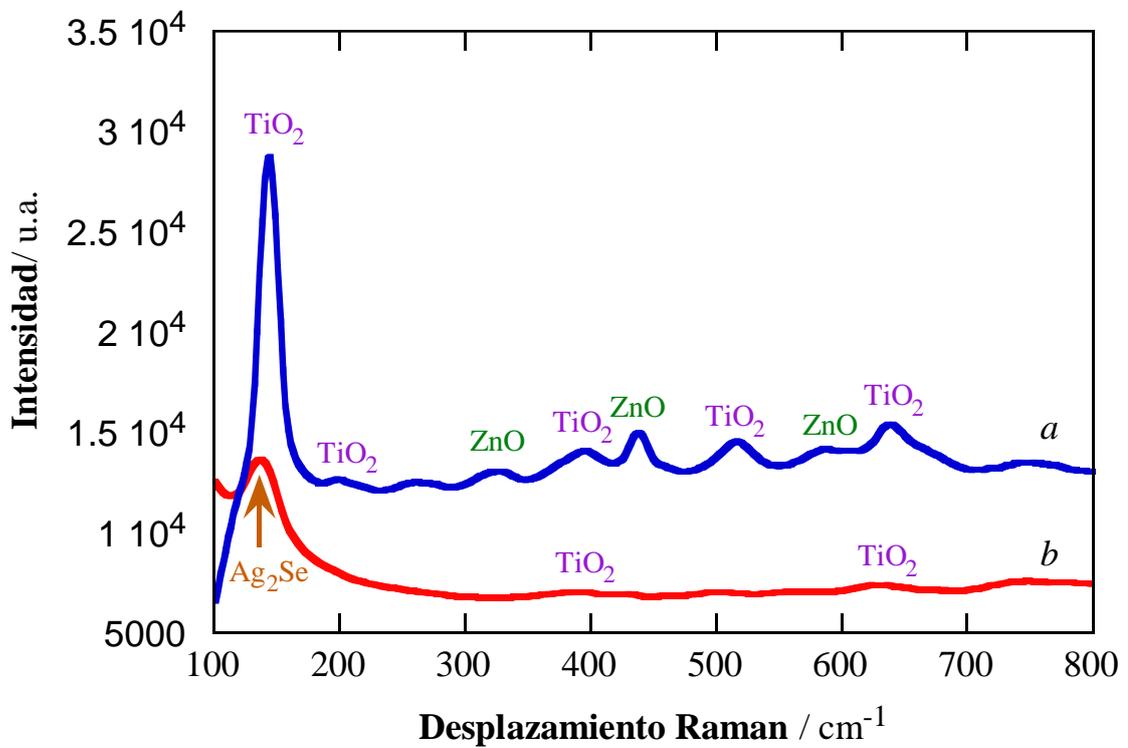


Figura 49. Espectros Raman para (a) $\text{ZnO}/\text{TiO}_2(3)$ y (b) $\text{ZnO}/\text{TiO}_2(3)/\text{Ag}_2\text{Se}(600)$ en FTO.

Tabla 16. Bandas experimentales y referenciales de las películas de ZnO/TiO₂.

Bandas experimentales (cm ⁻¹)	Bandas referenciales (cm ⁻¹)	Modo de simetría	Compuesto	Referencias
145	147	E _g	anatasa	[90,96,229]
198	198	E _g	anatasa	[90,96,229]
322	332	[E ₂ ^(high) -E ₂ ^(low)]	ZnO	[237]
397	398	B _{1g}	anatasa	[90,96,229]
437	439	E ₂ ^(high)	ZnO	[226,228]
516	515	A _{1g} y B _{1g}	anatasa	[238]
574	540-580	B ₁ ^(high)	ZnO	[226,227]
639	640	E _g	anatasa	[90,96,229]

Las imágenes registradas con varios aumentos por HRTEM de la película de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) se presentan en la Figura 50. Los *nanorods* presentan una longitud promedio de al menos 500 nm, y se evidenció la presencia de muchas partículas esféricas unidas a las paredes, que podrían estar relacionadas plausiblemente con Ag o Ag₂Se (Figura 50b).

La Figura 51a representa el espectro EDX en modo STEM de la misma película delgada, confirmando de manera cualitativa la presencia de los elementos Zn, Ti, O, Ag y Se. La Figura 51b muestra el mapeo de tales elementos a 400,000 en un área de exploración seleccionada. Se puede apreciar que los elementos más abundantes a lo largo del *nanorod* son Zn, Ti y O, relacionados a la presencia de una estructura de ZnO subyacente recubierta con películas de TiO₂. Por el contrario, la Ag estaba claramente concentrada en los puntos brillantes laterales unidos a la barra. Los átomos de Se no eran tan abundantes, pero también podrían estar asociados a esas mismas regiones. Esto significa que el paso final de electrodeposición promovió la decoración no solo con nanopartículas de Ag₂Se, sino también con Ag metálica residual, confirmando así la señal identificada en el difractograma de la Figura 46 (línea c).

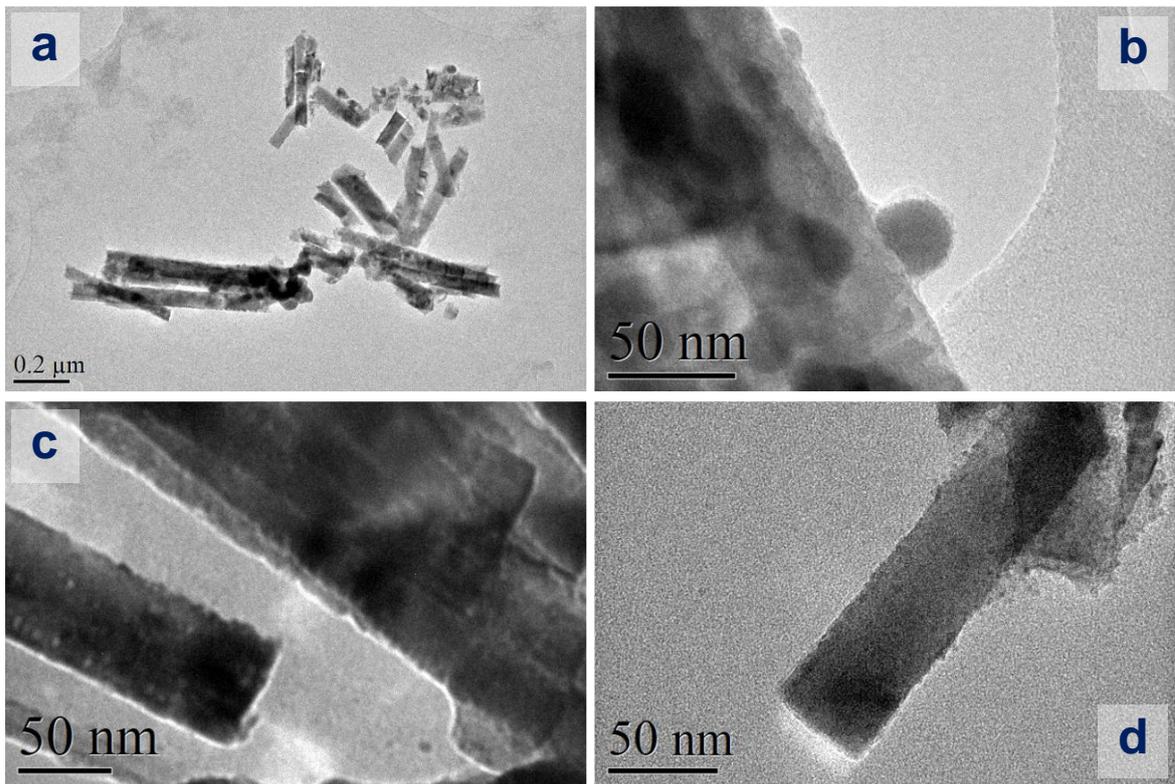


Figura 50. (a-d) Imágenes HRTEM para las películas de ZnO/TiO₂(3)Ag₂Se(600).

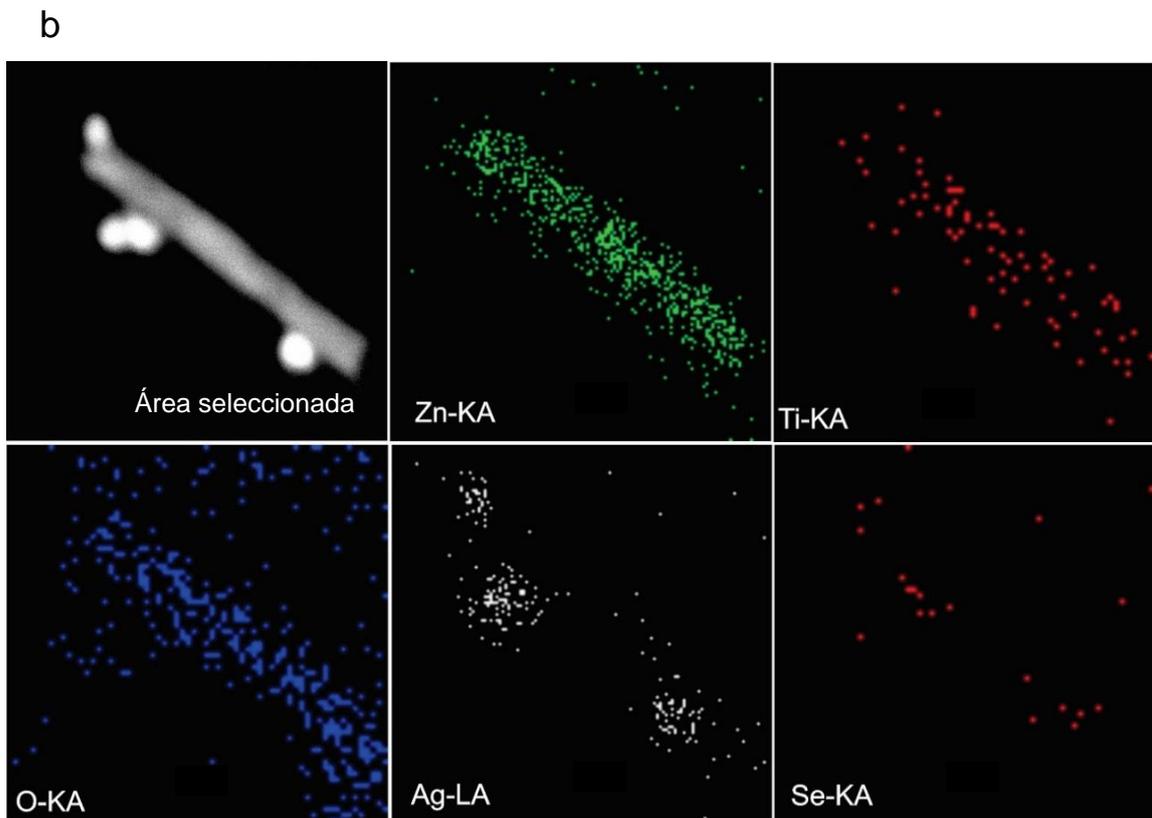
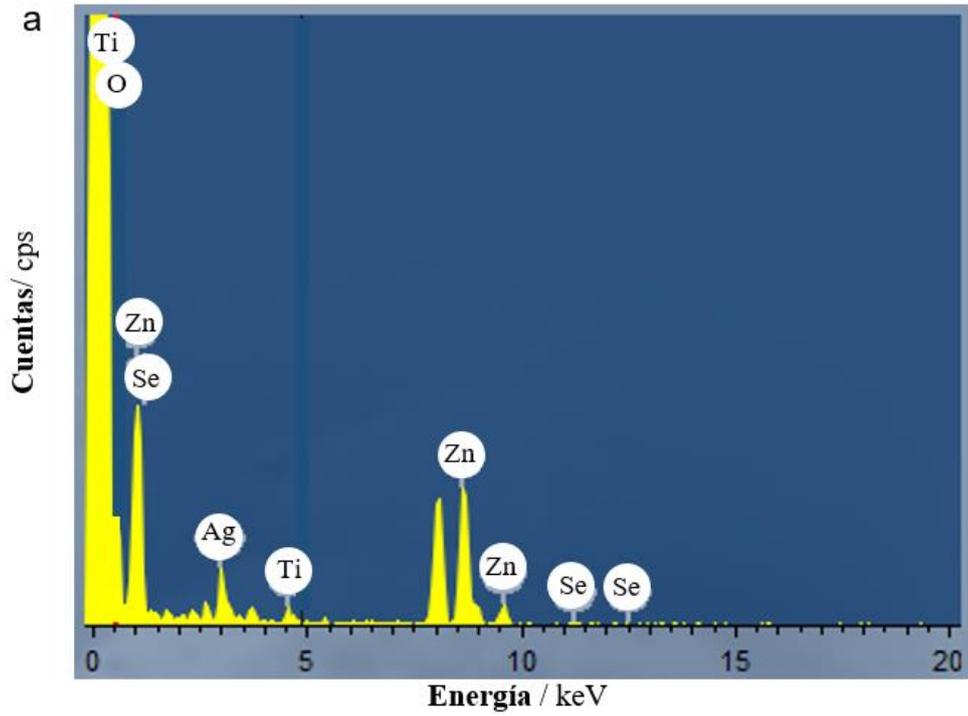


Figura 51. (a) Espectro EDX para la película delgada de la Figura 50. (b) Mapeo elemental a 400,000x, que muestra el área seleccionada de exploración y la distribución de Zn, Ti, O, Ag y Se.

Se realizó un análisis HRTEM más detallado, como se muestra en la Figura 52. En una de las réplicas de muestra preparadas, el revestimiento se removió y su morfología se puede observar en la Figura 54a. Se identifica los NRs con una longitud nanométrica y sus paredes están decoradas con NPs bastante redondeadas como la resaltada en amarillo. Una segunda réplica sirvió para hacer un análisis transversal. Se observó una cierta alineación de los NRs en el FTO (Figura 54b), donde una de los NPs se resalta en azul. Una vista más cercana en la Figura 54c permite identificar un cierto grado de enredo de los NRs, probablemente debido a la preparación de la muestra, y una longitud total mayor de 500 nm, lo que concuerda con lo encontrado en la imagen HRTEM de la Figura 50. En esta micrografía HAADF-STEM de corte transversal del fotoánodo, se distribuyen varios puntos a lo largo de los NRs. El análisis EELS de uno de ellos, resaltado como un punto más brillante, informa sobre la distribución elemental. Corroborar que las NPs redondeadas que decoran los *nanorods* son ricos en Ag y Se (ver la intensidad máxima de ambos elementos en el área del punto brillante), mientras que los *nanorods* son ricos en Ti y O como corresponde a la presencia de las capas de TiO₂ que recubren el ZnO subyacente.

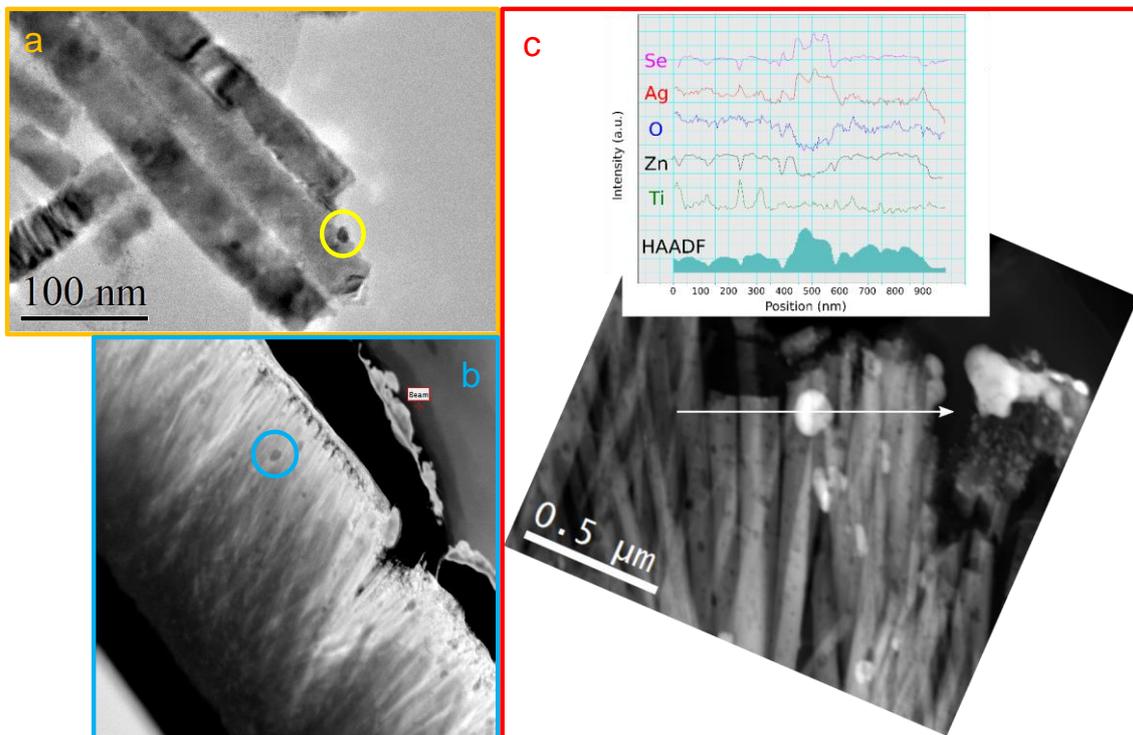


Figura 52. Imágenes HRTEM del ZnO/TiO₂/Ag₂Se: (a) Polvo raspado del soporte de FTO, a 60,000 ×, y (b) vista en sección transversal de los NRs alineados en la película delgada, a 15,000×. (c) Análisis transversal HAADF-STEM del fotoánodo, junto con la distribución elemental (datos EELS).

Las características morfológicas de las películas delgadas fueron analizadas por FE-SEM. La Figura 53 representa las imágenes obtenidas para los NRs-ZnO a dos aumentos diferentes (Figura 53a y b) mostrando que los nanorods han crecidos verticalmente y presentan forma hexagonal. Sus diámetros se calcularon utilizando el software ImageJ y mediante un ajuste lognormal del histograma, se determinó un diámetro promedio de 55 nm. Se obtuvo un mayor diámetro promedio (61 nm) de los *nanorods* en la película delgada ZnO/TiO₂(3), pero con mayor rugosidad debido a las capas de TiO₂, como se puede ver en las imágenes de la Figura 53c y d. En el caso de la película delgada de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600), las imágenes (e) y (f) revelan que las nanopartículas de Ag₂Se recubrieron la superficie de la mayoría de los nanorods con estructuras en forma de roseta. Esto es particularmente evidente en la parte superior de las barras, que muestran las rosetas nanoestructuradas, mientras que a lo largo de las paredes de las barras las partículas aparecían como pequeñas protuberancias. Estos hallazgos corroboran la formación de NRs-ZnO, recubiertos uniformemente con TiO₂ y finalmente decorados con nanopartículas de Ag₂Se.

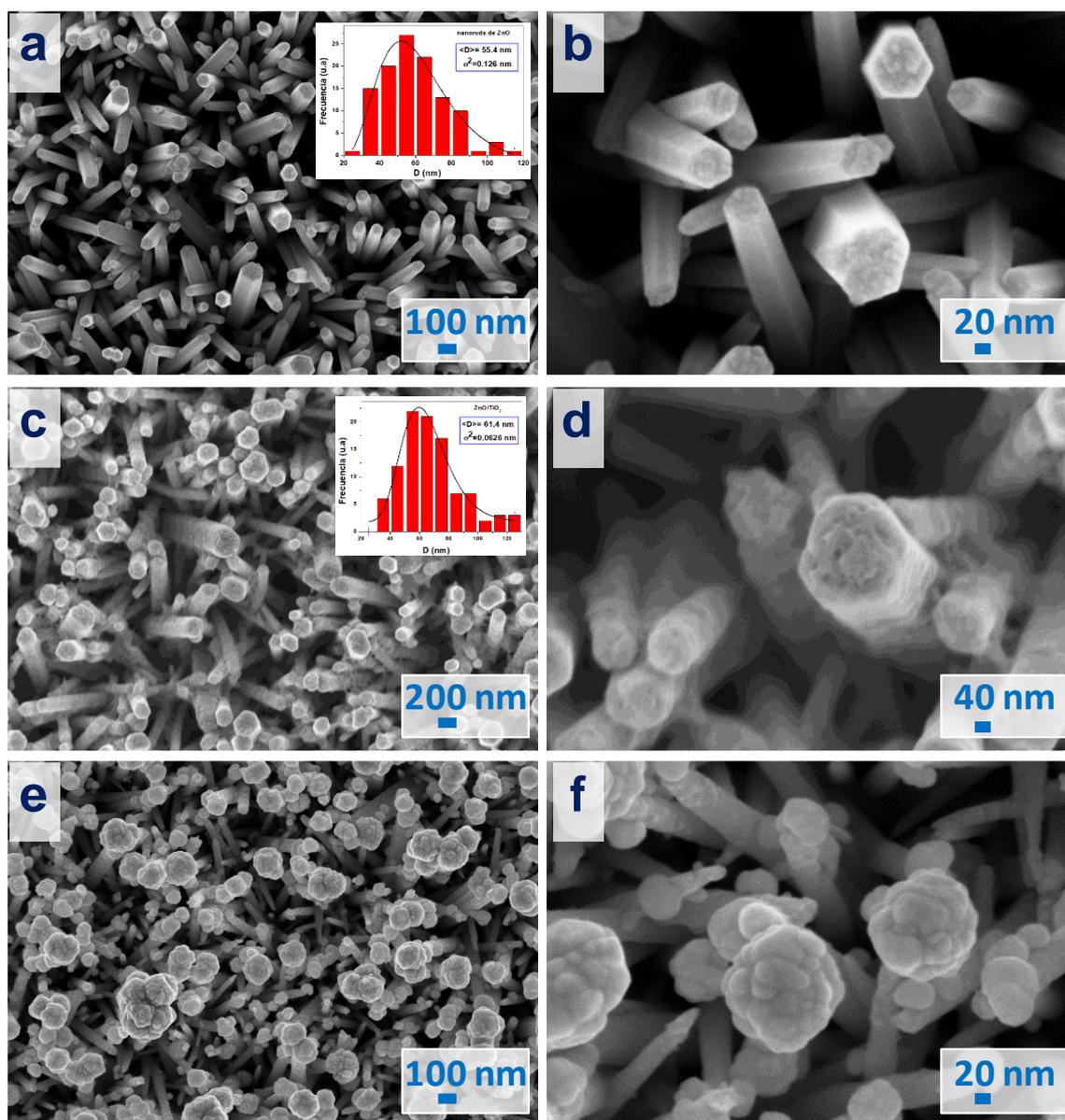


Figura 53. Imágenes FE-SEM para las películas delgadas en FTO de (a, b) NRs-ZnO, (c, d) ZnO/TiO₂(3) y (e, f) ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600). Aumento: (c) 50,000 x, (a, e) 100,000 x, (d) 200,000 x y (b, f) 400,000 x. Inserto (a) Distribución de tamaño de partícula con ajuste logarítmico normal de los NRs-ZnO y (c) ZnO/TiO₂(3).

La Figura 54 muestra las imágenes confocales en 3D grabadas para NRs- ZnO, Ag₂Se (600), ZnO/TiO₂(3) y ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) en FTO. Su grosor se calculó a través de un *software* Leica Map DCM 3D a partir de las imágenes 2D seleccionadas de 10 puntos de cada capa depositada. Los valores máximos y medios obtenidos para el mismo punto de las películas delgadas anteriores se ilustran en la Figura 55. La Tabla 17 evidencia los espesores de las películas en diferentes puntos del recubrimiento correspondiente sobre FTO. El

material final puede considerarse como una película delgada, con un espesor medio de 1,19 μm . La mayor contribución fue de los NR- ZnO, con un valor medio de 0,85 μm . Las tres capas de TiO₂ contribuyeron con un grosor de 0,19 μm , el cual fue aumentado con las electrodeposiciones de Ag₂Se. Los espesores medios resumidos se muestran en la Tabla 18. Estos datos fueron utilizados para determinar el E_{gap} de las mismas películas delgadas por DRS UV/Vis.

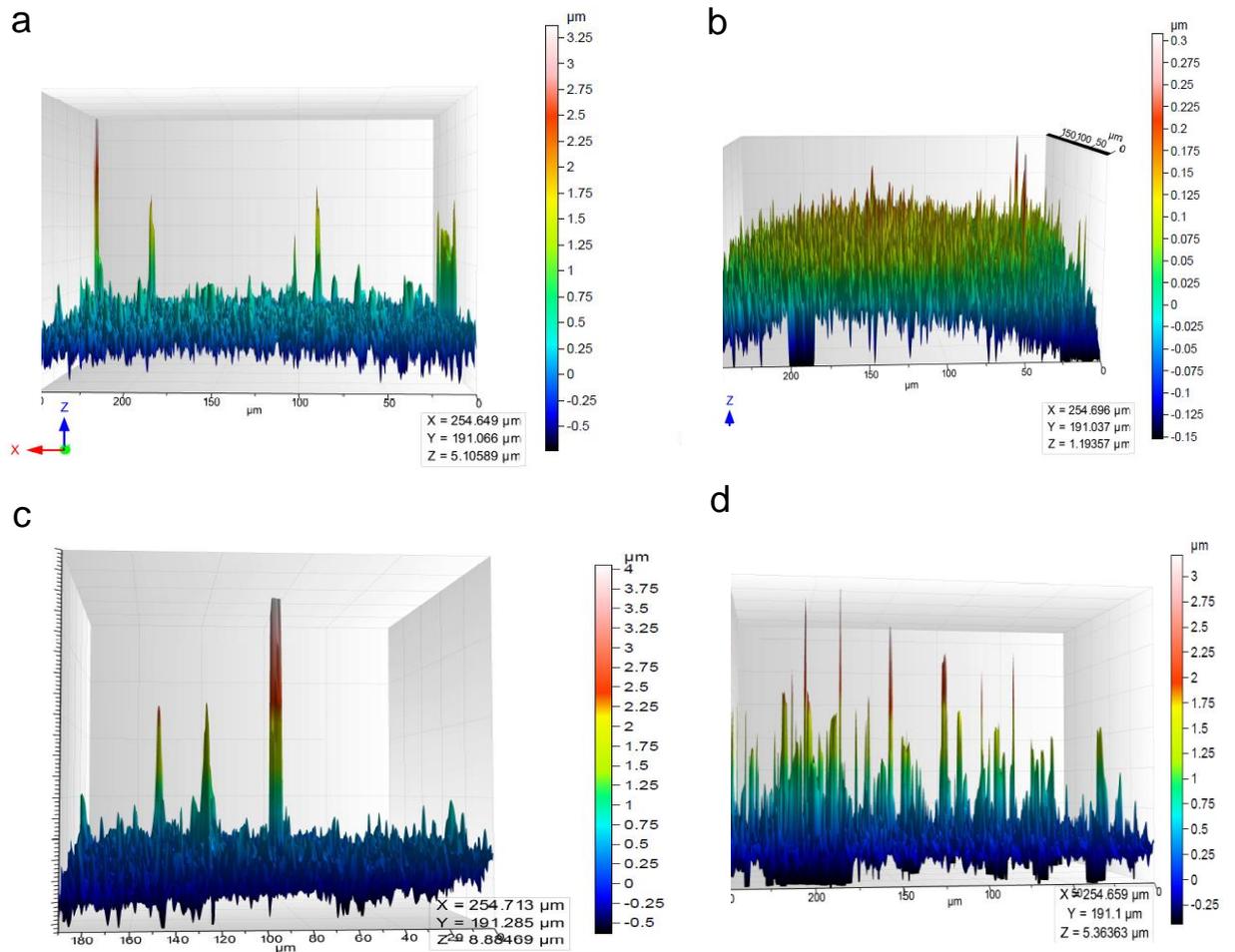


Figura 54. Imágenes confocales en 3D de un punto de las películas delgadas (a) NR-ZnO, (b) Ag₂Se (600), (c) ZnO/TiO₂(3) y (d) ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se (600).

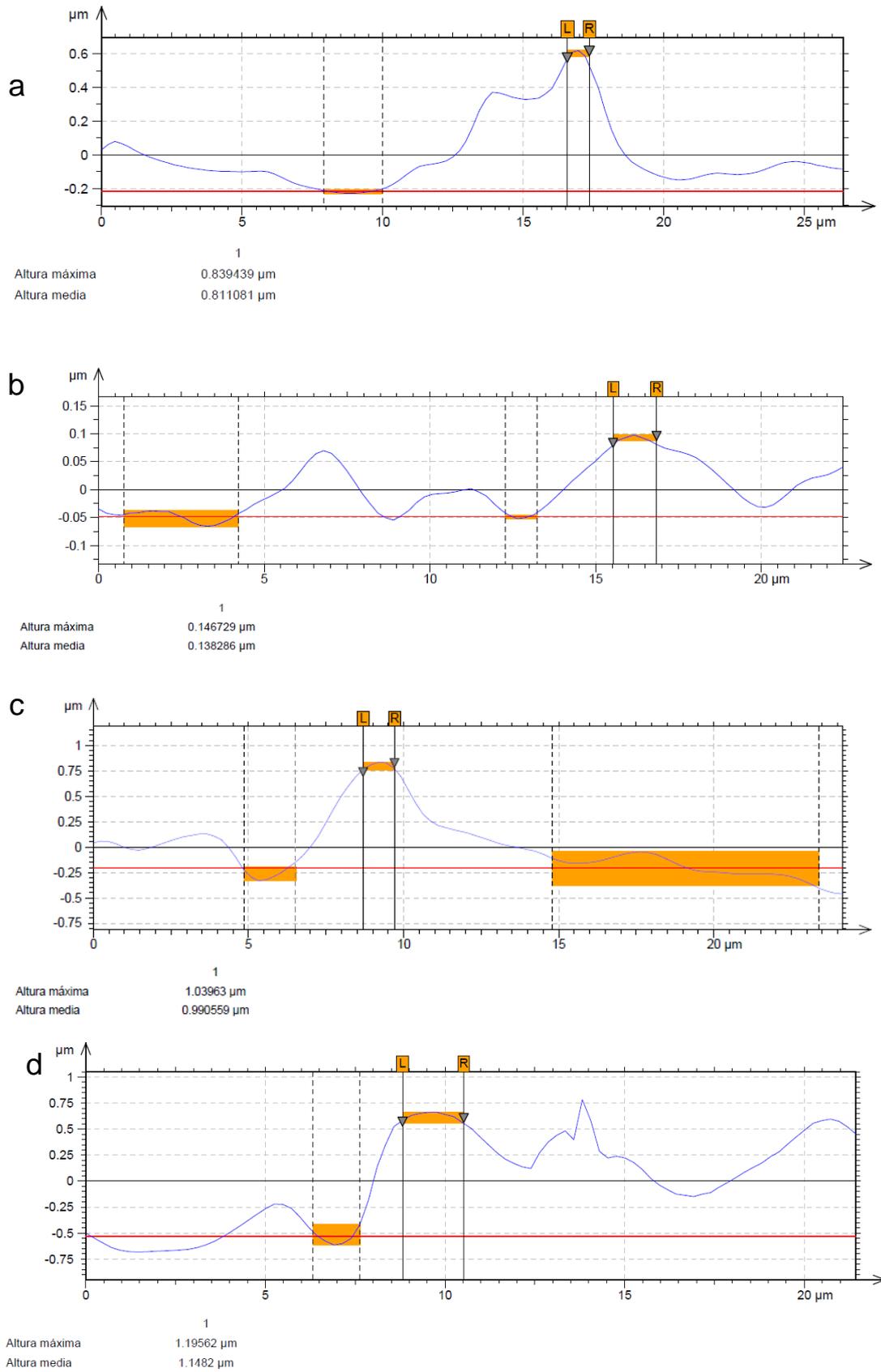


Figura 55. Mediciones de espesores máximos y medios a partir de imágenes 2D correspondientes a las imágenes 3D de la Figura 56. (a) NR-ZnO, (b) Ag₂Se (600), (c) ZnO/TiO₂(3) y (d) ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se (600).

Tabla 17. Espesor medio de películas delgadas sintetizadas sobre FTO.

Muestra	Película	Espesor (μm)										
		Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	Punto 7	Punto 8	Punto 9	Punto 10	Promedio (\pm Error)
M1	ZnO	1,00	0,69	1,13	0,50	0,84	0,88	0,75	0,99	0,79	0,70	$0,83 \pm 0,11$
M3	ZnO	0,85	0,91	0,87	0,80	0,90	0,78	0,76	0,98	1,00	0,86	$0,87 \pm 0,047$
M5	ZnO/TiO ₂	0,99	0,51	1,68	1,08	1,21	1,31	1,05	1,02	0,88	1,01	$1,07 \pm 0,177$
M7	ZnO/TiO ₂	0,60	0,79	0,85	0,88	1,28	1,06	1,19	0,98	1,15	1,22	$1,00 \pm 0,129$
M11	ZnO/ TiO ₂ /Ag ₂ Se	0,84	1,75	1,25	1,00	0,98	1,42	1,03	1,14	1,28	1,39	$1,21 \pm 0,158$
M12	ZnO/ TiO ₂ /Ag ₂ Se	0,52	1,99	0,98	1,82	0,50	0,99	1,35	1,52	0,87	1,03	$1,16 \pm 0,297$
M21	FTO/Ag ₂ Se	0,11	0,14	0,22	0,10	0,20	0,10	0,12	0,16	0,10	0,13	$0,138 \pm 0,0252$

Recubrimiento de TiO₂ (3 veces) por *dip coating*;

Electrodeposición de Ag₂Se por 600 s.

El margen de error tiene un nivel de confidencialidad de 95%.

Tabla 18. Espesor medio de películas delgadas sintetizadas sobre FTO.

Película delgada	Espesor (μm) ^c
NRs ZnO	$0,85 \pm 0,06$
Ag ₂ Se (600) ^a	$0,14 \pm 0,03$
ZnO/TiO ₂ (3) ^b	$1,04 \pm 0,15$
ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600) ^{a,b}	$1,19 \pm 0,21$

^a electrodeposición de Ag₂Se por 600 s.

^b recubrimiento de TiO₂ con tres ciclos consecutivos.

^c Valor promedio de 20 medidas. Error con 95% de nivel de confianza.

La determinación de los estados de oxidación de los materiales sintetizados como el ZnO, ZnO/TiO₂ y ZnO/TiO₂/Ag₂Se se realizó por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X. El espectro total de la película ZnO/TiO₂(3) se puede evidenciar usando el software Multipack (Figura 56). Para esta película, el espectro de Zn 2p (Figura 57a) presenta una banda a 1022,8 eV, correspondiente al Zn 2p_{3/2} que es cercano a los reportados para los *nanorods* de ZnO, con valores de 1022 eV [239, 240].

El espectro del núcleo de Ti 2p (Figura 57b) presenta el estado de oxidación de Ti (IV) con una energía de enlace a 459,5 eV y 465,3 eV que corresponden al Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} del Ti⁴⁺, respectivamente. Estos resultados se relacionan con la bibliografía [242], [243] que reportan bandas a 459,6 y 465,4 eV. El enlace Ti-O se confirma a partir de la deconvolución del pico

del espectro de O 1s, donde el componente asociado con el O enlazado al Ti (IV) (en TiO₂) corresponde a una energía de enlace a 530,7 eV. En el espectro de O 1s, la banda a 530,7 eV también es asignada al O²⁻ del enlace Zn-O del ZnO [244]. Adicionalmente, en el espectro O 1s se evidencia la presencia de segundo pico 531,3 eV relacionado a los grupos OH adsorbidos a la superficie del ZnO [244] y un tercer pico a 532,5eV que comúnmente se atribuye a defectos de O y grupos hidroxilos superficiales del TiO₂ [242].

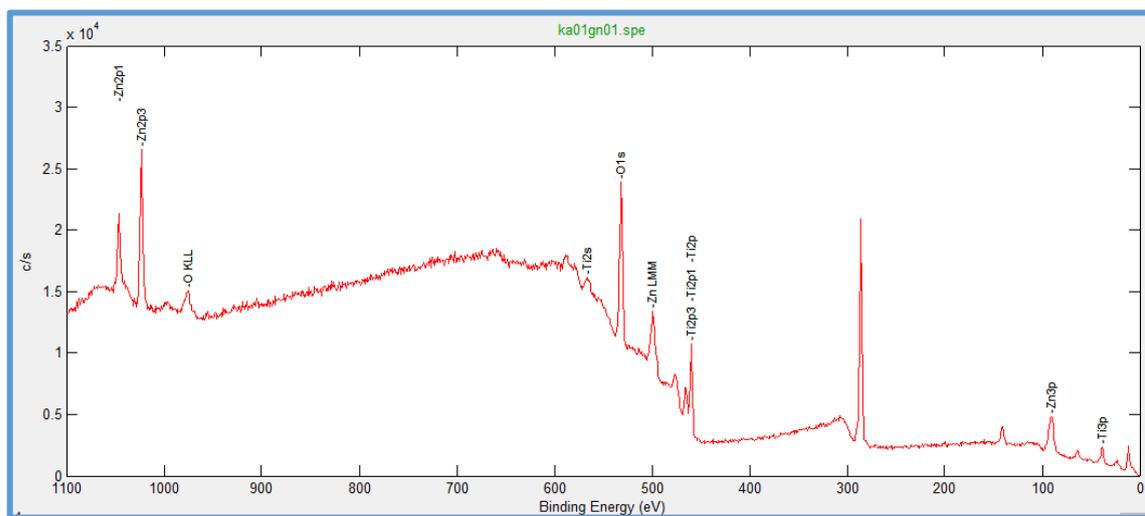
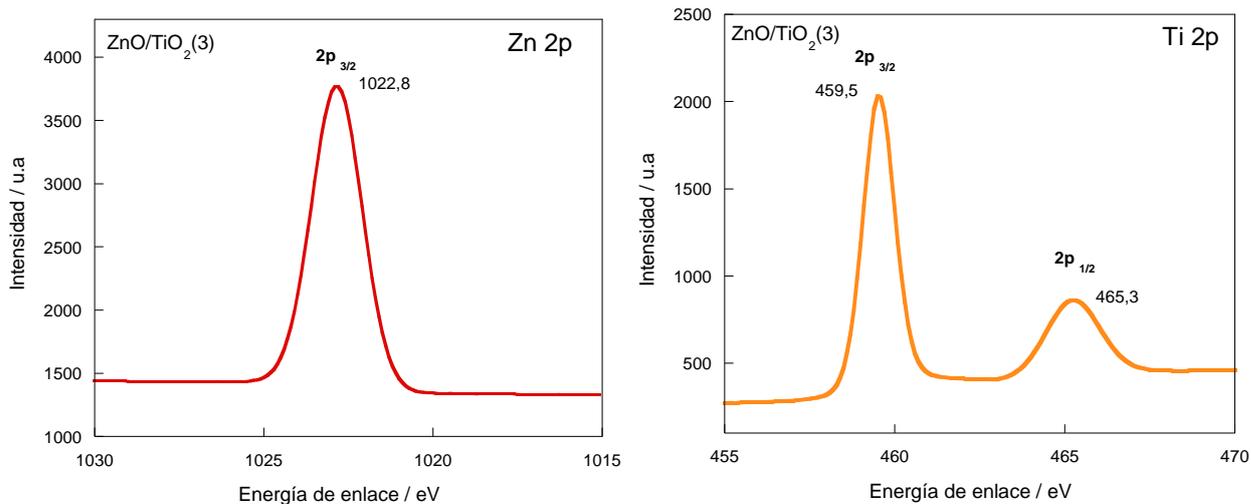
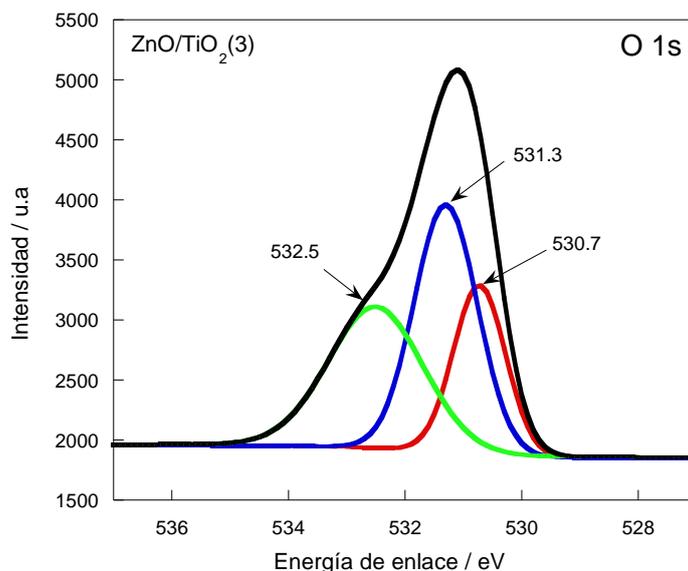


Figura 56. Espectro XPS de la película de ZnO/TiO₂(3).



(a)

(b)



(c)

Figura 57. Espectro XPS de la película de ZnO/TiO₂(3), (a) Zn 2p, (b) Ti 2p y (c) O 1s.

El espectro XPS general de la película delgada ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) se muestra en la Figura 58a y el espectro correspondiente para cada elemento se representa en la Figura 58b-f. Como se aprecia en la Figura 58b, el pico característico de Zn 2p apareció a 1022,7 eV, de acuerdo con el valor de 1022 eV, reportado para los NRs-ZnO [239, 240]. La señal de Ti 2p resaltada en la Figura 58c correspondió al estado de oxidación de Ti (IV) con energías de unión de 459,5 y 465,2 eV, asociadas con los estados Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2}, cercanos a los valores reportados previamente de 459,6 y 465,4 eV, respectivamente [243]. La

deconvolución de la señal de O 1s presentada en la Figura 58d produjo tres picos en: (i) 530,7 eV, relacionados con el O²⁻ del enlace Zn-O de NRs-ZnO [243]; (ii) 531,3 eV, adscrito al grupo -OH adsorbido en la superficie del óxido [243]; y (iii) 532,5 eV, debido a los defectos de O y OH superficiales del óxido [242]. La Figura 58e muestra que las especies de Ag presentaron dos bandas centradas en 368,4 y 374,4 eV, relacionadas con los orbitales Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2}, respectivamente [245], que al ser deconvolucionadas revelaron la presencia del enlace Ag₂Se (367,9 y 374,0 eV), Ag metálica (368,4 y 374,4 eV) y el ion Ag⁺ (369,1 y 375,0 eV) [230,235,236]. Las alturas relativas de estas bandas sugieren la presencia de más Ag₂Se que el ion Ag⁺ en la superficie del recubrimiento ZnO/TiO₂(3). El espectro no presentó alguna banda a 356,6 eV, típica del Ag₂O [239]. La presencia de Ag metálica también se confirmó a partir del valor determinado del parámetro Auger α modificado [78] a partir de las señales AgM₄N₄₅N₄₅, AlK α y Ag 3d_{5/2}, donde el valor de α fue de 719,9 eV, que coincide con un $\alpha=720,2$ eV para la Ag elemental estándar [247] y difiere del valor informado para Ag₂Se [247]. Por otro lado, la señal a 54,2 eV representada en la Figura 58f se atribuyó al Se 3d_{5/2}, que está de acuerdo con la presencia de un seleniuro como Ag₂Se, diferente de 59,8 eV para el SeO₂ y 55,9 eV para Se puro [78]. Todas estas discusiones permitieron concluir que ambas NPs de Ag₂Se y Ag, decoraron la superficie de ZnO/TiO₂.

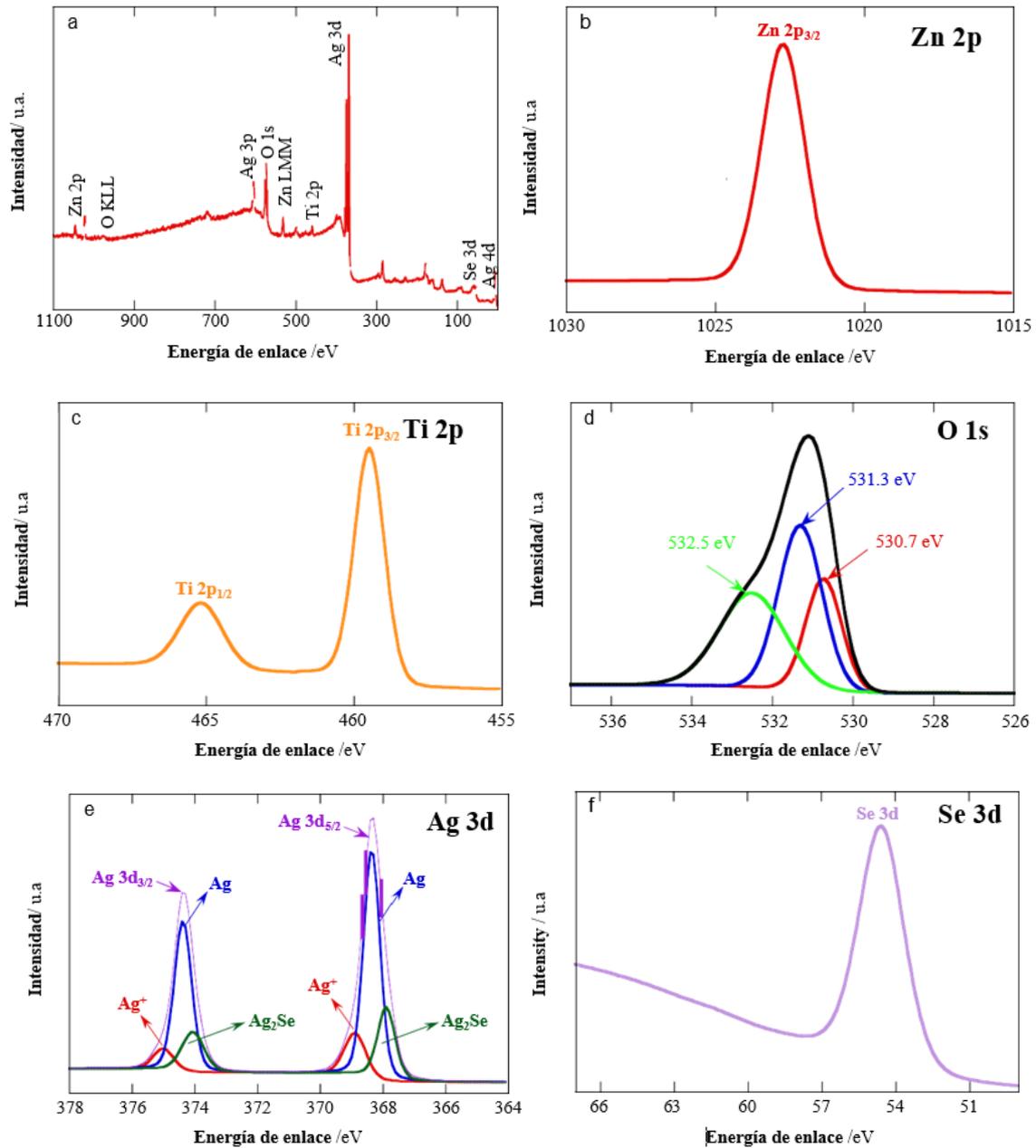


Figura 58. (a) Espectro XPS para la película delgada de la Figura 52. Espectros de los diferentes elementos presentes en el fotoelectrocatalizador: (b) Zn 2p, (c) Ti 2p, (d) O 1s (desconvolucionado), (e) Ag 3d (desconvolucionado) y (f) Se 3d.

Los espectros de transmitancia de la Figura 59a muestran que la presencia de Ag_2Se mejora claramente la absorción de luz, especialmente dentro de la región espectral visible. El E_{gap} de cada película delgada se obtuvo utilizando el método de Tauc [116]. Este procedimiento se basa en la determinación del coeficiente de absorción óptica (α) a partir de la ecuación (69), utilizado además para resolver la ecuación clásica (70)

$$\alpha = -\frac{\ln T}{t} \quad (69)$$

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_{gap})^n \quad (70)$$

donde T es la transmitancia de la película, t es su grosor medio (Tabla 16) y n es una constante que depende de la transición de bandas [116]. Cuando la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs energía es lineal, indica que la transición es directa ($n = 1/2$) y la extrapolación en el eje y a valor cero ($\alpha = 0$) produce en la intersección, el E_{gap} . La Figura 59b muestra el buen ajuste lineal obtenido para las cuatro películas delgadas. Como puede verse, la película delgada Ag_2Se (600) presentó el valor más bajo $E_{gap} = 1,77$ eV, que aumentó ligeramente a 1,85 eV para la película de $ZnO/TiO_2(3)/Ag_2Se(600)$. En contraste, las películas delgadas de NR-ZnO y $ZnO/TiO_2(3)$ tenían valores de E_{gap} mucho mayores de 3,31 y 3,66 eV, respectivamente. Se debe tener en cuenta, que las energías de la banda prohibida de los compuestos concuerdan bastante bien con los valores esperados de los componentes puros, es decir, 1,8 eV para Ag_2Se , 3,4 eV para ZnO y 3,2 eV para TiO_2 [100], [116]. Esto significa que cada capa mantiene sus características ópticas y, por lo tanto, la decoración con Ag_2Se asegura la fotoactividad tras la irradiación de luz visible.

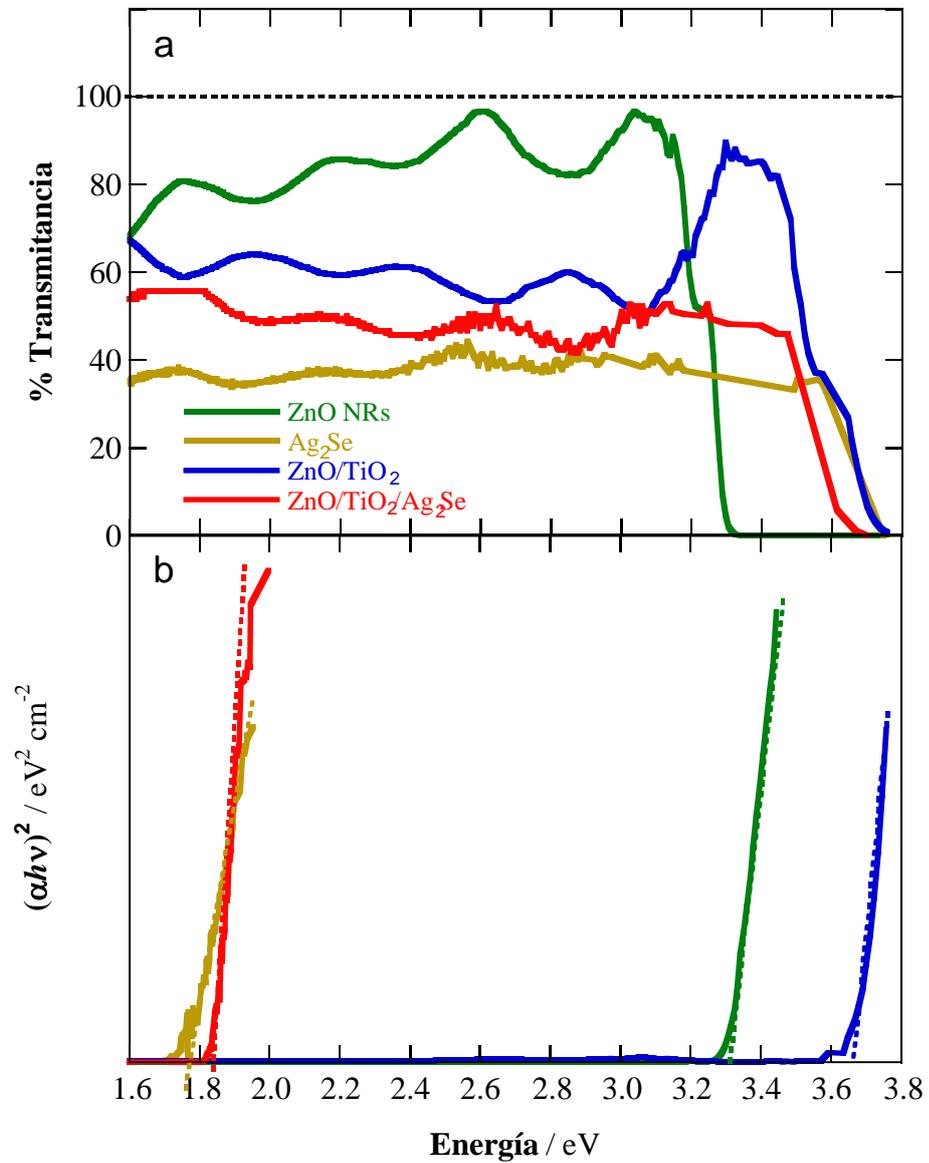


Figura 59. (a) Espectro de transmitancia y (b) Gráfico de Tauc para las películas delgadas depositadas en FTO. La deposición de TiO₂ en NRs-ZnO se realizó mediante tres ciclos de recubrimiento, mientras que la deposición de Ag₂Se se realizó a 0,65 V frente a Ag|AgCl durante 600 s.

4.5 Actividad fotocatalítica de la OTC en el sistema preliminar (Sistema 1)

4.5.1. Estudio fotocatalítico con espectrofotometría UV-Vis

El estudio de las muestras degradadas con la técnica de espectrofotometría UV-Vis, usando el sistema de degradación detallado en la sección 3.6.1, se detalla a continuación:

4.5.1.1 Luz UV-A

En los espectros de absorción de UV de las muestras de OTC degradadas usando las películas de FTO (control), NRs-ZnO, ZnO/TiO₂ y ZnO/TiO₂/Ag₂Se (Figura 60) se observan tres bandas de absorción, que corresponden a la OTC a un pH de 5,8 [248]. Se estudió la banda de absorción principal a 352 nm, la cual disminuye en intensidad a medida que el tiempo de degradación aumenta. Los datos de degradación de PC revelan que la degradación de OTC se puede modelar con una reacción cinética de primer orden aparente (modelo de Langmuir-Hinshelwood) expresada por la ecuación:

$$\ln (C_0 / C) = kt \quad (71)$$

La Figura 61 muestra las gráficas de $\ln (C_0 / C)$ en función del tiempo, donde C_0 es la concentración inicial de OTC y C es la concentración de OTC en el tiempo de reacción. Los valores de la constante de velocidad de pseudo-primer orden (k_t), del coeficiente de correlación al cuadrado (R^2) y del porcentaje de degradación calculados se muestran en la Tabla 19. La mayor degradación de OTC y constante de velocidad más alta se encuentra en presencia de los NRs- ZnO, de los cuales, aproximadamente el 88% de OTC se eliminan después de la irradiación de 300 min, mientras que solo el 81%, 74% y 72% para ZnO/TiO₂, ZnO/TiO₂/Ag₂Se y FTO (control), respectivamente.

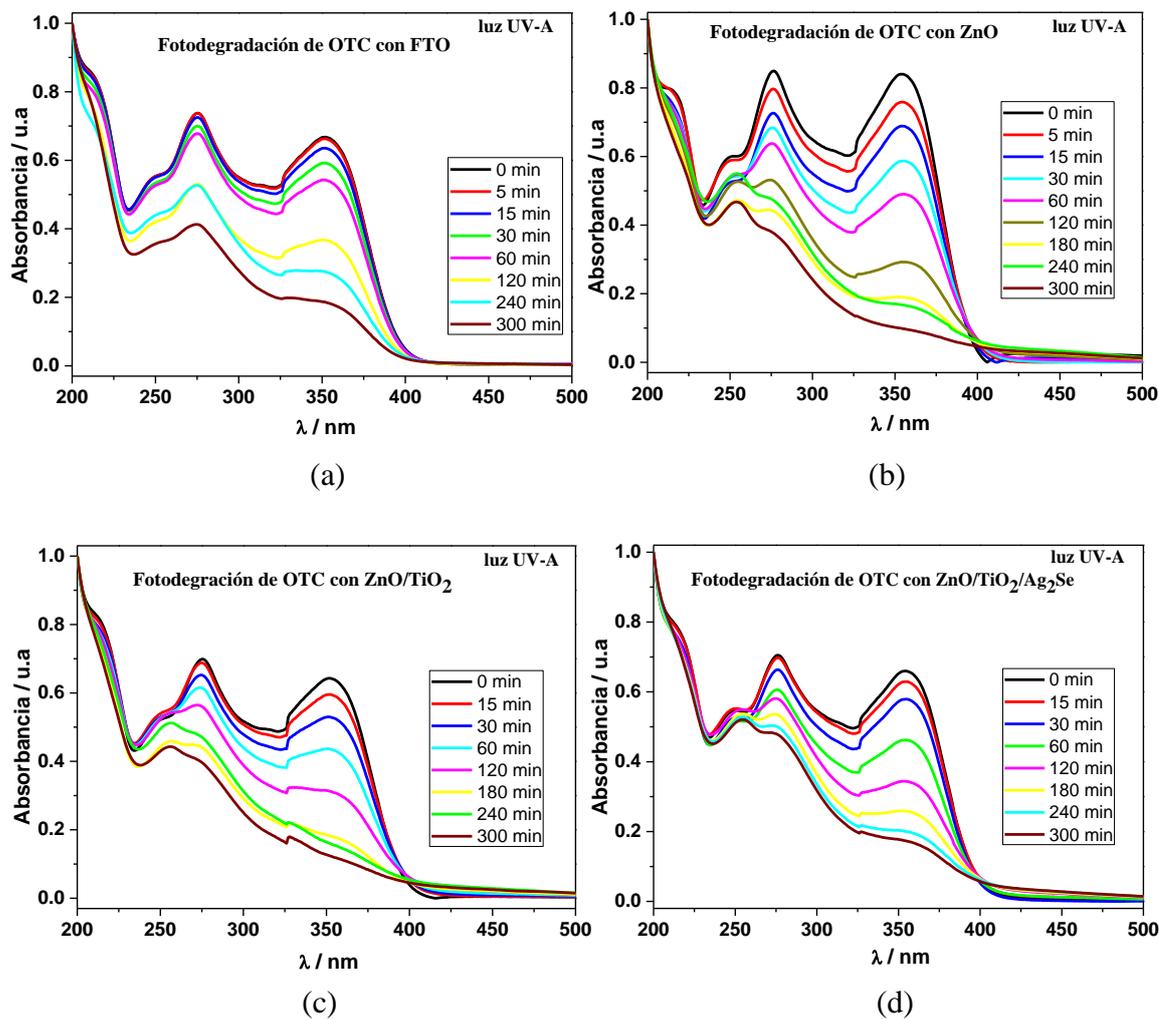
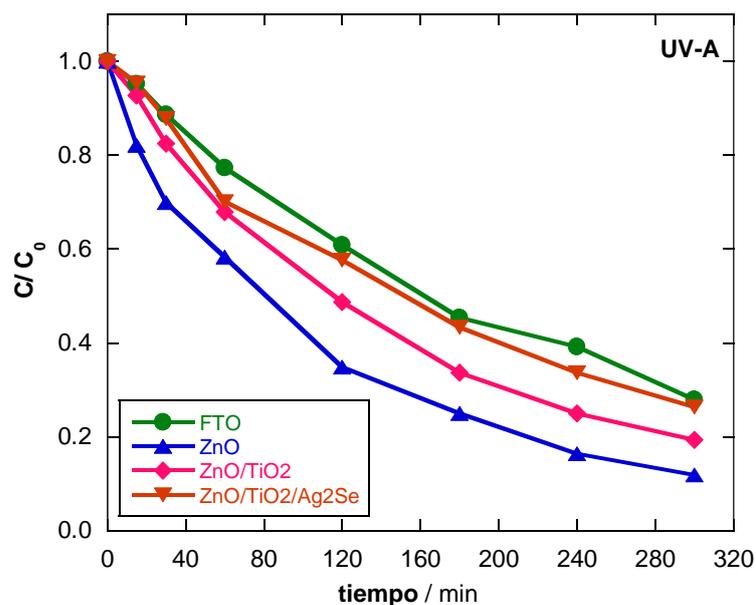
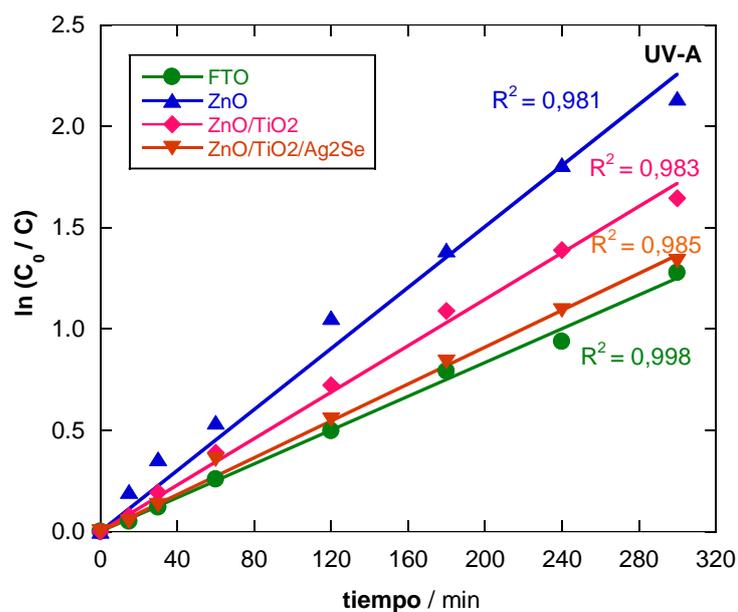


Figura 60. Espectro UV-Vis para la degradación de OTC usando el sistema 1 con luz UV-A (4 tubos de luz negra de 8 W, $\lambda = 372$ nm) y (a) FTO, (b) NRs-ZnO, (c) ZnO/TiO₂ y (d) ZnO/TiO₂/Ag₂Se.



(a)



(b)

Figura 61. Disminución de la concentración de OTC normalizada durante el proceso de degradación. (a) Comparación de la disminución de concentración utilizando las diferentes películas y FTO (control) bajo irradiación de luz UV-A (4 tubos de luz negra de 8 W, $\lambda = 372$ nm). (b) Análisis cinéticos de pseudo-primer orden durante la degradación.

4.5.1.2 LED azul

En los espectros de absorción de UV-Vis de las muestras de OTC degradadas usando los fotocatalizadores NRs-ZnO, ZnO/TiO₂ y ZnO/TiO₂/Ag₂Se y control FTO

(Figura 62) se observan tres bandas de absorción de luz, que corresponden a la OTC, según el pH de trabajo de 5,8 [248]. Se estudió la banda de absorción principal a 352 nm, la cual disminuye en intensidad a medida que el tiempo de degradación aumenta. Según la curva de degradación de absorbancia frente al tiempo, se obtiene una eficiencia de degradación de 38%, 25%, 50% y 8% para las películas de NRs-ZnO, ZnO/TiO₂, ZnO/TiO₂/Ag₂Se y FTO, respectivamente. La Figura 63 muestra las gráficas de C_0/C y $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo y los valores de k_1 , R^2 y el % de degradación calculados se muestran en la Tabla 19. La constante cinética es mayor para la película de ZnO/TiO₂/Ag₂Se y se evidencia también una mayor degradación (50%), la cual presenta una ventaja, ya que se está trabajando con una luz en el espectro visible, usando una LED azul ($\lambda = 462$ nm). Esto corrobora que el recubrimiento mejora las propiedades fotocatalíticas de las nanoestructuras de ZnO/TiO₂, disminuyendo su energía requerida para la fotogeneración de portadores de carga. Sin embargo, la constante de velocidad es menor en comparación a los fotocatalizadores trabajados con luz UV-A y además se logró una degradación del 50% para la mejor película de ZnO/TiO₂/Ag₂Se con LED azul, la cual es menor con respecto al 74% de degradación obtenido con luz UV-A. A pesar de ello el sistema con LED azul presenta la ventaja de trabajar con una fuente de luz que requiere menor energía, como ya se mencionó, en la generación de los portadores de carga necesarios en el tratamiento fotocatalítico.

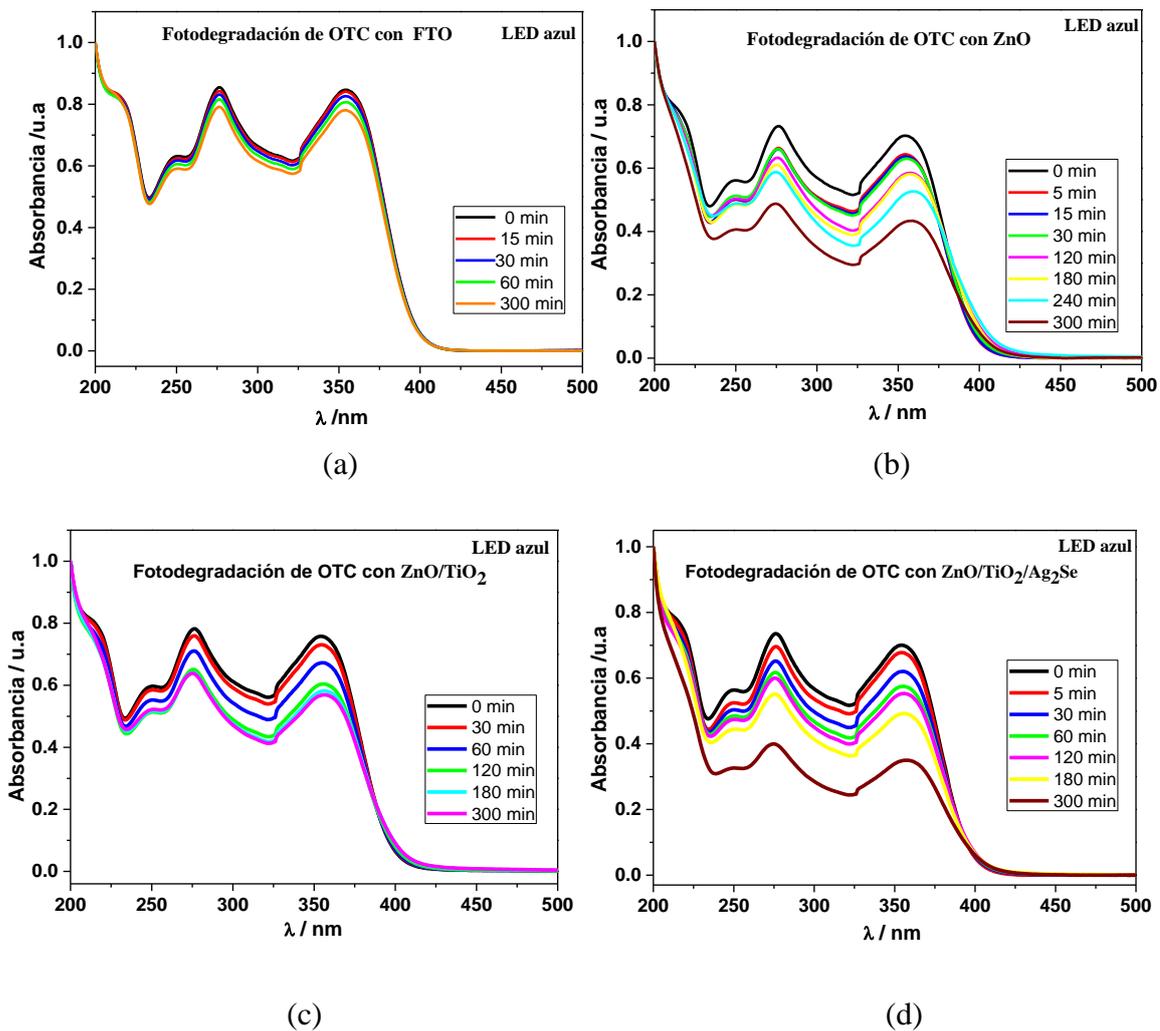
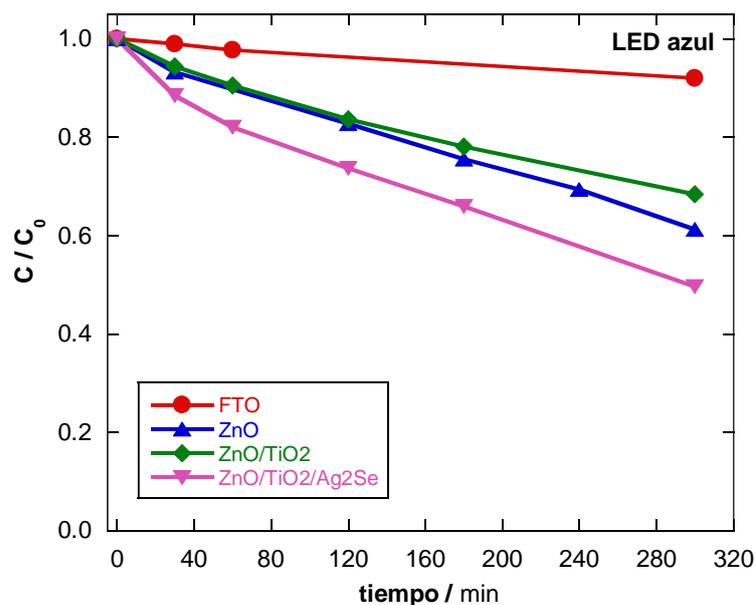
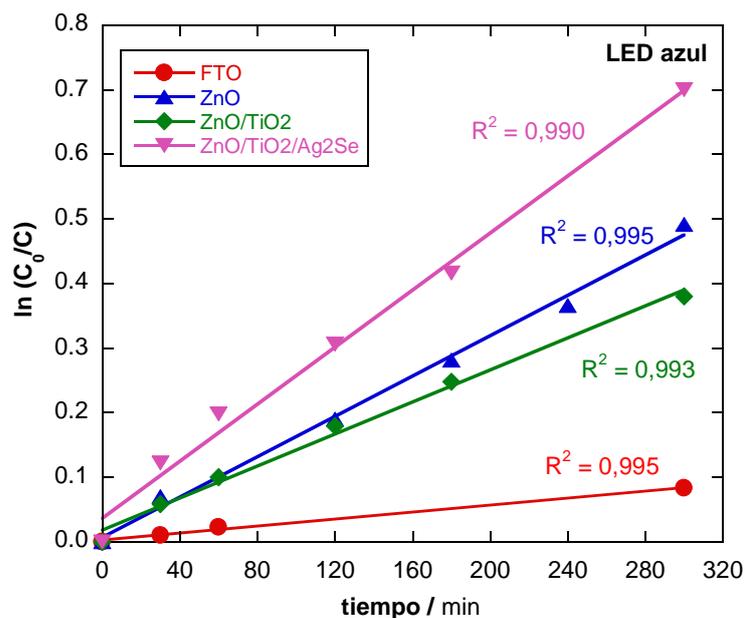


Figura 62. Espectro UV-Vis para la degradación de OTC usando el sistema 1 con LED azul (4 tiras de LED azul de 5 W, $\lambda = 462$ nm) y (a) FTO, (b) NRs-ZnO, (c) ZnO/TiO₂ y (d) ZnO/TiO₂/Ag₂Se.



(a)



(b)

Figura 63. Disminución de la concentración de OTC normalizada durante el proceso de degradación. (a) Comparación de la disminución de concentración utilizando las diferentes películas y FTO (control) bajo irradiación de LED azul (4 tiras de LED azules de 5 W, $\lambda = 462$ nm). (b) Análisis cinéticos de pseudo-primer orden durante la degradación.

Tabla 19. Porcentaje de degradación, k_1 , R^2 para la degradación de 10 mg L⁻¹ de OTC en soluciones de 50 mL bajo diferentes fotocatalizadores con una radiación de luz UV-A y LED azul.

Fuente de luz	Fotocatalizador	% degradación	k_1 (10 ⁻³ min ⁻¹)	R^2
Luz UV-A	NRs-ZnO	88%	5,64	0,981
	ZnO/TiO ₂ (3)	81%	5,30	0,983
	ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600)	74%	4,75	0,985
	FTO (control)	72%	3,87	0,998
LED azul	NRs-ZnO	38%	1,56	0,995
	ZnO/TiO ₂ (3)	25%	1,24	0,993
	ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600)	50%	2,21	0,990
	FTO (control)	8%	0,27	0,995

4.5.2 Cuantificación de OTC por HPLC-MS usando luz LED azul

4.5.2.1 Curva de calibración

Se preparó una curva de calibración para la cuantificación de la OTC en medio acuoso ($\lambda = 352$ nm), según la Tabla 20 y se obtuvo los valores de las áreas correspondientes a través del programa Xcalibur. La gráfica de la curva de calibración (Figura 64) presenta un coeficiente de regresión R^2 de 0,987 y su ecuación con ajuste lineal resulta Área = 358534,2 c + 26472.

Tabla 20. Curva de calibración de OTC STD (Sistema 1).

concentración (mg L ⁻¹)	Área
0,01	146514
1	371741
5	1610338
10	3717426

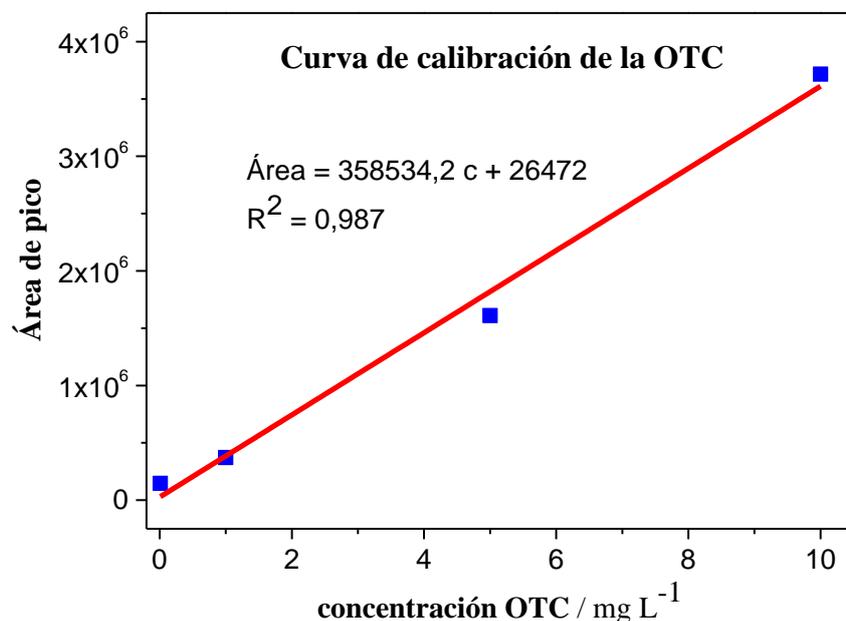


Figura 64. Curva de calibración para la cuantificación de la OTC en medio acuoso por HPLC-MS.

En la Figura 5 se muestra el cromatograma de la OTC, a una concentración de 10 mg L⁻¹, cuyo pico en el cromatograma aparece a un tiempo de retención de 14,58 min.

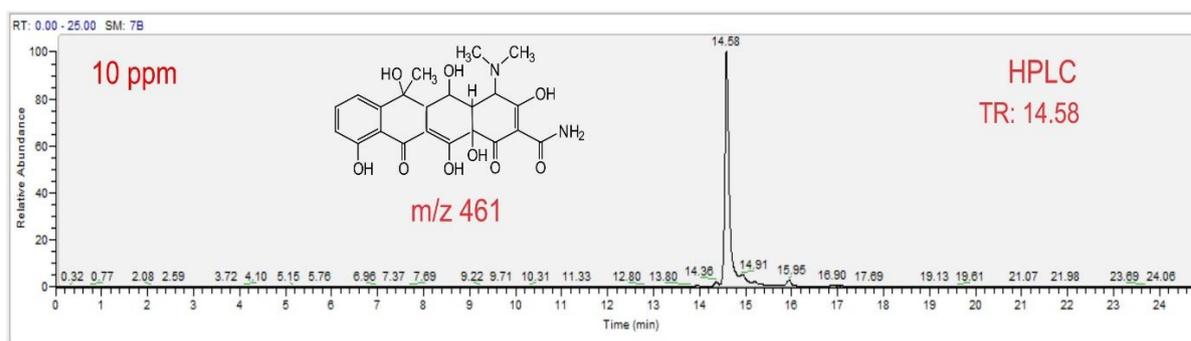


Figura 65. Cromatograma de la OTC 10 mg L⁻¹ a un tiempo de retención de 14,58 min.

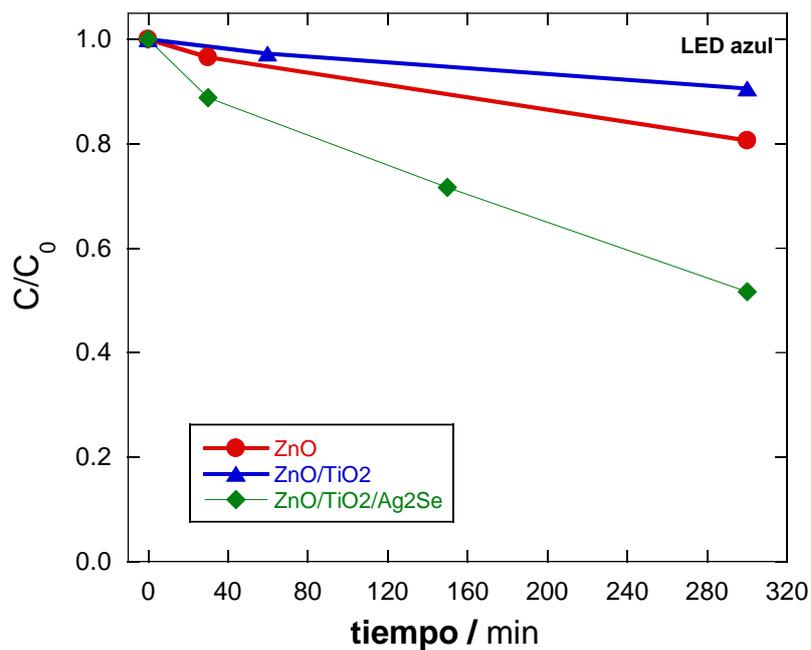
4.5.2.2 Resultados de degradación por HPLC-MS

Con el fin de corroborar los resultados de la cinética de degradación obtenidos por espectrofotometría UV-Vis se realizó un análisis cuantitativo por HPLC-MS. A partir de los resultados usando el sistema 1 con LED azul, se obtuvieron las gráficas de C_0/C y $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo (Figura 66) y los valores de % de degradación, k y R^2

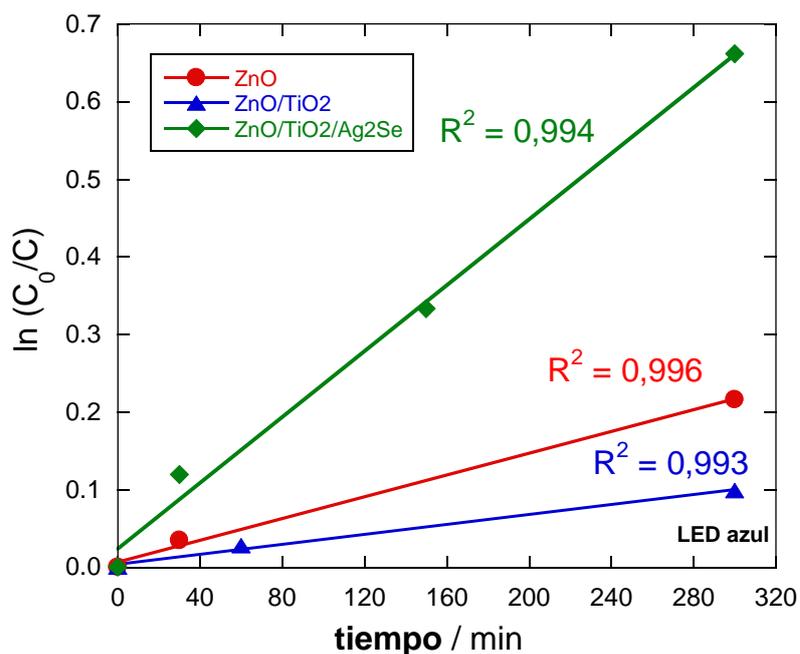
calculados se muestran en la Tabla 21. La mayor degradación de OTC (49%) y constante de velocidad más alta ($2,12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) se encuentra en presencia de ZnO/TiO₂/Ag₂Se, similar a lo obtenido con los datos de la espectrofotometría UV-Vis donde el porcentaje de degradación resultó en 50% después de 300 min y la k de $2,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Para el caso de la película de ZnO/TiO₂ la concentración después del tratamiento tuvieron un cambio despreciable en relación a C₀ y muestra un porcentaje de degradación más preciso (9,5%) con respecto al de espectrofotometría UV-Vis (25%), esto indica que estas películas no son fotoactivas a la luz visible y que al recubrirlas con Ag₂Se se evidencia un cambio notable en los resultados de degradación.

Tabla 21. Porcentaje de degradación, k_1 , R^2 para la degradación de 10 mg L⁻¹ de OTC en soluciones de 50 mL bajo diferentes fotocatalizadores con una radiación de luz UV-A y LED azul.

Fuente de luz	Fotocatalizador	% degradación	k_1 (10^{-3} min^{-1})	R^2
LED azul	NRs-ZnO	19%	0,70	0,996
	ZnO/TiO ₂ (3)	9%	0,32	0,993
	ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600)	49%	2,12	0,994



(a)



(b)

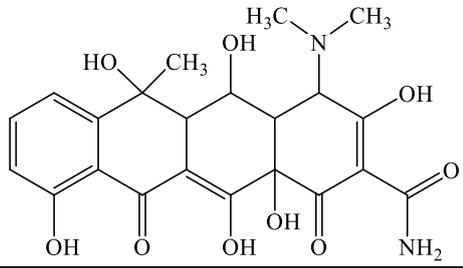
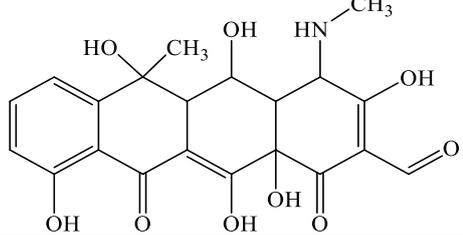
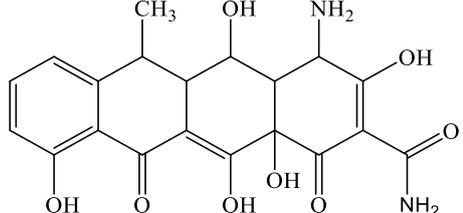
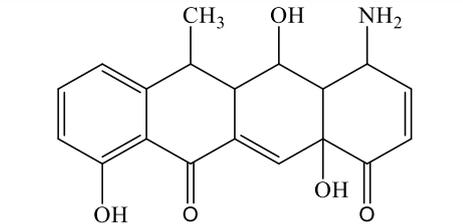
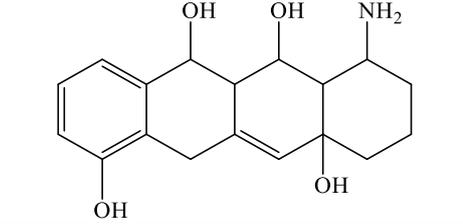
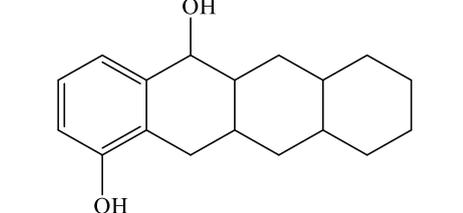
Figura 66. Disminución de la concentración de OTC normalizada durante el proceso de degradación. (a) Comparación de la disminución de concentración utilizando las diferentes películas bajo irradiación de LED azul (4 tiras de LED azules de 5 W, $\lambda = 462$ nm) y (b) Análisis cinéticos de pseudo-primer orden durante la degradación.

4.5.2.3 Análisis de productos de degradación

Los productos de degradación de OTC después del tratamiento fotocatalítico analizados por LC-MS se muestran en la Tabla 22. El mecanismo de degradación propuesto fue la identificación de siete productos de degradación presentados en el esquema de la Figura 67. La destrucción OTC se produjo a través de la formación de P1 (m/z 432) por desmetilación en la posición C(4) y eliminación del grupo amino en la posición C(2) [54]. P1 se descompuso para producir P3 (m/z 340) a través de pérdida de un grupo metilo en posición C(4) y grupos hidroxilo en posición C(3) y C(12), una descarbonilación en posición C(2) y deshidratación en la posición C(6) [54]. P1 se transformó en P4 intermedio (m/z 318) mediante la pérdida del grupo metilo en la posición C(4) y C (6), del grupo hidroxilo en la posición C (3) y C (12), del grupo carbonilo en la posición C(2) y grupos formilo en la posición C(2) [54]. El P4 se transformó posteriormente en P5 (m/z 274) por la dihidroxilación oxidativa en la posición C (6) y C (12), y la pérdida de grupo amino en la posición C(4) [54]. Además, el OTC se descompuso para producir (m/z 477) por hidroxilación del anillo fenólico y sufre una pérdida adicional de grupos carbonilo, formilo, amino, hidroxilo y N-metilo para producir P4 intermedio y posteriormente P5 [249].

Por otro lado, el intermedio (m/z 447) resultó de la desmetilación en la posición C(4) y de la misma manera y se descompuso en (m/z 433) por desmetilación en la posición C(4) [54]. El P2 (m/z 415) se produjo por vía y deshidratación en la posición C(6) [54]. Esos productos han sido reportados previamente para el tratamiento de PC de OTC bajo diferentes condiciones [54].

Tabla 22. Productos de degradación de la PC de la OTC en el Sistema 1.

	<i>m/z</i>	Fórmula	Estructura posible
OTC	461	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	
P1	432	C ₂₁ H ₂₁ NO ₉	
P2	415	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₈	
P3	340	C ₁₉ H ₁₇ NO ₅	
P4	318	C ₁₈ H ₂₃ NO ₄	
P5	274	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	

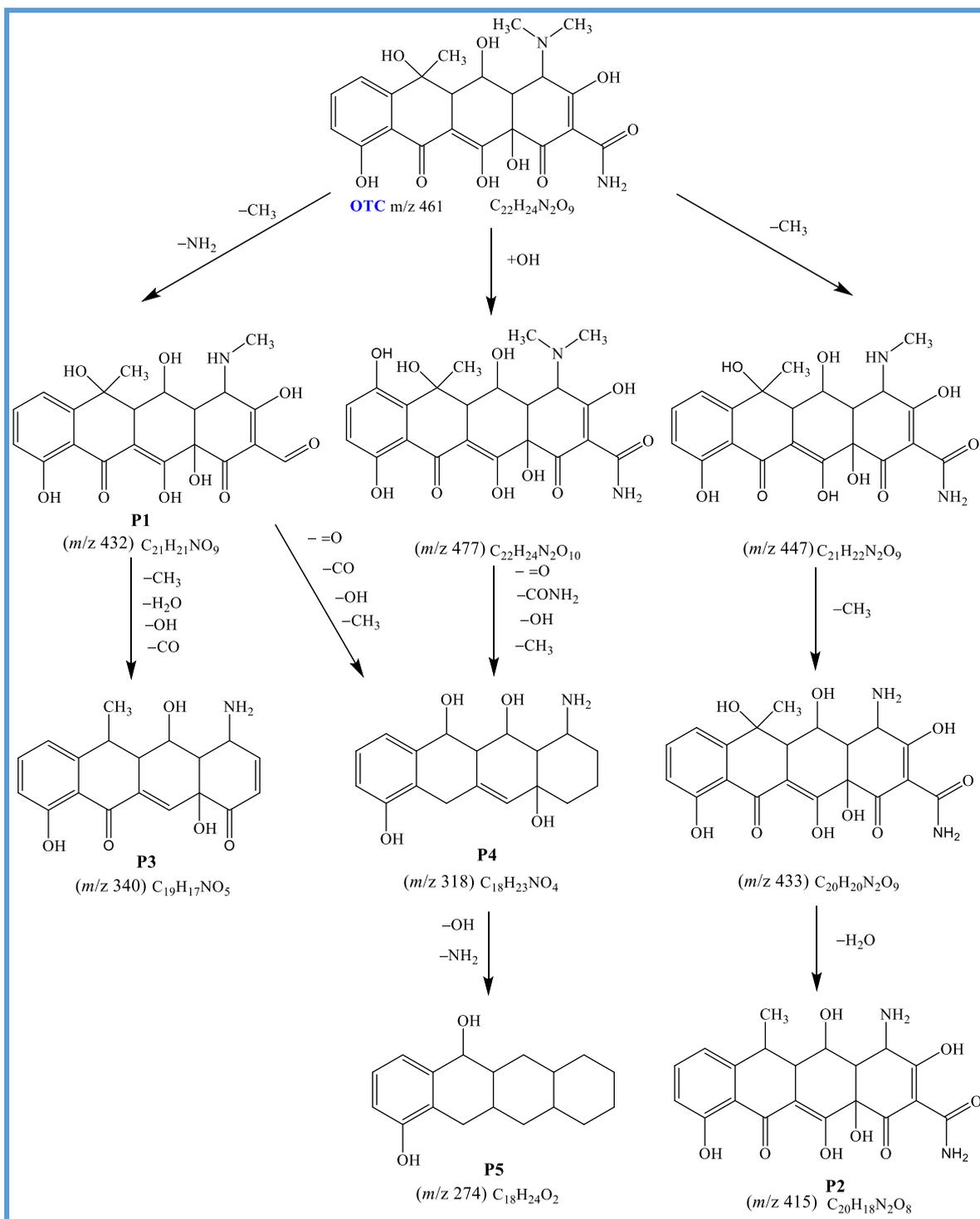


Figura 67. Vías de degradación de la OTC por PC (Sistema 1) usando una película delgada de ZnO /TiO₂/Ag₂Se depositada en FTO.

4.6 Actividad fotoelectrocatalítica de la OTC en el Sistema 2

4.6.1 Actinometría

Los resultados de absorbancia a 510 nm, para la LED azul de 36 W (18 x 2 W) dentro del sistema con la celda de 3 electrodos y un juego de espejos en la base y laterales se muestran en la Tabla 23. Estos valores de absorbancia son resultado de una dilución (5/10) de la alícuota inicial de la solución de Fe²⁺ con fenantrolina (1/10). La distancia entre la LED azul y la solución de oxalato de hierro fue de 8 cm. Estos resultados permitieron graficar la curva lineal y determinar la pendiente de la curva necesaria para los cálculos del flujo de fotones (ecuación 61) detallada en la sección 3.3.1.

Tabla 23. Datos de absorbancia y tiempo de irradiación para la LED azul con celda de electrodos y con espejos.

tiempo irradiación (s)	Absorbancia 510 nm
0	0,062
20	0,389
30	0,661
40	0,809
60	1,303

La Figura 68 representa la curva lineal de la absorbancia frente al tiempo de irradiación para la LED azul, donde la ecuación de la recta resultó: $A = -0,02335 + 0,020715 t$, con un R^2 de 0,996. Por tanto el valor de $\Delta A/t$ resultó de $0,020715 \text{ s}^{-1}$.

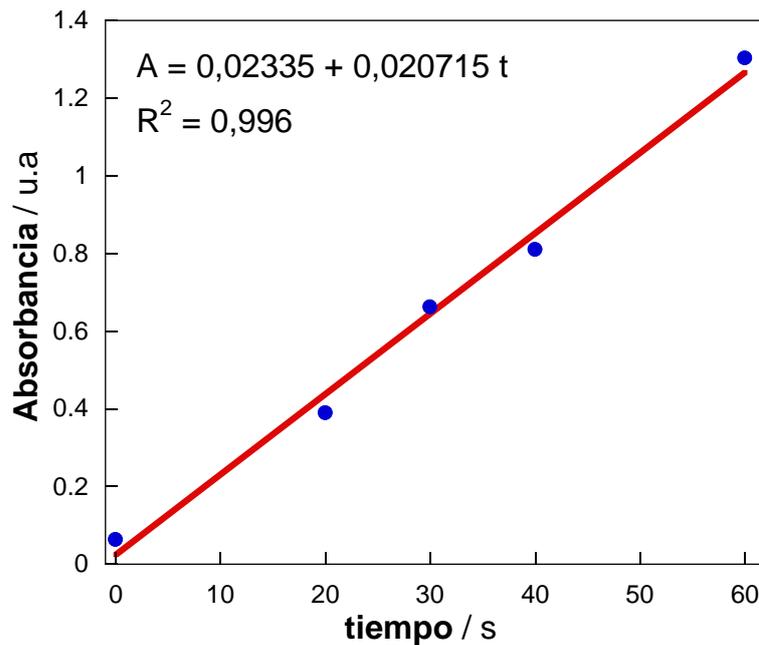


Figura 68. Curva lineal de la absorción frente al tiempo de irradiación de una lámpara de LED azul 36 W sobre el sistema 2 de una celda con electrodos y juego de espejos en base y laterales.

Reemplazando en la ecuación 61, se obtiene:

$$q_{n,p} = \frac{0,020715 \text{ s}^{-1} * 0,1 \text{ L} * 10 \text{ cm}^3}{1,12 * 1,11 * 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} * 1 \text{ cm}^3 * 1 \text{ cm} * \frac{10}{5}}$$

$$q_{n,p} = 3,332 * 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$$

Para el cálculo del flujo radiante recibido se tiene:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 * 10^{-34} * 3 * 10^8}{460 * 10^{-9}} = 0,04324 * 10^{-17} \text{ J}$$

donde el área expuesta, es el área del círculo con un radio que corresponde al radio de la celda de 4 cm: $A = 0,005 \text{ m}^2$,

entonces:

$$F = \frac{3,332 * 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} * 6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1} * 0,04324 * 10^{-17} \text{ J}}{0,005 \text{ m}^2}$$

$$F_{LED \text{ azul}}$$

Se realizó el mismo procedimiento, sin embargo esta vez no se colocaron los electrodos en la celda, para así comparar las diferencias entre ellos. En la Tabla 24 se muestra los resultados de la absorción a 510 nm, para la LED 36 W dentro de un sistema con base y laterales de espejos. La distancia entre la LED azul y el vaso de reacción fue 8 cm.

Tabla 24. Datos de absorbancia y tiempo de irradiación para la LED azul con celda sin electrodos con espejos.

tiempo irradiación (s)	Absorbancia 510 nm
0	0,069
30	0,852
60	1,578

La Figura 69 representa la curva lineal de la absorbancia frente al tiempo de irradiación para la LED azul, donde la ecuación de la recta resultó: $A = -0,078417 + 0,025142 t$, con un R^2 de 0,999. Por tanto el valor de $\Delta A/t$ resultó de $0,025142 \text{ s}^{-1}$.

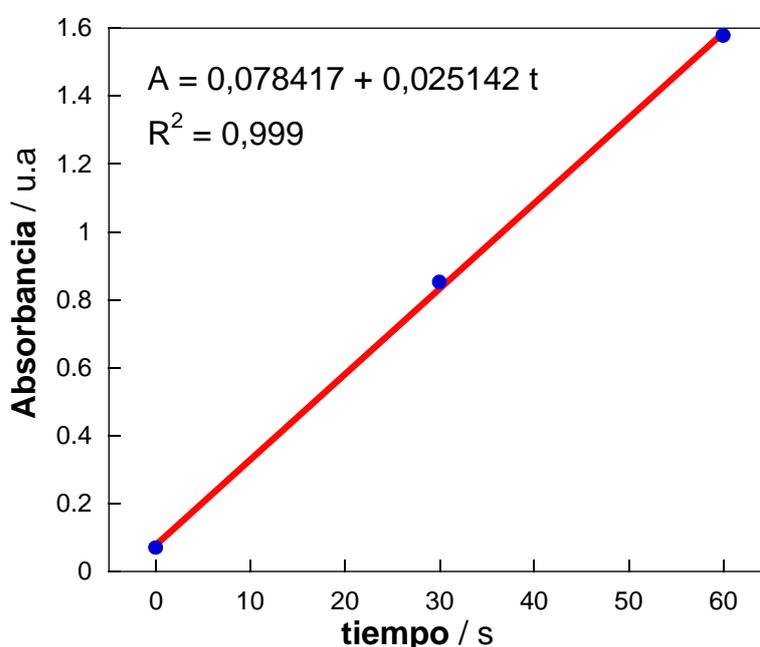


Figura 69. Curva lineal de la absorbancia frente al tiempo de irradiación de una lámpara de LED azul 36 W sobre el sistema 2 de una celda con juego de espejos en base y laterales.

Reemplazando en la ecuación 59, se obtiene el flujo de fotones:

$$q_{n,p} = \frac{0,025142 \text{ s}^{-1} * 0,1 \text{ L} * 10 \text{ cm}^3}{1,12 * 1,11 * 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} * 1 \text{ cm}^3 * 1 \text{ cm}^5}$$

$$q_{n,p} = 4,045 * 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$$

Para el cálculo del flujo radiante recibido se tiene:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 * 10^{-34} * 3 * 10^8}{460 * 10^{-9}} = 0,04324 * 10^{-17} \text{ J}$$

entonces:

$$F = \frac{4,045 * 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} * 6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1} * 0,04324 * 10^{-17} \text{ J}}{0,005 \text{ m}^2}$$

$$F_{LED \text{ azul}} = 210,7 \text{ W m}^{-2}$$

En la Tabla 25, se detalla un resumen de los resultados de actinometría para la lámpara LED UV-A trabajando con una celda sin los electrodos y para la lámpara LED azul de 36 w (18 x 2 W) operando sobre una celda sin y con los electrodos. La intensidad de la lámpara LED azul es mayor sobre la celda sin el juego de electrodos, sin embargo dado que las pruebas fotoelectrocatalíticas se realizan con ellos, en la prueba fotocatalítica se trabajó con los electrodos colocados sin funcionar, para normalizar la intensidad de la lámpara y comparar mejor los resultados. La intensidad de la LED UV-A es ligeramente menor que la de la LED azul y pueden compararse en las pruebas de eficiencia fotoelectrocatalítica.

Tabla 25. Resultados de las medidas de actinometría para las lámparas estudiadas.

Lámpara	Sistema	$\Delta A/t$ (s^{-1})	$q_{n,p}$ (Einstein s^{-1})	Área (m^2)	F ($W m^{-2}$)
LED UV-A 18 x 2 W	sin electrodos	0,0247	$1,839 * 10^{-6}$	0,003	201,1
LED azul 18 x 2 W	con electrodos	0,020715	$3,332 * 10^{-6}$	0,005	173,5
LED azul 18 x 2 W	sin electrodos	0,025142	$4,045 * 10^{-6}$	0,005	210,7

4.6.2 Caracterización del agua residual

Las aguas residuales empleadas en el estudio fotoelectrocatalítico, fueron recogidas del efluente secundario de una planta de tratamiento de aguas residuales (WWTF) situado cerca de Barcelona, a pH natural de 6,8. Antes de su uso, las aguas residuales se conservaron en nevera a 4 °C, lo que permitió realizar todos los experimentos con agua del mismo lote. Estas aguas residuales urbanas tenían una conductividad específica de 1,35 mS cm^{-1} , contenido de carbono total de 119,5 mg L^{-1} y TOC de 9,3 mg L^{-1} . La concentración de cationes fue: 0,11 mg L^{-1} Fe^{2+} , 33,9 mg L^{-1} Mg^{2+} , 94,0 mg L^{-1} Ca^{2+} , 46,8 mg L^{-1} K^{+} y 315,9 mg L^{-1} Na^{+} [250]. El contenido de aniones fue: 4,2 mg L^{-1} NO_2^{-} , 16,9 mg L^{-1} NO_3^{-} , 569,8 mg L^{-1} Cl^{-} y 128,4 mg L^{-1} SO_4^{2-} [250].

4.6.3. Curva de calibración para el sistema con LED azul 36 W

La integración para una $\lambda = 357,8$ nm y un tiempo de retención de 6,26 min se registra

en la Tabla 26, con medidas por duplicado para cada concentración. La curva se realizó entre 0,25 y 5 mg L⁻¹. El límite de cuantificación fue de 0,1 mg L⁻¹ (fue detectado pero no fue considerado en la curva).

Tabla 26. Curva de calibración de OTC STD para un λ de 357,8 nm.

λ (nm)	t retención (min)	[OTC] mg L ⁻¹	Área	Área promedio
356,6	6,328	0,25	8671	9618
356,6	6,336	0,25	10565	
358,7	6,237	0,5	22898	22009
358,1	6,242	0,5	21120	
358,1	6,255	1,0	51421	50052,5
358,1	6,242	1,0	48684	
357,8	6,231	2,5	133518	125742
358,1	6,23	2,5	117966	
358,1	6,246	5,0	258057	256093
357,8	6,246	5,0	254129	

La gráfica de la curva de calibración (Figura 70) presenta un coeficiente de regresión R^2 de 0,999 y su ecuación con ajuste lineal resulta $A = -3183,2 + 51830 c$. Esta ecuación de linealidad fue utilizada para encontrar las concentraciones de la OTC después del tratamiento fotoelectrocatalítico a lo largo del tiempo.

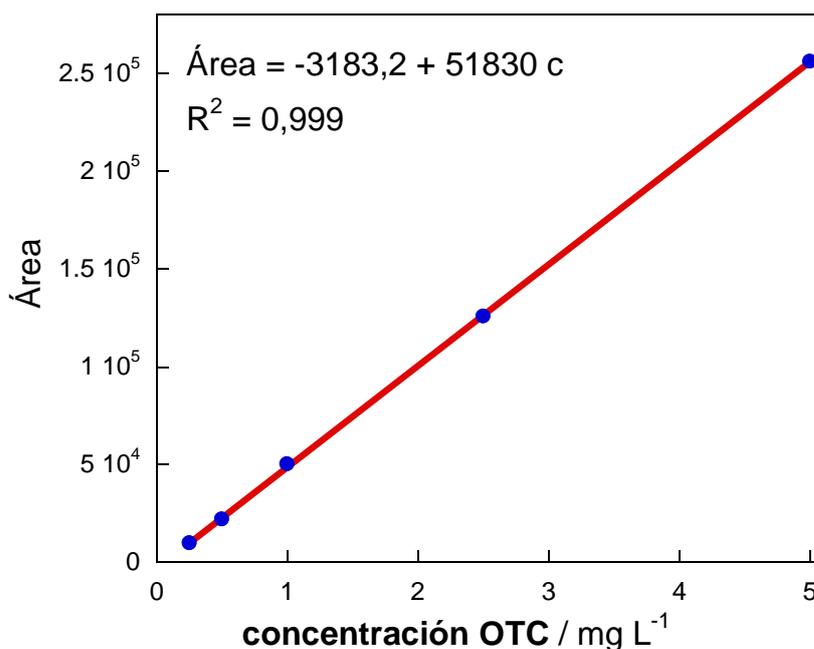


Figura 70. Curva de calibración para la OTC a una λ de 357,8 nm.

4.6.4 Fotoelectrodegradación de OTC usando diferentes películas de ZnO/TiO₂/Ag₂Se

Se llevó a cabo un primer conjunto de ensayos de PEC tratando 100 mL de 5 mg L⁻¹ de OTC con Na₂SO₄ 0,050 mol L⁻¹ a pH natural 5,8 usando diferentes fotoánodos, que fueron irradiados con una lámpara LED azul de 36 W y ajustados a un $E_{\text{anod}} = +1,0$ V frente Ag|AgCl durante 360 min. La Figura 71a ilustra la disminución de la concentración de OTC normalizada durante los ensayos anteriores. La eliminación más rápida del antibiótico se logró utilizando la película delgada ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600), lo que produjo un 96,5% de reducción a los 360 min. Se encontraron eliminaciones de menor concentración de 90,1% con ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(900), 89,1% con ZnO/TiO₂(2)/Ag₂Se(900) y 84,2% con ZnO/TiO₂(2)/Ag₂Se (600). Esto significó que los fotoánodos con tres capas de TiO₂ en lugar de dos, funcionaron mejor. Esto sugiere que el grosor global de TiO₂ desempeñó un papel importante para estabilizar el fotoánodo, probablemente permitiendo una liberación más rápida de los e⁻_{BC} fotogenerados al cátodo que resulta beneficioso para producir P(*OH). Para el mejor electrodo, fue preferible la electrodeposición de Ag₂Se en un tiempo de electrodeposición más corto, probablemente porque a tiempos más largos condujeron a la agregación de partículas.

El mejor fotoánodo, ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600), se seleccionó para llevar a cabo los ensayos posteriores. La Figura 71b resalta las excelentes dependencias lineales obtenidas de la disminución de concentración suponiendo una cinética de pseudo-primer orden para la degradación de OTC. Las constantes de velocidad aparente correspondientes (k_1) se evidencian en la Tabla 27. En todos los casos se pueden observar buenos valores de R al cuadrado $\geq 0,993$. El valor k_1 más alto de $8,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ correspondió al mejor fotoánodo, mientras que la constante de velocidad más baja de $5,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ se encontró para el ZnO/TiO₂(2)/Ag₂Se(600). La cinética observada para la reducción de OTC es indicativa de la formación de una concentración pequeña y constante de oxidante P(*OH), así como el control del proceso mediante el transporte de masa de OTC desde la solución al fotoánodo [22], [134].

Tabla 27. Constante de velocidad de pseudo-primer orden y el correspondiente R^2 para la descomposición de 5 mg L^{-1} de OTC en soluciones de 100 mL bajo diferentes tratamientos con una radiación de luz LED azul de 36 W.

Método	Medio	Ánodo	Potencial anódico (V vs Ag AgCl)	k_1 (10^{-3} min^{-1})	R^2
PC	$0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600)	-	3,63	0,981
EO	$0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600)	+1,0	5,26	0,993
PEC	$0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	ZnO/TiO ₂ (2)/Ag ₂ Se (600)	+1,0	5,05	0,996
		ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600)	+1,0	8,21	0,998
		ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600)	+1,2	15,26	0,993
		ZnO/TiO ₂ (2)/Ag ₂ Se (900)	+1,0	6,49	0,995
		ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (900)	+1,0	6,67	
		Agua residual urbana	ZnO/TiO ₂ (3)/Ag ₂ Se (600)	+1,0	6,73

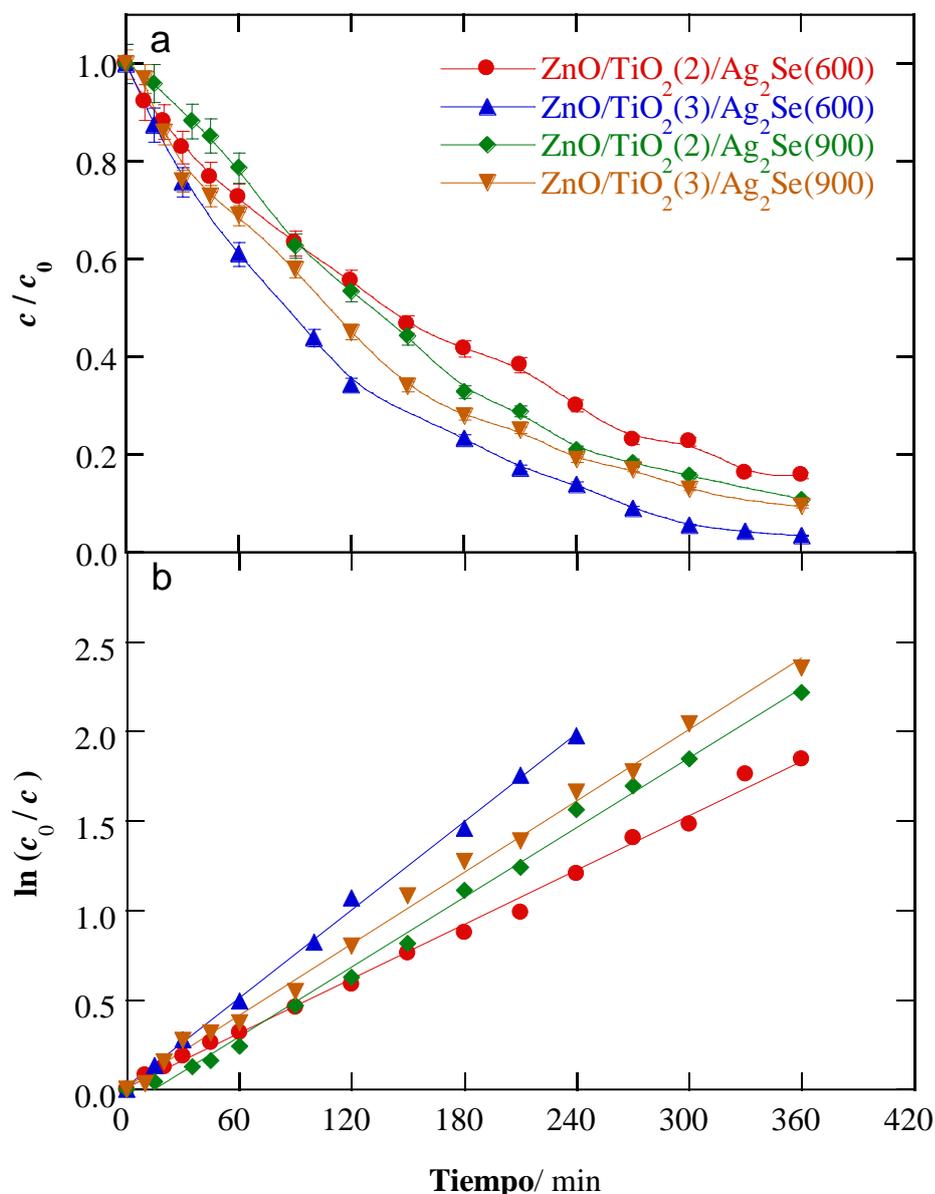


Figura 71. (a) Disminución de la concentración normalizada de OTC durante el tratamiento PEC de 100 mL de soluciones que contienen 5 mg L⁻¹ de OTC y 0,050 mol L⁻¹ Na₂SO₄ a pH 5,8 y 25 °C usando una celda con diferentes electrocatalizadores, un alambre de Pt como cátodo y un electrodo de referencia de Ag|AgCl (3 mol L⁻¹ KCl). La solución se irradió con una lámpara LED azul de 36 W y un potencial anódico (E_{anod}) de +1,0 V frente Ag|AgCl (3 mol L⁻¹ KCl), (b) Análisis cinético de pseudo-primer orden para la disminución de concentración de OTC.

4.6.5 Comparativo de tratamientos de PC, EO y PEC para degradación de OTC

La eficiencia del proceso de PEC para degradar OTC se comparó con los procesos de PC y EO, utilizando la película delgada ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) como fotoánodo,

fotocatalizador o ánodo, respectivamente. La Figura 72 representa la pobre capacidad de oxidación de la PC para el tratamiento de OTC de 5 mg L^{-1} en medio sulfato a pH 5,8, solo logrando una eliminación del 55,3% después de 360 min de irradiación con la lámpara LED azul. Esto significa que se produjo una cantidad bastante baja de $\text{P}(\cdot\text{OH})$ a partir de la reacción (55) entre el agua y h^+_{BV} para degradar el antibiótico, debido a la rápida recombinación de los pares $\text{e}^-_{\text{BC}}/\text{h}^+_{\text{BV}}$ fotogenerados de la reacción (56). La concentración de antibióticos disminuyó mucho más rápidamente en EO, con una disminución final del 76,9%, lo que sugiere una formación mucho mayor de $\text{P}(\cdot\text{OH})$ por EO a través de la reacción (57) que por PC a través de la reacción (55). El tratamiento PEC híbrido superó el proceso de EO, ya que el uso combinado de la radiación del LED azul y el suministro de corriente en $E_{\text{anod}} = +1,0 \text{ V}$ frente $\text{Ag}|\text{AgCl}$ permitió una eliminación OTC mucho mayor (96,5%). En todos estos ensayos, la disminución de la concentración siempre obedeció a una cinética de pseudo-primer orden, debido a la formación de un contenido constante y pequeño del oxidante principal $\text{P}(\cdot\text{OH})$, como se indicó anteriormente. Los valores de k_l enumerados en la Tabla 27 disminuyeron en el orden: $\text{PEC} > \text{EO} > \text{PC}$, de acuerdo con su capacidad de oxidación. Sin embargo, la degradación obtenida en el tratamiento PEC fue menor que la suma de los procesos de PC y EO. Por ejemplo, a los 120 min de tratamiento, la concentración se redujo en un 65,7% en PEC, mientras que la suma independiente de las eliminaciones en PC y EO fue del 84,0%. Esto sugiere una interferencia entre los sitios activos que causan la fotocátalisis (es decir, la absorción de luz) y los que producen la oxidación anódica del agua, lo que provoca una pérdida de eficiencia.

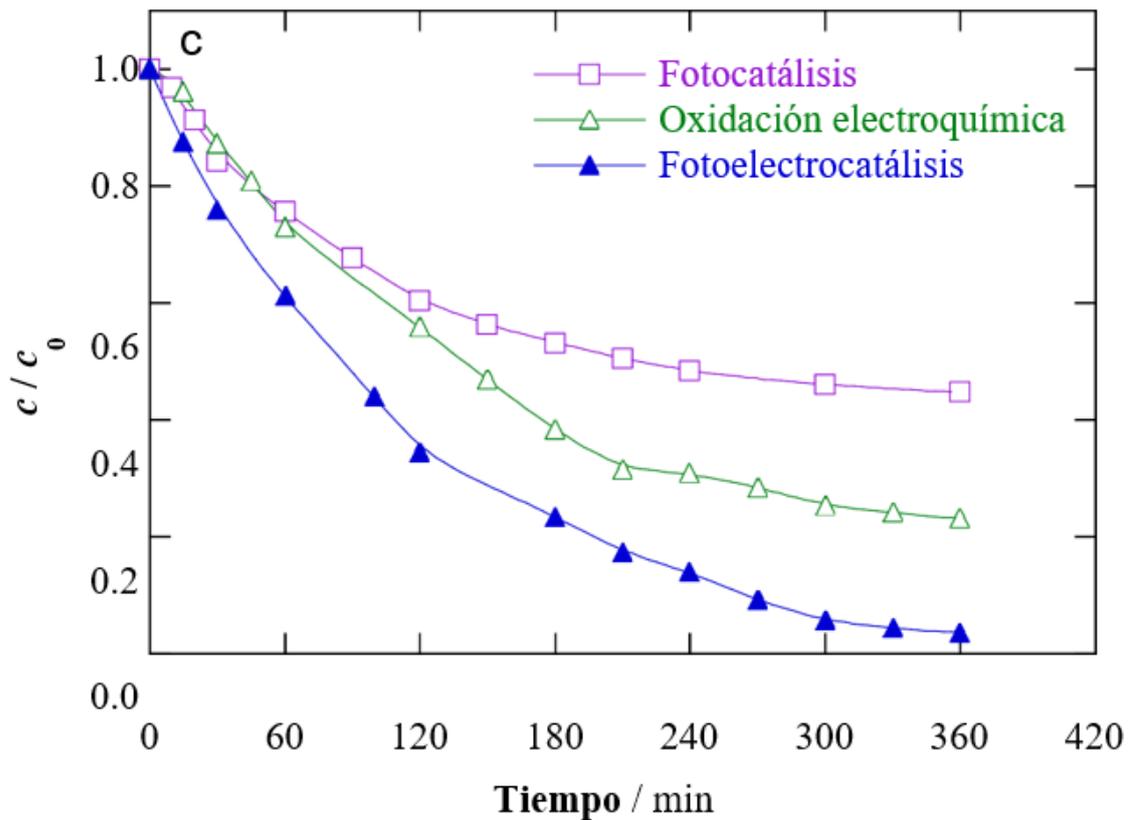


Figura 72. Comparación entre los procesos de (\square) fotocátalisis (es decir, sin suministro de corriente) (\triangle), oxidación electroquímica (es decir, sin irradiación de luz) y (\blacktriangle) fotoelectrocátalisis.

4.6.6 Efecto del cambio de potencial en el tratamiento PEC

La degradación de la OTC de 5 mg L^{-1} en medio sulfato, usando el fotoánodo $\text{ZnO/TiO}_2(3)/\text{Ag}_2\text{Se}(600)$ se realizó a potenciales crecientes. La Figura 73a muestra el perfil del contenido normalizado frente al tiempo en $E_{\text{anod}} = +1,2 \text{ V}$ frente a $\text{Ag}|\text{AgCl}$. Las mayores cantidades de $\text{P}(\cdot\text{OH})$ producidas a partir de las reacciones (55) y (57) con un suministro de corriente mayor en comparación con el ensayo a $E_{\text{anod}} = +1,0 \text{ V}$ vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ produjo una eliminación OTC mucho más rápida, ya que se degradó en un 94,7% en 235 min con un valor de k_t 1,86 veces mayor (Figura 73b y Tabla 27). Desafortunadamente, después de 2 reutilizaciones a $E_{\text{anod}} = +1,2 \text{ V}$ vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$, la película sufrió una fuerte corrosión y se separó parcialmente del sustrato FTO. Esto significa que para garantizar la estabilidad a largo plazo y la reproducibilidad del tratamiento PEC, el E_{anod} debe limitarse a $+1,0 \text{ V}$ vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ como máximo.

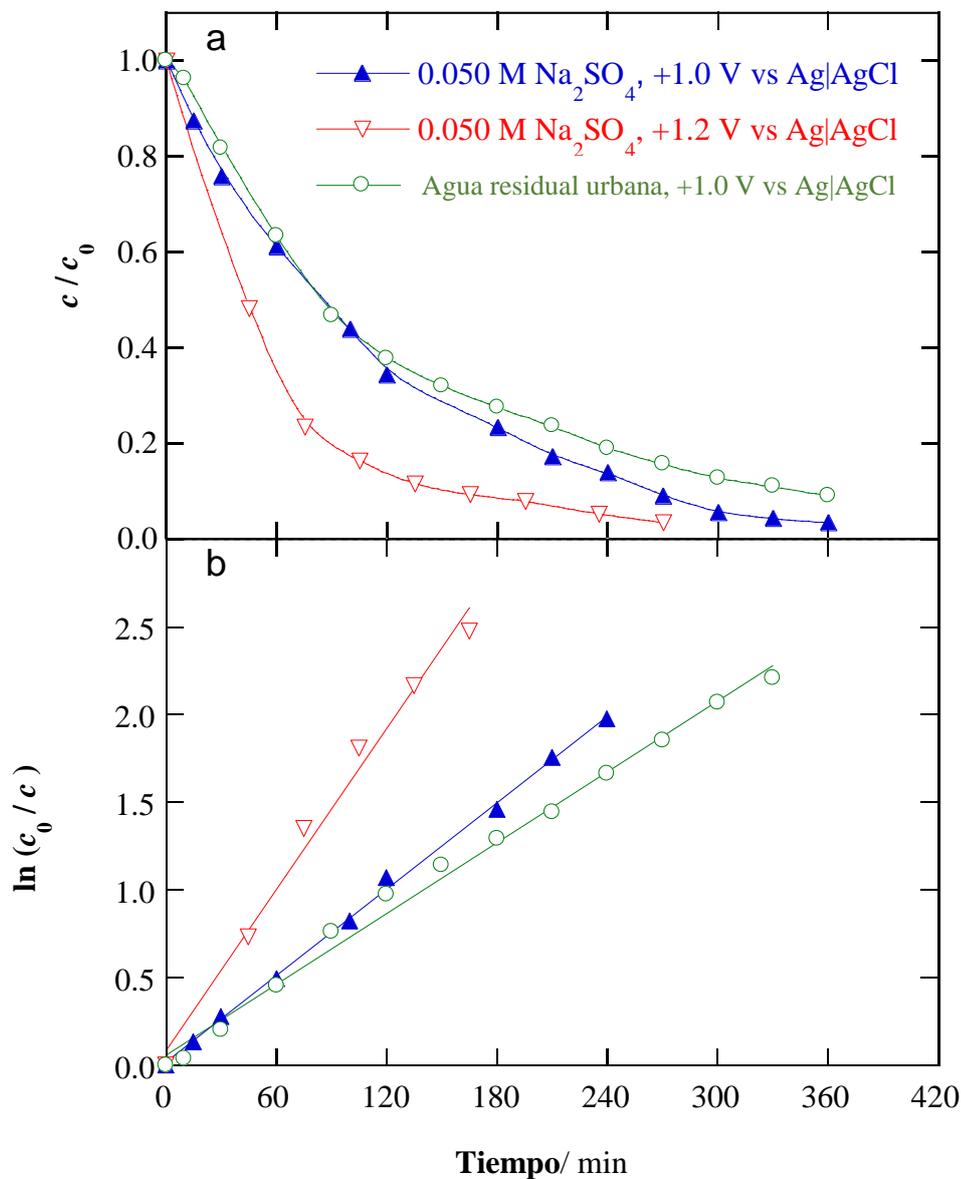


Figura 73. Efecto de las variables experimentales sobre el cambio de la concentración normalizada de la OTC con el tiempo de electrólisis para el tratamiento con PEC de 100 mL de 5 mg L⁻¹ de OTC a 25 °C utilizando una ánodo de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se (600) sobre una lámpara LED azul de 36 W. Medio de reacción: 0,050 mol L⁻¹ Na₂SO₄ a pH 5,8 aplicando un E_{anod} de (▲) +1,0 V, (▼) +1,2 V frente Ag|AgCl y (○) aguas residuales urbanas de pH 6,8 a $E_{\text{anod}} = +1,0$ V frente Ag|AgCl. (b) Análisis cinético de pseudo- primer orden para las degradaciones anteriores.

4.6.7 Tratamiento PEC sobre el agua residual con OTC

También se investigó el efecto de la matriz acuosa sobre la capacidad de degradación del mejor sistema PEC. Para hacer esto, se añadieron 5 mg L⁻¹ de OTC en 100 mL de aguas

residuales urbanas. En este medio, se espera que el proceso de degradación sea más complejo debido a:

- (i) la presencia de NOM en la forma principal de ácidos fúlvicos y húmicos con un TOC de 9,1 mg C L⁻¹, que puede consumir en parte los radicales hidroxilo [251], y
- (ii) la generación de especies de cloro activo como el HClO a partir de la oxidación de Cl⁻ presente en el medio a través de las reacciones (72) y (73), que actúan como captadores de P(•OH) y atacan a los orgánicos produciendo cloroderivados estables y tóxicos [181], [252].



La Figura 73a revela una eliminación del 91,0% en las aguas residuales urbanas después de 360 min a $E_{\text{anod}} = +1,0$ V frente Ag|AgCl bajo luz visible, un valor ligeramente inferior al 96,5% encontrado en el medio de sulfato. Esta inhibición disminuye el valor de k_1 (Figura 73b y Tabla 27) y puede explicarse por la oxidación competitiva de NOM, que fue contrarrestada por el ataque simultáneo de P(•OH) y HClO sobre los orgánicos. Estos resultados permiten concluir que las películas delgadas de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) pueden degradar con éxito la OTC incluso en una matriz de agua real sin una pérdida sustancial de rendimiento.

4.6.8 Reúso y reproducibilidad del fotoánodo ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600)

La película de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) mostró una buena capacidad de reciclaje, como se reveló después de más de 5 ciclos consecutivos sin pérdida aparente de eficiencia (Figura 74). Se evidenció una conservación del 96% en los resultados del porcentaje de degradación y una desviación estándar relativa de 1,70%.

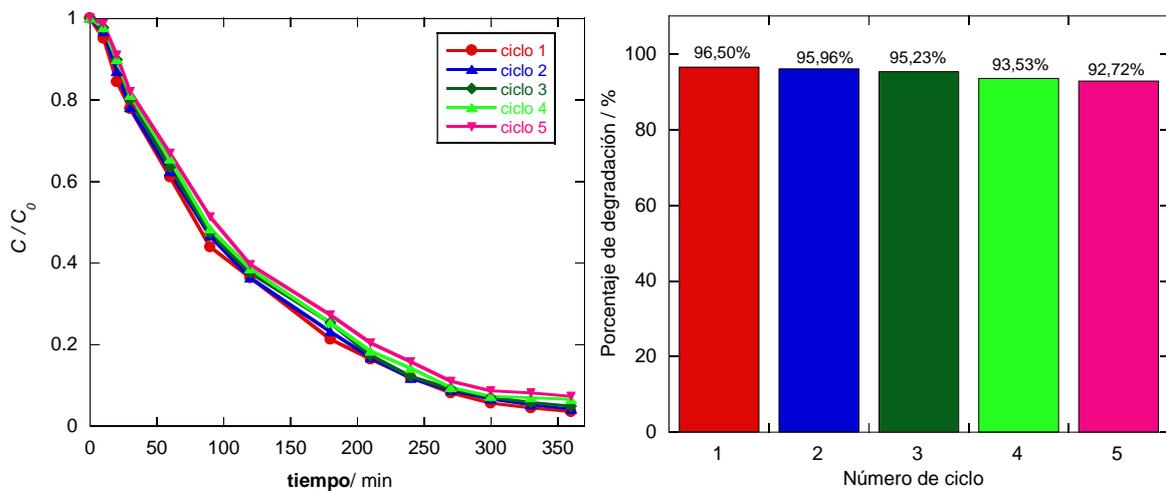


Figura 74. (a) Disminución de la concentración normalizada de la OTC para diferentes ciclos de reúso de un fotoánodo de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600). (b) Porcentaje de degradación de OTC para cinco ciclos diferentes de un mismo fotoánodo.

Se realizaron tratamientos fotoelectrocatalíticos bajo las mismas condiciones variando el fotoánodo de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600), con el fin de evaluar la reproducibilidad en la preparación del material, mostrando buenos resultados en el estudio de cinco electrodos diferentes (Figura 75). Esto confirma que el electrodo exhibe excelente reproducibilidad y presenta una desviación estándar relativa de 1,75%.

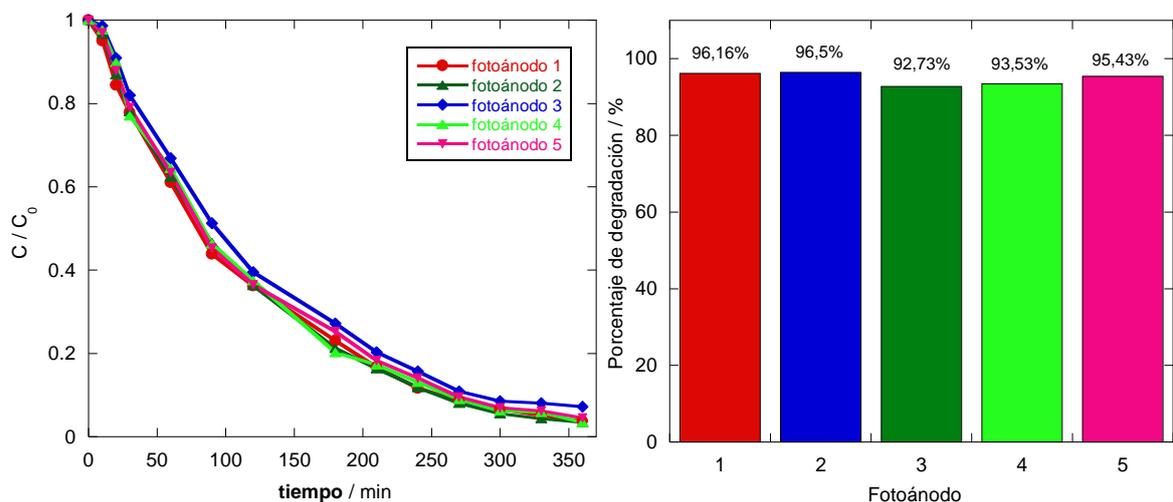


Figura 75. (a) Disminución de la concentración normalizada de la OTC para diferentes fotoánodos de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600). (b) Porcentaje de degradación de OTC para diferentes fotoánodos.

4.6.9 Comparativo de la PEC usando ZnO/Ag₂Se(600) ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600)

Se llevaron a cabo varios ensayos comparativos de PEC OTC utilizando un fotoánodo ZnO/Ag₂Se(600) y otro de ZnO /TiO₂(3)/Ag₂Se (600). El fotoánodo ZnO/Ag₂Se(600) funcionó bien, produciendo una disminución de la concentración del 95,4% después de 360 min a +1,0 V frente a Ag|AgCl (Figura 76). Sin embargo, la película era bastante inestable, experimentando una marcada fotocorrosión que causó una fuerte pérdida de eficiencia después de 3 ciclos. Este fenómeno no ocurrió con la película delgada ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600), que podría reciclarse más de 5 veces, como se indicó en la sección anterior. Esto probablemente a que la capa intermedia de TiO₂ resultó ser crucial para garantizar la estabilidad del fotoánodo.

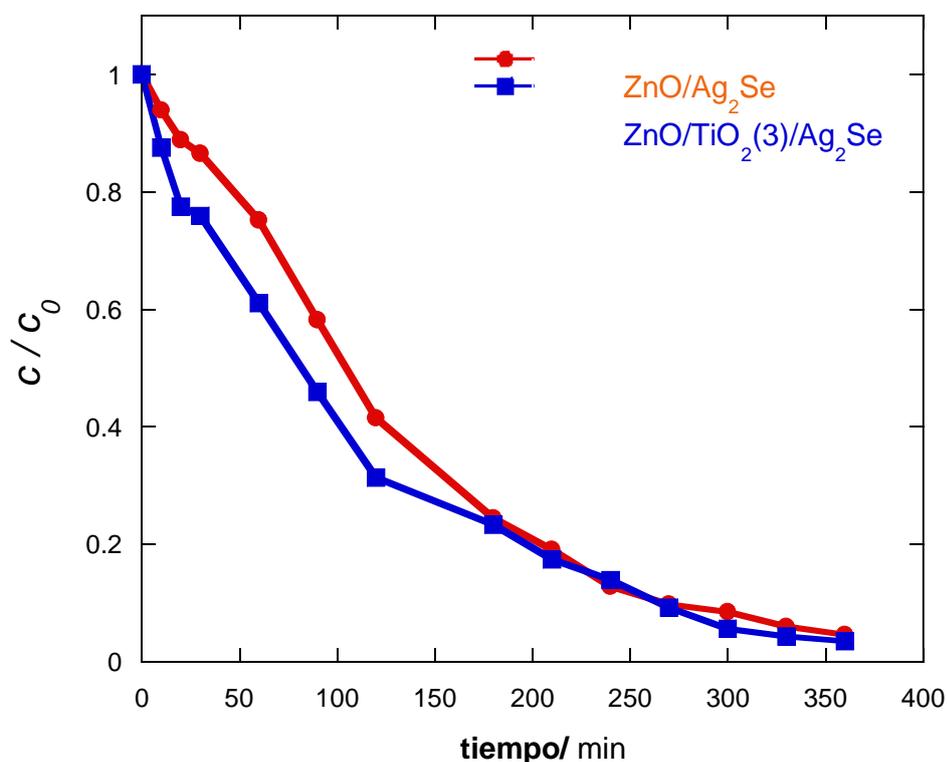


Figura 76. Comparación entre las películas de ZnO/Ag₂Se(600) y ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) en la PEC de OTC.

4.6.10 Comparativo de la PEC De OTC usando luz UV-A y LED azul

Se realizaron ensayos de PEC bajo las mismas condiciones utilizando una lámpara de LED UV-A de 36 W (18 x 2 W) en lugar de la fuente de luz visible (LED azul de 36 W), obteniendo una degradación de OTC similar de 95,9% y 96,6% respectivamente

(Figura 77). Sin embargo trabajar con una luz visible representa un costo energético menor comparado con una luz ultravioleta.

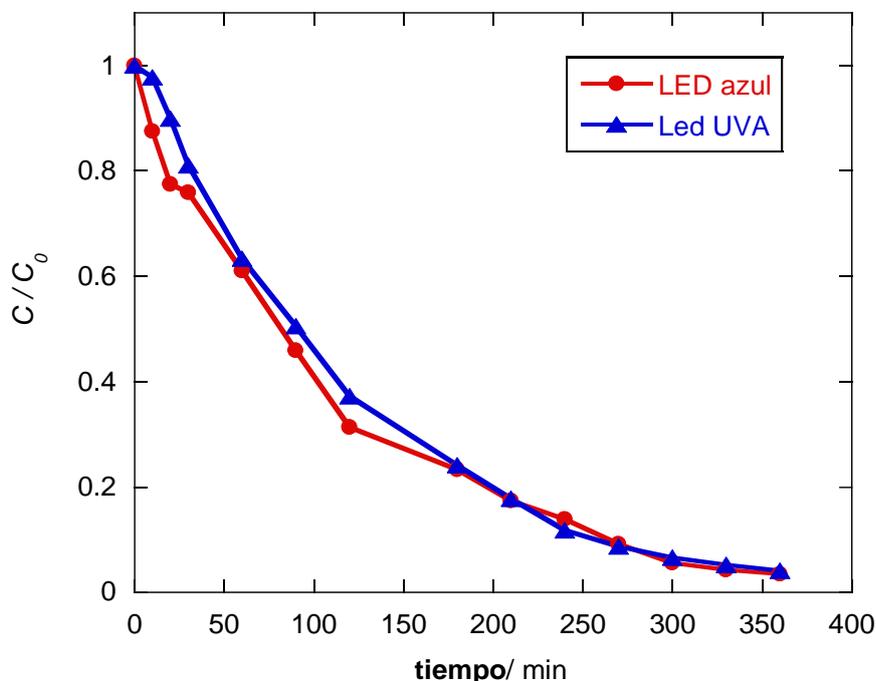


Figura 77. Comparación entre fuentes de luz de (●) LED azul de 36 W y (▲) LED UV-A de 36 W para la película de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600).

4.6.11. Subproductos de reacción y vía propuesta

Se extrajeron muestras a diferentes tiempos de electrólisis de una solución de OTC de 5 mg L⁻¹ con Na₂SO₄ 0,050 mol L⁻¹ a pH natural tratado por PEC usando el fotoánodo ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) a $E_{\text{anod}} = +1,0$ V frente Ag|AgCl, y analizado adicionalmente por LC-QToF-MS. Se detectaron cinco productos primarios (Tabla 28), lo que permitió la propuesta de la vía de degradación inicial de OTC presentada en la Figura 78. La destrucción de OTC se produjo a través de cuatro rutas paralelas que implican: (i) desmetilación en la posición C(6) produciendo el compuesto **P2**; (ii) deshidratación en las posiciones C(5) y C(6) dando lugar al compuesto **P3**; (iii) hidroxilación del anillo fenólico, que produce el compuesto **P4**; y (iv) ruptura del anillo en el enlace C(1)-C(2), con hidroxilación en cada posición de carbono, que conduce al compuesto **P1**. El compuesto **P4** se transformó posteriormente en **P5** por desmetilación del grupo amino unido a su posición C(4). Tenga en cuenta que los productos **P2**, **P3**, **P4** y **P5** se han informado previamente para el tratamiento de PC de OTC en diferentes condiciones [26, 96,242]. Estos isómeros de los productos

propuestos podrían formarse alternativa o complementariamente.

Tabla 28. Productos de degradación de la PEC de la OTC en el Sistema 2.

	<i>m/z</i>	Fórmula	Estructura posible
OTC	461	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	
P1	495	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₁₁	
P2	447	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₉	
P3	443	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₈	
P4	477	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₁₀	
P5	463	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₁₀	

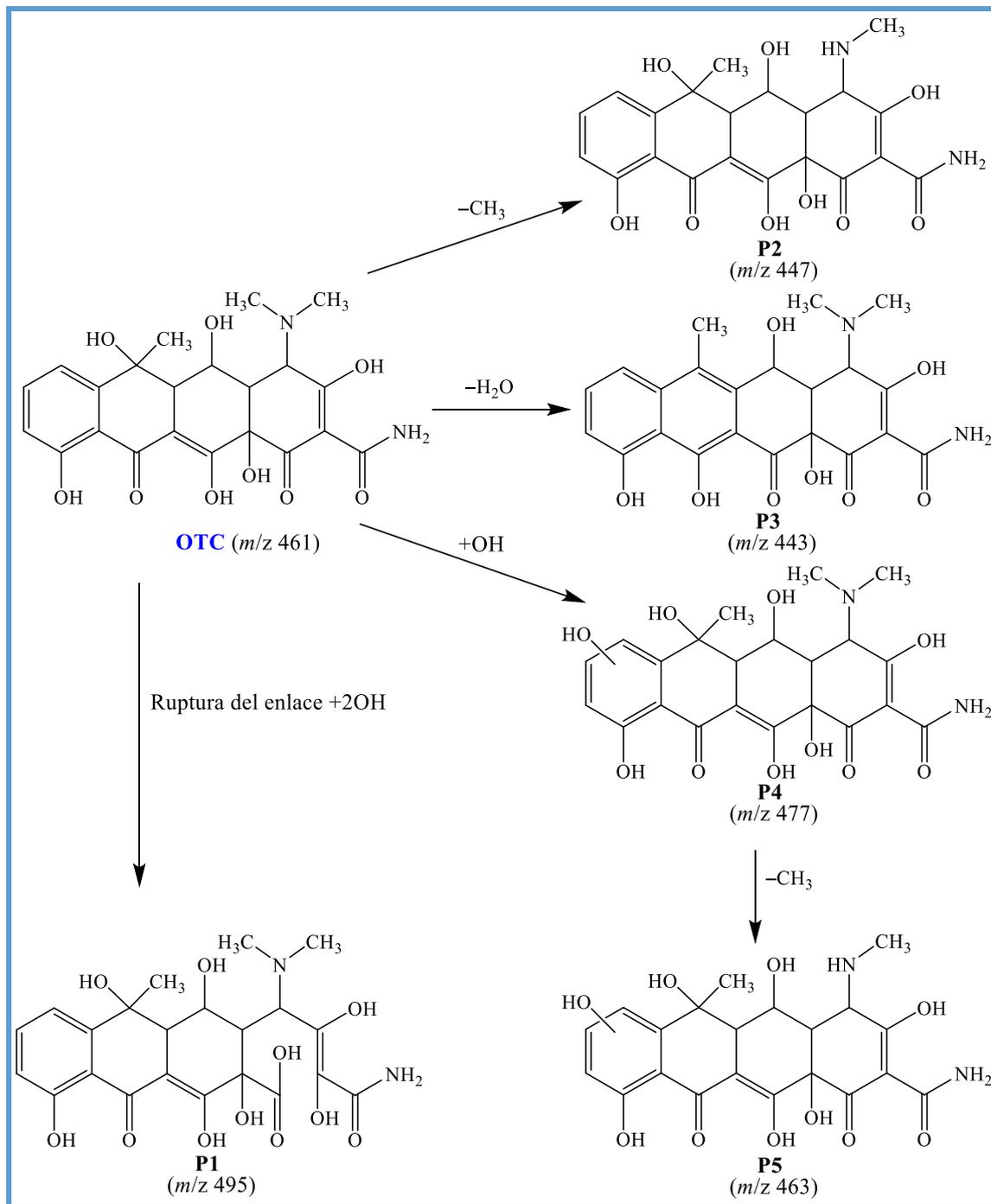


Figura 78. Vías de degradación de la OTC en medio sulfato por PEC usando una película delgada de ZnO/TiO₂/Ag₂Se depositada en FTO.

La Figura 79 muestra el curso temporal de OTC y sus cinco productos principales detectados por LC-QToF-MS, junto con sus valores *m/z* y tiempo de retención (*tr*). Como

se observa, la mayoría de los derivados se formaron rápidamente y se destruyeron por completo antes de finalizar el tratamiento con PEC. Solo el compuesto P1 se acumuló lentamente hasta 60 min, después de lo cual se retiró lentamente y aún permaneció a 360 min después ensayo. Estos hallazgos confirman no solo la desaparición oxidativa del contaminante OTC, sino también de sus subproductos tras la acción del P(OH) generado.

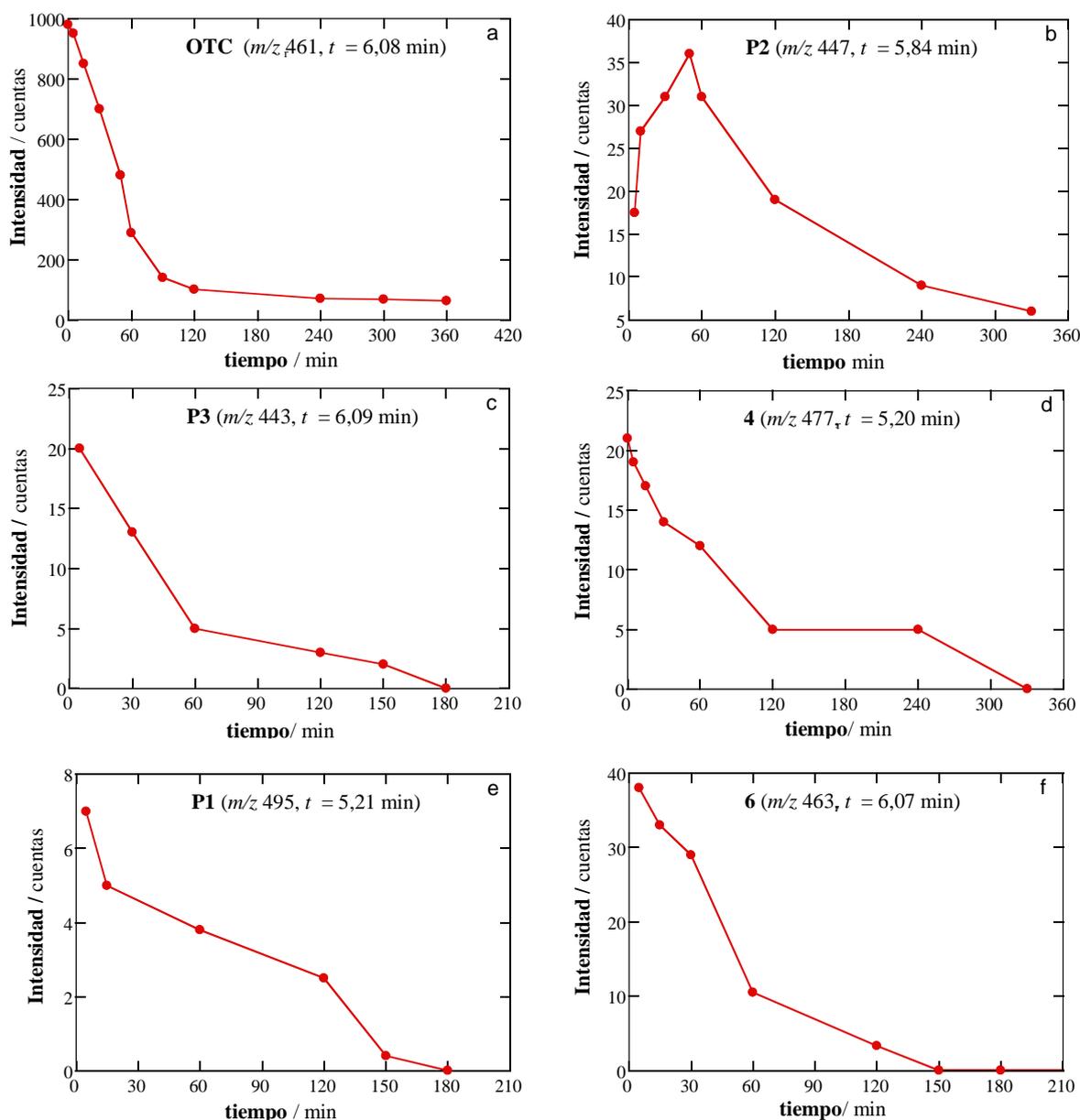


Figura 79. Evolución de intermedios detectados por LC-QToF-MS durante el tratamiento PEC de soluciones con 5 mg L^{-1} de OTC y Na_2SO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,8 usando un ánodo $\text{ZnO TiO}_2(3)/\text{Ag}_2\text{Se}(600)$ a $E_{\text{anod}} = +1,0 \text{ V}$ frente $\text{Ag}|\text{AgCl}$. La fórmula química de cada compuesto se proporciona en la Tabla 28.

El proceso PEC de OTC usando la película de ZnO/TiO₂/Ag₂Se se debe probablemente al trabajo conjunto de h⁺, [•]OH, H₂O₂ y O₂^{•-}. Entonces, el posible mecanismo de reacción para la degradación de OTC estaría representado según la Figura 80. Bajo irradiación de luz visible, los pares de electrones-huecos se generan en ambos semiconductores ZnO/TiO₂ y Ag₂Se excitados. En este sistema, probablemente el camino de la transferencia de electrones sea debido a que el nivel de energía del borde de la banda de conducción del Ag₂Se es más negativo que el de ZnO/TiO₂ [157], los electrones movilizados tienden a moverse desde la BC de Ag₂Se a la BC del TiO₂.

La película de ZnO/TiO₂/Ag₂Se podría separar eficientemente los pares electrón-hueco fotogenerados y retardar la recombinación del portador de carga. Los electrones atrapados en TiO₂ podrían transferirse eficazmente a las moléculas de oxígeno adsorbidas para formar el radical superóxido (O₂^{•-}), que puede convertirse en peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al reaccionar con dos protones. Mientras tanto, los huecos generados en la superficie del Ag₂Se podrían oxidar la OTC o ser consumidos rápidamente por iones hidróxido adsorbidos o moléculas de agua para producir radicales hidroxilo ([•]OH). De los resultados presentados anteriormente se puede concluir que la estructura de ZnO/TiO₂/Ag₂Se facilita la formación de especies activas en el proceso de reacción de PEC, por lo tanto, se logra una actividad de PEC altamente eficiente y mejorada con respecto al sistema de solo ZnO/TiO₂ (sección 4.7.5).

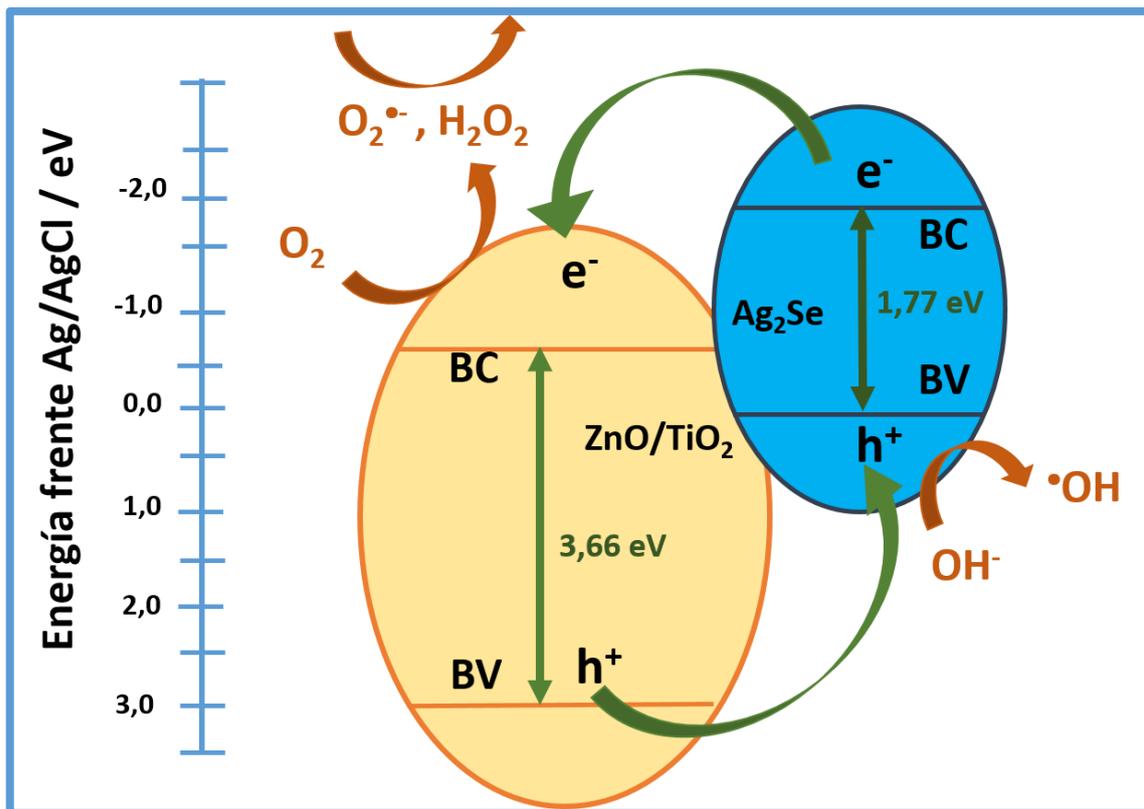


Figura 80. Diagrama esquemático de transferencia de electrones y síntesis de radicales activos del sistema ZnO/TiO₂/Ag₂Se. Escala de referencia [157].

4.7 Actividad fotoelectrocatalítica del NPX en el Sistema 2

4.7.1 Curva de calibración para el sistema 2 con LED azul 36 W

Se preparó una curva de calibración para la cuantificación de NPX en medio acuoso ($\lambda = 231,1$ nm). La integración para un tiempo de retención de 5,07 min se registra en la Tabla 29, con medidas por duplicado para cada concentración. La integración para una longitud de onda de $\lambda = 231,1$ nm y la curva se realizó entre 0,25 y 5 mg L⁻¹. El límite de cuantificación fue de 0,005 mg L⁻¹ y el límite de detección fue de 0,001 mg L⁻¹. La gráfica de la curva de calibración (Figura 81) presenta un coeficiente de regresión R^2 de 0,998 y su ecuación con ajuste lineal resulta Área = 619920 c + 46576.

Tabla 29. Curva de calibración de NPX STD para un λ de 231,1 nm.

λ (nm)	t retención (min)	[NPX] mg L ⁻¹	Área
231,1	5,065	0,005	9918
231,1	5,072	0,01	19276
231,1	5,056	0,05	54480
231,1	5,075	0,1	96685
231,1	5,075	0,25	189216
231,1	5,085	0,5	366542
231,1	5,079	1	700502
231,1	5,063	2,5	1710490
231,1	5,071	5	3023852

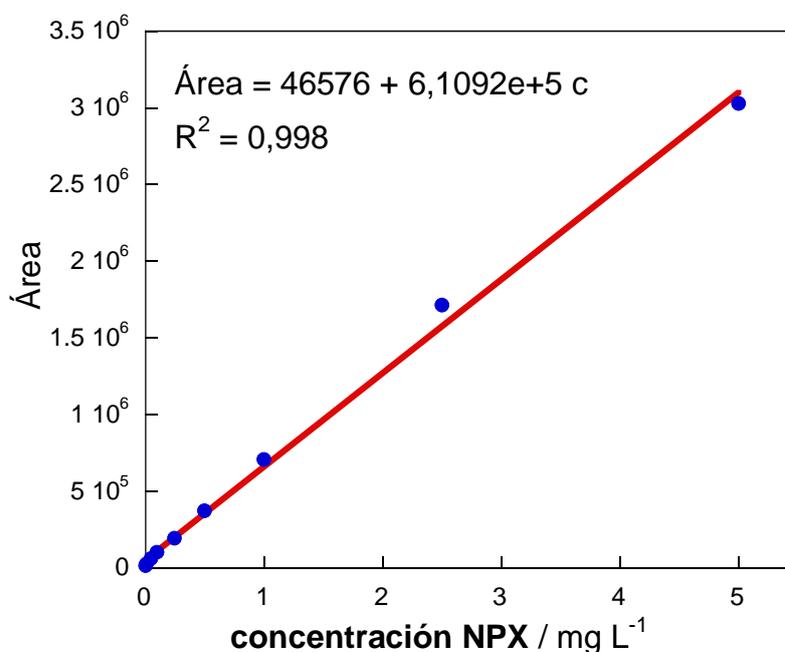


Figura 81. Curva de calibración para el NPX a una λ de 231,1 nm.

4.7.2 Fotelectrodegradación de NPX usando la película ZnO/TiO₂/Ag₂Se

Del mismo modo que en el tratamiento de la OTC, se realizaron las pruebas de degradación con 100 mL de soluciones que contenían 5 mg L⁻¹ de NPX y Na₂SO₄ 0,050 mol L⁻¹ a pH de 5,7 y 25 °C. La película usada fue la de ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) que ahora se denotará ZnO/TiO₂/Ag₂Se. De acuerdo con la Figura 82, la concentración de NPX disminuyó lentamente por vía EO a un $E_{\text{anod}} = +1,0 \text{ V / Ag|AgCl}$ durante 210 min, terminando

en una degradación muy baja de 12,0%. En paralelo, se realizó un ensayo análogo, a $E_{\text{anod}} = 0 \text{ V}$, que no provocó la eliminación del fármaco, lo que permitió descartar una adsorción relevante en el fotoánodo de la película delgada. Por tanto, la baja degradación por EO se puede explicar por la naturaleza activa del ánodo, que implica una muy baja producción de oxidante M ($\cdot\text{OH}$) de la reacción (51) [22]. Para el proceso de PC, la degradación de NPX fue mayor, alcanzando un 51,3% de degradación. Esto significa que se generó una cantidad comparativamente mayor de oxidante P ($\cdot\text{OH}$) a partir de la reacción (2), lo que contribuyó significativamente a la eliminación. En la Figura 82a se destaca que ambos métodos no pueden competir con el proceso PEC, que permitió la degradación total del fármaco en 210 min. Esto sugiere la ocurrencia de un fenómeno sinérgico, produciendo una disminución de la concentración muy superior a la que surge de la suma de los procesos de EO y PC individuales. Este comportamiento concuerda con la aceleración esperada de la producción de P ($\cdot\text{OH}$) como resultado de la inhibición sustancial de la recombinación $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$ [100].

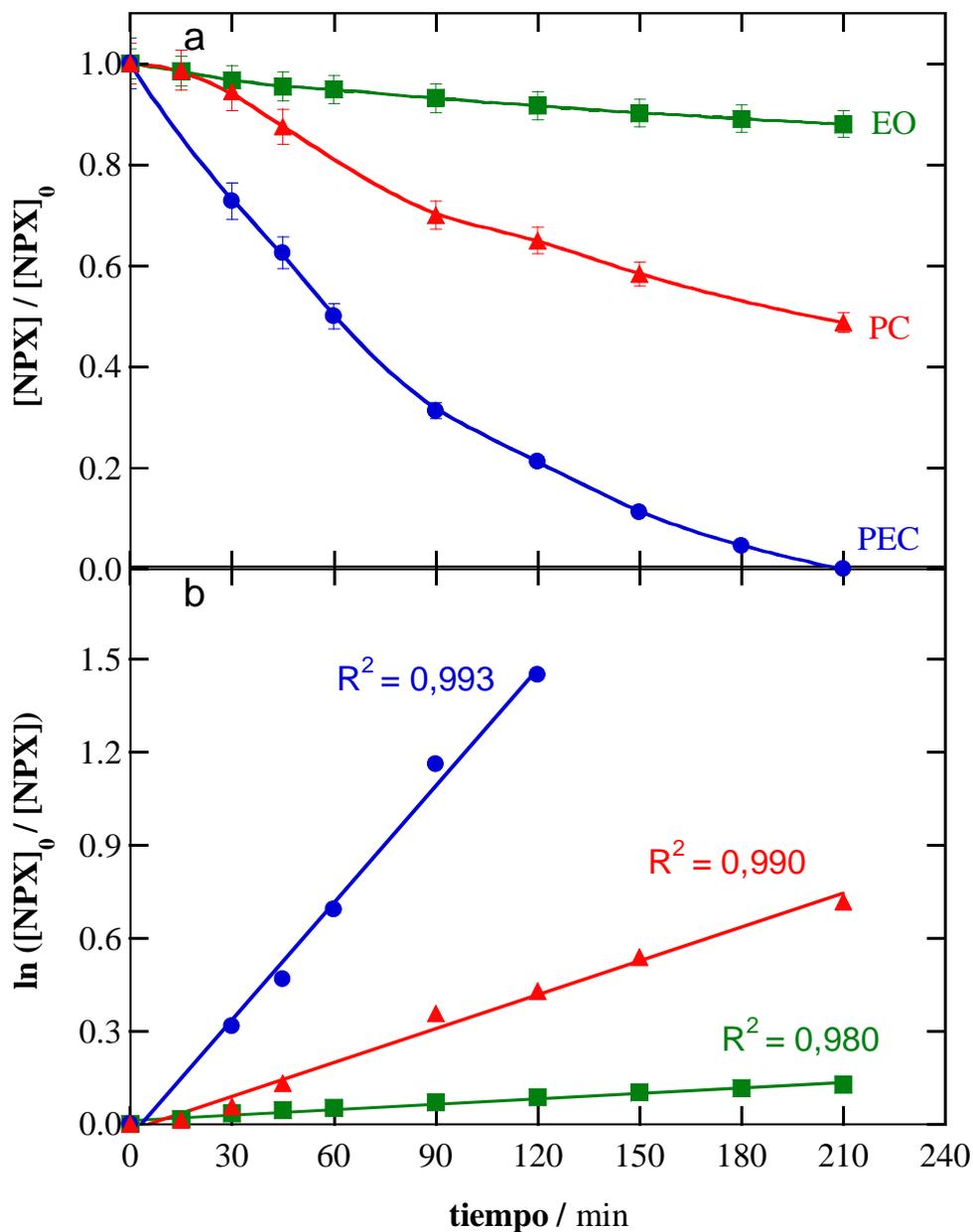


Figura 82. (a) Disminución de la concentración normalizada y (b) análisis cinético de pseudo-primer orden durante la degradación de 100 mL de soluciones de NPX 5 mg L^{-1} y $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, usando $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ como ánodo, fotocatalizador o fotoánodo.

La disminución de la concentración de NPX se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden, como se aprecia en la Figura 82b. Este tipo de cinética se puede interpretar asumiendo que un contenido constante de $M (^{\bullet}\text{OH})$ y / o $P (^{\bullet}\text{OH})$ son responsables de la degradación del NPX durante cada tratamiento. A partir del análisis de la Figura 82b, se determinó la constante de velocidad de pseudo-primer orden (k_1) para la degradación del medicamento y

el valor R^2 correspondiente. Todos estos resultados se resumieron en la Tabla 30. Se obtuvieron excelentes regresiones ($R^2 > 0,98$), y el valor k_1 de $0,0126 \text{ min}^{-1}$ en PEC fue 3,5 veces y 21,5 veces mayor que los encontrados en PC y EO, lo que confirma la sinergia entre la irradiación de luz y el suministro de corriente para la eliminación del NPX.

Tabla 30. Constante de velocidad de pseudo-primer orden y el R^2 para la descomposición de 5 mg L^{-1} de NPX en soluciones de 100 mL bajo diferentes tratamientos con una radiación de LED azul de 36 W .

Método	[NPX] (mg L^{-1})	Electrolito	% Degradación (t (min))	k_1 (10^{-3} min^{-1})	R^2
EO ^a	5,0	$0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	12,0 (210)	0,586	0,980
PC ^b	5,0	$0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	51,3 (210)	3,65	0,990
PEC ^c	2,0	$0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	100 (180)	27,3	0,976
	3,0	$0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	100 (180)	21,0	0,988
	4,0	$0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	100 (210)	16,4	0,983
	5,0	$0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	100 (210)	12,6	0,993
	5,0	$0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,035 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$	96,4 (210)	10,7	0,992
	5,0	$0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$	100 (150)	16,3	0,994

^a Oxidación electroquímica (en condiciones oscuras)

^b Fotocatálisis (sin potencial anódico aplicado)

^c Fotoelectrocatalisis (con irradiación de luz y aplicación de potencial anódico)

4.7.3 Efecto de la concentración de NPX sobre el rendimiento de PEC en medio sulfato

Se estudió la influencia de la concentración de NPX en la degradación fotoelectrocatalítica en medio de Na_2SO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ y concentraciones de NPX que oscilaron entre $2,0$ y $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ a pH natural. Las soluciones fueron tratadas por PEC a $E_{\text{anod}} = +1,0 \text{ V/Ag|AgCl}$, durante 210 min . La Figura 83 muestra la disminución de la concentración de NPX normalizada, junto con los correspondientes análisis cinéticos de pseudo-primer orden en el inserto de la gráfica. Se puede notar una velocidad de degradación gradualmente más baja a medida que aumenta el contenido del NPX, con una degradación total alrededor de 180 min cuando se comienza con $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ y un aumento progresivo en el tiempo hasta los 210 min necesarios a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabla 30). El valor de k_1 mostrado en

la Tabla 30 disminuyó de 0,0273 a 0,0126 min^{-1} cuando la concentración de NPX creció de 2,0 a 5,0 mg L^{-1} , esto hace considerar que k_1 era una función del número de agentes oxidantes disponibles para la oxidación NPX en cada tratamiento. Cabe señalar que el poder de oxidación del sistema aumentó a mayor concentración de NPX, como se deduce del hecho de que se eliminó gradualmente una mayor cantidad de NPX.

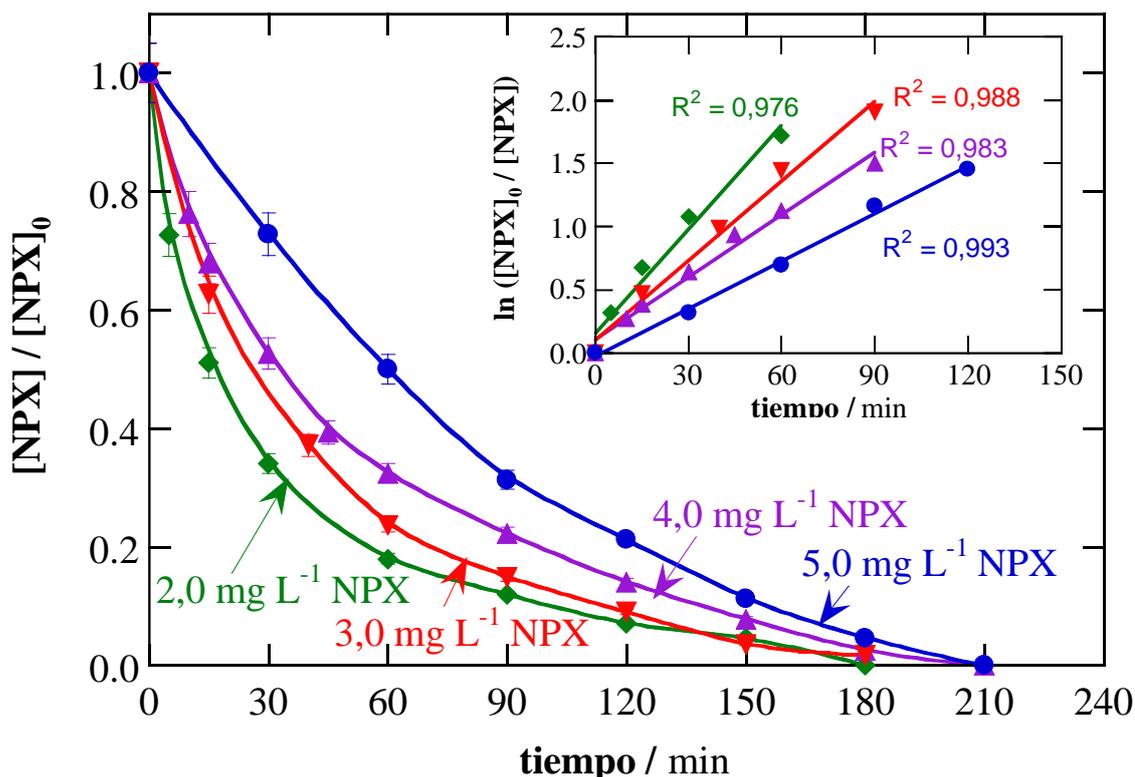


Figura 83. Influencia de la concentración de NPX sobre la eliminación de la concentración de fármaco y el análisis cinético de pseudo-primer orden (inserto) tras el tratamiento con PEC de 100 mL de soluciones de fármaco con Na_2SO_4 0,050 mol L^{-1} a pH 5,7 y 25 °C. Se utilizó una celda equipada con un fotoánodo $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ ($E_{\text{anod}} = +1,0 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$), expuesta a una lámpara LED azul de 36 W y un cátodo de alambre de Pt.

Por ejemplo, después de 180 min de tratamiento con PEC, se destruyeron 2,0, 3,0, 3,95 y 4,74 mg L^{-1} de NPX a partir de 2,0, 3,0, 4,0 y 5,0 mg L^{-1} , respectivamente. Esta mejora no es sorprendente, ya que normalmente se encuentra en PEOAs [22]. Puede explicarse por la desaceleración de las reacciones parasitarias que provocan la destrucción del $\text{M}(\cdot\text{OH})$ y $\text{P}(\cdot\text{OH})$ generados, eliminando así un mayor número de moléculas orgánicas. Entre las reacciones parasitarias que desperdician el $\cdot\text{OH}$ se puede incluir, por ejemplo, su oxidación anódica a O_2 o su dimerización a H_2O_2 [181]. El rendimiento presentado en este trabajo es

mejor que el informado por Zhao y col. [49], que logró un 85% de degradación después de 360 min de tratamiento de 60 mL de soluciones de NPX de 15 mg L⁻¹ con Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ utilizando un fotoánodo de Bi₂/MoO₆-BDD poroso ($E_{\text{anod}} = +2,0 \text{ V / SCE}$) expuesto a una lámpara Xe de 150 W (filtrada a $\lambda > 420 \text{ nm}$).

4.7.4 Influencia de la concentración de Cl⁻ en el tratamiento de PEC de NPX

Del mismo modo, se evaluó la influencia de la presencia de iones Cl⁻ en la matriz acuosa para la PEC a $E_{\text{anod}} = + 1,0 \text{ V/Ag|AgCl}$ durante 210 min y NPX 5 mmol L⁻¹. Se eligieron dos soluciones que contenían cloruro, como Na₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹ + NaCl 0,035 mol L⁻¹ y NaCl 0,070 mol L⁻¹, ya que poseían la misma conductividad específica que la solución de Na₂SO₄ 0,050 mol L⁻¹ [181]. En la Figura 84 se evidencia una menor velocidad de degradación en la matriz de sulfato + cloruro que la obtenida en el sulfato puro, mientras que los ensayos en cloruro puro fueron significativamente mejores que los otros (Tabla 30). Esto sugiere un ataque rápido de P ([•]OH) formado por la reacción (57), e incluso más rápido por el HClO formado por la reacción (55), a un alto contenido de Cl⁻ (0,070 mol L⁻¹), volviéndose más rápido que el de M ([•]OH) y P ([•]OH) que prevalecen en medio sulfato. En contraste, una menor cantidad de radicales hidroxilo y HClO estaba disponible en la matriz mixta de sulfato + cloruro, debido a su destrucción mutua que terminó en la generación de radicales de cloro y oxiclورو mucho menos poderosos. El inserto de la Figura 84 ilustra la cinética de pseudo-primer orden. Esto es indicativo del ataque de cantidades constantes y pequeñas de M ([•]OH), P ([•]OH) y / o HClO sobre el NPX. Los valores de k_1 dados en la Tabla 27 revelan una mejora de 1,3 veces en NaCl 0,070 mol L⁻¹ en comparación con Na₂SO₄ 0,050 mol L⁻¹. El fotoánodo tiene mayor capacidad de oxidar el Cl⁻ a través de la reacción anódica (54), lo que permite la producción de cantidades suficientes de HClO que atacan rápidamente al NPX.

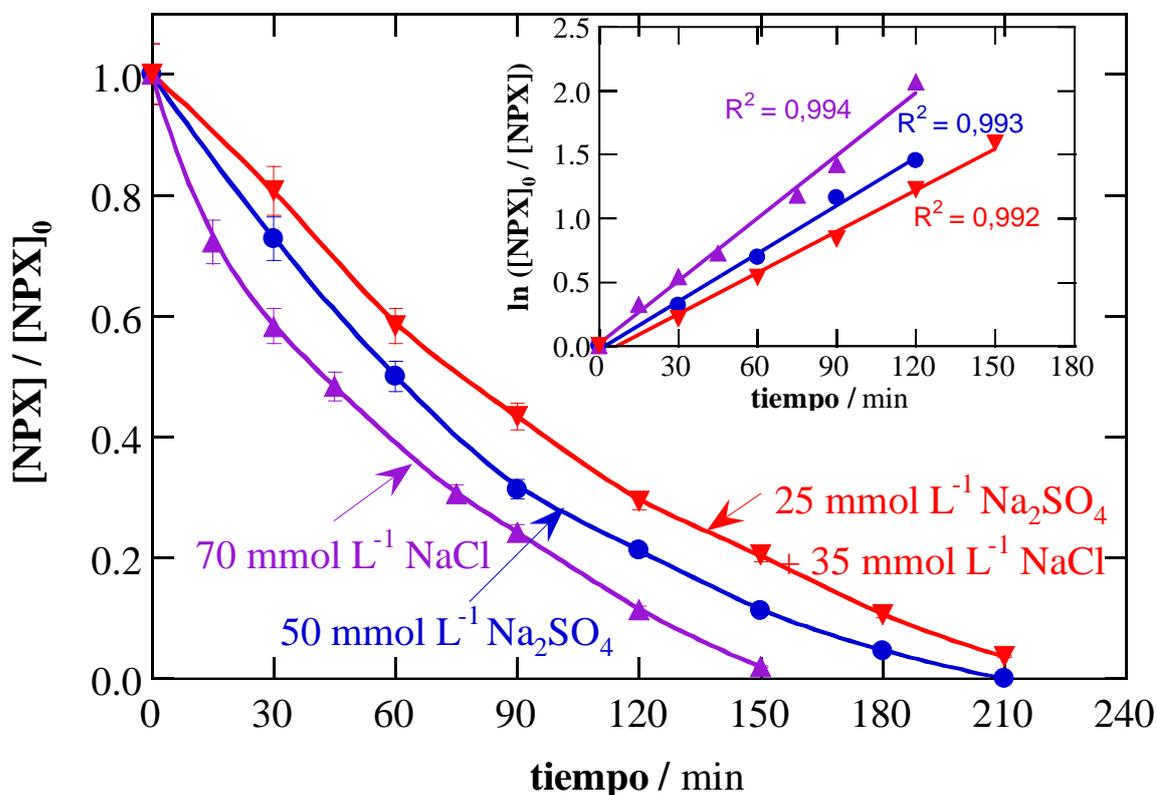


Figura 84. Efecto de la composición de electrolitos sobre la disminución de la concentración de NPX normalizada durante el tratamiento con PEC de 100 mL de soluciones de 5,0 mg L⁻¹ NPX a pH 5,7 y 25 ° C. La gráfica inserta presenta el estudio cinético.

4.7.5 Comparativo de PEC de NPX usando ZnO/TiO₂ y ZnO/TiO₂/Ag₂Se

Se realizó tratamiento PEC para la degradación de NPX trabajando bajo las mismas condiciones y variando el fotoánodo de ZnO/TiO₂ y ZnO/TiO₂/Ag₂Se (Figura 85). Se obtuvo una degradación de 99,3% en 330 min para el ZnO/TiO₂, resultando una diferencia de 120 min con respecto a la película con recubrimiento de Ag₂Se (100,0%, 210 min), demostrando así, que la presencia de Ag₂Se mejora la degradación de NPX.

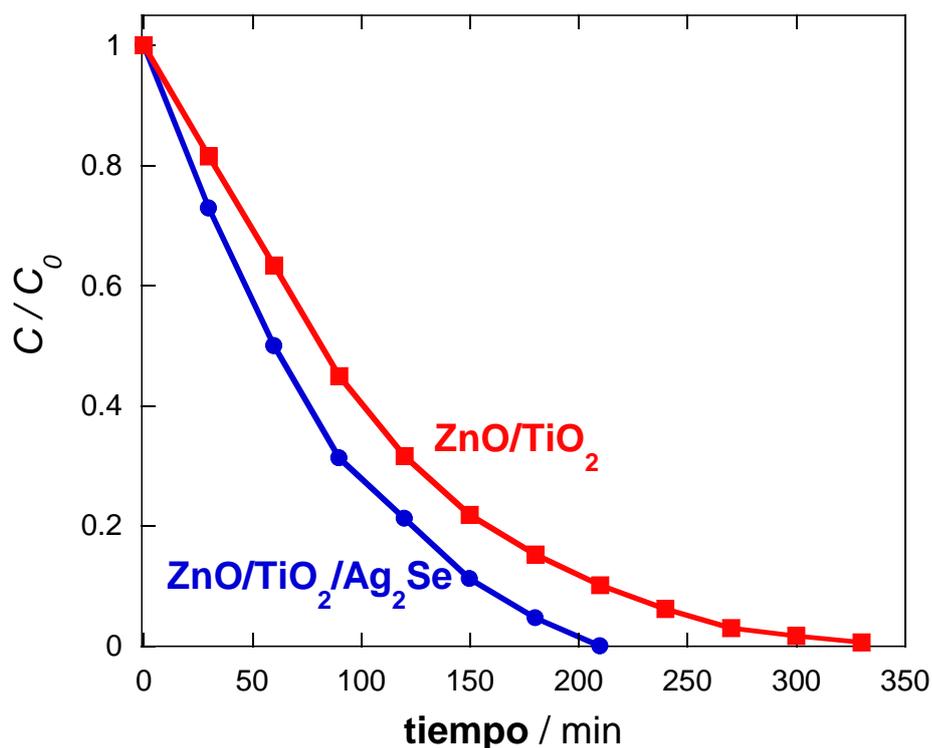


Figura 85. Curva comparativa de PEC con diferentes películas de ZnO/TiO_2 y $ZnO/TiO_2/Ag_2Se$ para la degradación de NPX.

4.7.6 Ruta de degradación propuesta

A partir de un tratamiento PEC de una solución de NPX 5 mg L^{-1} con $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a pH natural 5,7 a $E_{anod} = + 1,0 \text{ V /Ag |AgCl}$ e irradiación con el LED azul de 36 W durante 210 min se propuso una ruta de degradación. El análisis LC-QToF-MS reveló la formación de cuatro derivados con una relación m/z de 246, 185, 201 y 202 (Tabla 31). Estos valores coinciden con los esperados para moléculas naftalénicas como el NPX hidroxilado (**P1**), 2-metoxi-6-vinilnaftaleno (**P2**), su derivado hidroxilado (**P3**) y 6-metoxi-2-ácido naftoico (**P4**), respectivamente. Los compuestos **P2** y **P4** también se han detectado como subproductos de oxidación de NPX durante tratamientos con electro-Fenton y fotoelectro-Fenton [42].

La Figura 86 evidencia la evolución de los compuestos derivados mientras la m/z de la molécula original de NPX disminuye con el tiempo. Como puede verse, el **P1** se generó rápidamente, por lo que se eliminó por completo a los 240 min. Por el contrario, los otros tres compuestos se acumularon gradualmente, lo que explica una mayor estabilidad y una velocidad de degradación más lenta.

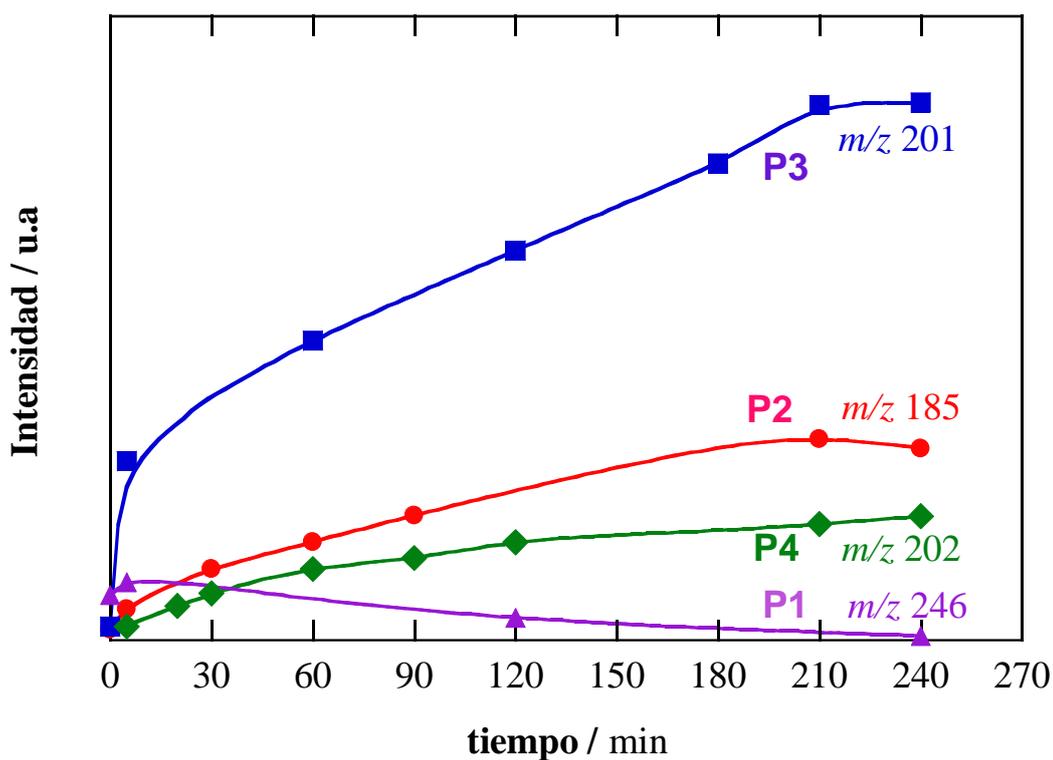
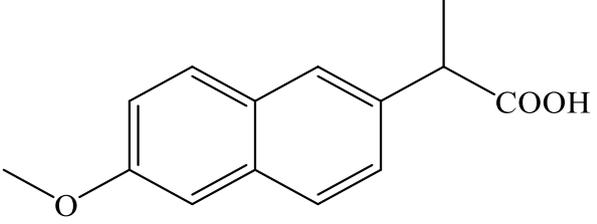
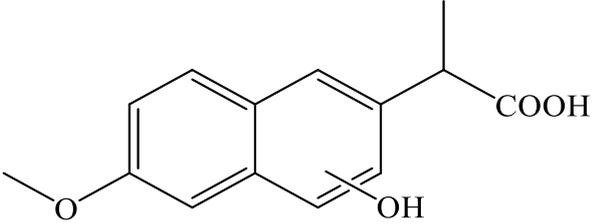
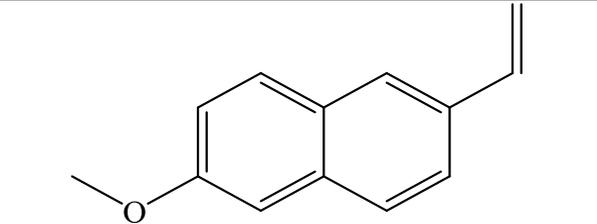
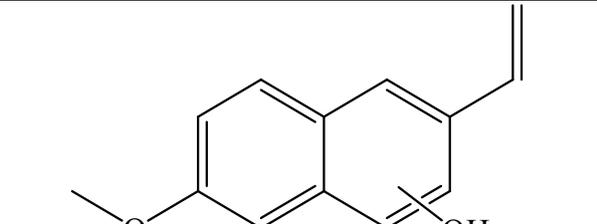
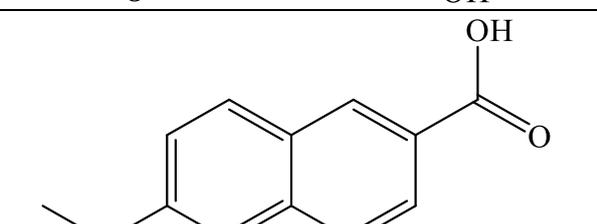


Figura 86. Evolución temporal de los subproductos de NPX detectados por LC-QToF-MS en condiciones PEC.

La ruta de degradación del NPX propuesta con los subproductos detectados se esquematiza en la Figura 87. El proceso se inicia mediante la hidroxilación de **NPX** para producir **P1** o su descarboxilación para formar **P2**. La hidroxilación adicional de **P2** conduce a **P3**, mientras que la oxidación de su grupo vinilo produce **P4**. Después de esta etapa, la ruptura del anillo de naftaleno de estos compuestos pueden generar ácidos carboxílicos lineales de cadena corta que se mineralizarían en CO₂, como se ha informado ampliamente para otros contaminantes aromáticos [22].

Tabla 31. Productos de degradación de la PEC de NPX en el Sistema 2.

	<i>m/z</i>	Fórmula	Estructura posible
NPX	230	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	
P1	246	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	
P2	185	C ₁₃ H ₁₃ O	
P3	201	C ₁₃ H ₁₃ O ₂	
P4	202	C ₁₂ H ₁₀ O ₃	

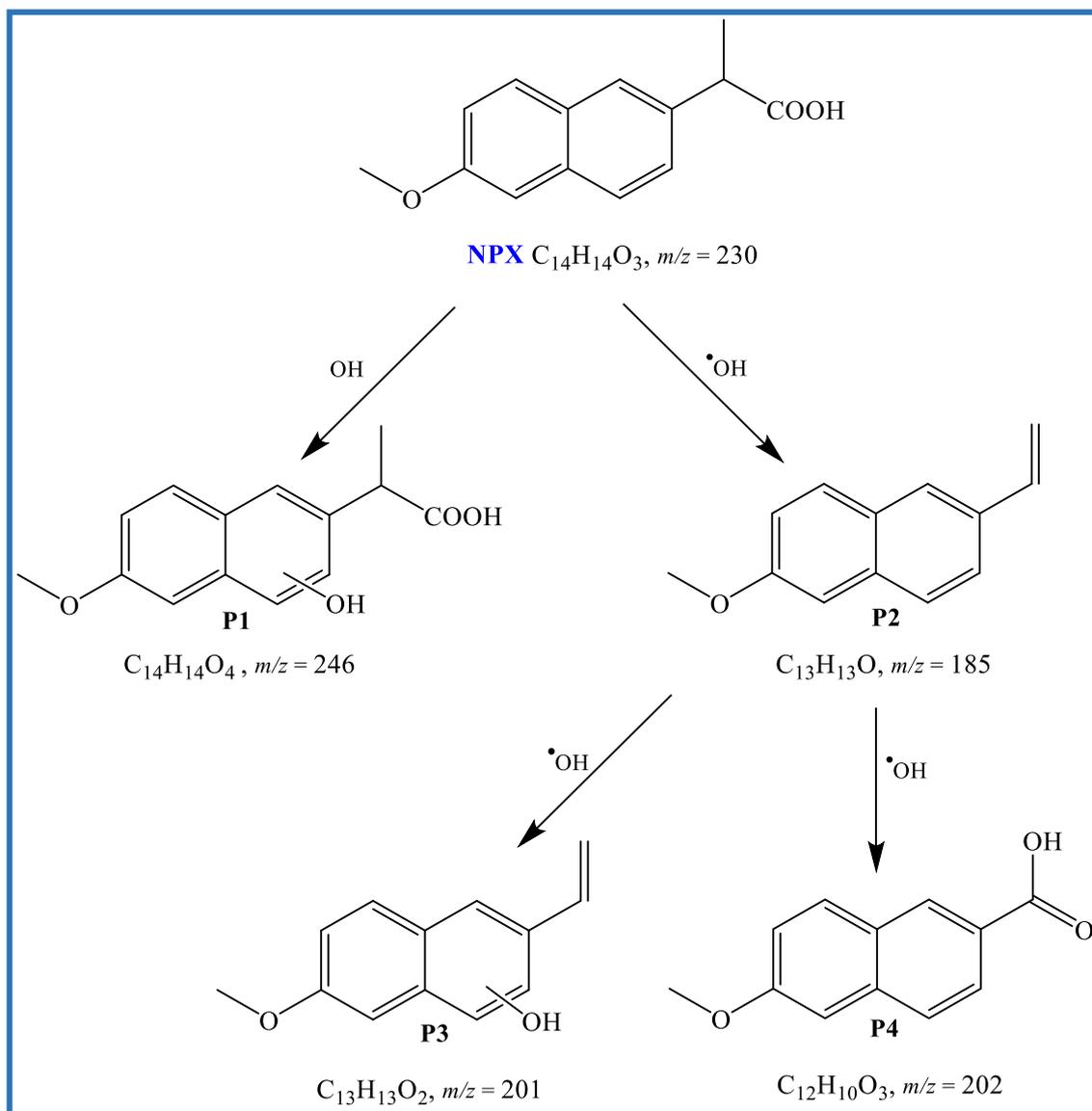


Figura 87. Ruta de degradación inicial propuesta para NPX tras el tratamiento PEC en medio sulfato.

En la Tabla 32, se muestra una tabla comparativa de los productos de degradación frente a otros materiales. Estos productos obtenidos de la bibliografía fueron de base para dar soporte a las rutas de degradación propuestas anteriormente. La comparación de los porcentajes de degradación con otros materiales se detalló en la Tabla 1 de la sección 1.1.1.

Tabla 32. Resumen de productos de degradación de los fármacos evaluados frente a los antecedentes.

Material	Productos de degradación (m/z)	Referencia
OTC		
Au–CuS–TiO ₂	461, 432, 428, 415, 340, 318, 274	Chen y col. (2016) [54]
Ti-MCM-41	461, 477, 415, 318, 274	Chen y col. (2016) [249]
BiVO ₄	461, 442, 429, 415, 396, 388, 370, 341, 227	Xu y col. (2018) [56]
nanotubos de carbono multi-capa/BiVO ₄	460, 458, 442, 490, 474, 464, 456, 446, 440, 448, 432, 415	Ye y col. (2019) [33]
ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se	461, 495, 477, 463, 447, 443	este trabajo
	461, 477, 447, 433, 432, 415, 340, 318, 274	
NPX		
S y W co-dopado-BiVO ₄	231, 246, 348, 216, 184, 436	Regmi y col. (2018) [47]
ácido esteárico-Yb-PbO ₂	231, 233, 227, 215, 209, 201, 193, 185, 179, 165, 159	Yang y col. (2020) [52]
ZnO/TiO ₂ /Ag ₂ Se	230, 246, 202, 201, 185	este trabajo

CONCLUSIONES

Las películas nanoestructuradas compuestas de *nanorods* de ZnO cultivados verticalmente sobre vidrio conductor FTO, recubierto con 3 capas delgadas de TiO₂ (anatasa) y posteriormente decoradas con nanopartículas de Ag₂Se por electrodeposición durante 600 s, resultaron óptimas para la degradación oxitetraciclina por fotoelectrocatalisis. Su caracterización detallada reveló la presencia de *nanorods* hexagonales (microscopía electrónica de barrido) con una longitud mayor de 500 nm (microscopía confocal), que se volvió más rugosa tras la deposición de TiO₂ (microscopía electrónica de barrido) y formaron partículas nanoesféricas de Ag₂Se y Ag residual a lo largo de sus paredes (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X). La película delgada presentó un espesor medio de 1,19 μm y $E_{\text{gap}} = 1,85$ eV (espectroscopía UV-Visible por reflectancia difusa), mucho menor que la película de ZnO/TiO₂ ($E_{\text{gap}} = 3,66$ eV) asegurando su fotoactividad bajo irradiación de luz visible azul. Las películas también se caracterizaron satisfactoriamente por difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X evidenciando la presencia de Ag₂Se como recubrimiento de ZnO/TiO₂ y la presencia de Ag residual.

A partir del estudio del primer sistema fotocatalítico, realizado bajo irradiación con luz azul (tiras de LED azul de 5 W, 462 nm) durante 300 min, se comprobó que la fotocatalisis de oxitetraciclina usando ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) obtuvo un resultado comparable (49%) frente a ZnO/TiO₂(3) (9%), evidenciando que el nuevo material posee una potencial mejora en la degradación de fármacos empleando luz visible. Se comprobó la formación de cinco productos de degradación y fue el punto de partida para continuar con el estudio de fotoelectrocatalisis y mejorar el porcentaje de degradación.

En el segundo sistema fotoelectrocatalítico, realizado bajo irradiación con una lámpara LED azul de 36 W (173 W m⁻²) a $\lambda_{\text{máx}} = 450\text{-}460$ nm se eliminó un 96,5% de oxitetraciclina después de 360 min de una solución de 5 mg L⁻¹ con 0,050 mol L⁻¹ Na₂SO₄ a pH natural 5,8 usando el fotoánodo ZnO/TiO₂(3)/Ag₂Se(600) a $E_{\text{anod}} = +1,0$ V frente Ag|AgCl. El electrodo mostró una gran capacidad de reciclaje gracias a la minimización de la fotocorrosión, proporcionada por la presencia de las capas protectoras de TiO₂ en ZnO y además resultaron películas reproducibles. El tratamiento con fotoelectrocatalisis superó a los procesos de fotocatalisis y oxidación electroquímica, gracias a la fotogeneración y

electrogenación simultánea de $P(^{\bullet}OH)$ como oxidante. En aguas residuales urbanas a pH casi neutro, el antibiótico oxitetraciclina se degradó más lentamente debido a la destrucción parcial de radicales por la materia orgánica natural y cloro activo. Las vías de degradación de oxitetraciclina implicaron su desmetilación, deshidratación, apertura de anillo e hidroxilación.

El naproxeno también se degradó en medio sulfato por fotoelectrocatalisis de luz visible a $E_{\text{anod}} = +1,0 \text{ V} / \text{Ag}|\text{AgCl}$. La comparación con los ensayos oxidación electroquímica y fotocatalisis ha demostrado que la degradación por fotoelectrocatalisis conlleva fenómenos sinérgicos. En todos los casos, la disminución de la concentración obedeció a una reacción de pseudo-primer orden. En fotoelectrocatalisis, la eliminación del fármaco fue más lenta a medida que aumentó la concentración del fármaco, pero a su vez, esto aumentó el poder de oxidación debido a la desaceleración de las reacciones parasitarias de $M(^{\bullet}OH)$ y $P(^{\bullet}OH)$. La presencia de una alta concentración de Cl^- aceleró la degradación del fármaco debido a la capacidad electrocatalítica del fotoánodo para generar cloro activo. La transformación NPX a cuatro derivados naftalénicos principales ha sido evidenciada por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas con analizador híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo (LC-QToF-MS).

RECOMENDACIONES

- Mejorar el sistema de degradación, trabajando con un reactor a escala pre-piloto, asistido con un previo tratamiento para concentrar los contaminantes.
- Evaluar la degradación con otros tipos de fuente de luz, en particular luz solar.
- Evaluar la cinética de degradación variando parámetros como la temperatura de la disolución tratada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, W. Guo, N. S. Thomaidis, and J. Xu, “Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 323, pp. 274–298, 2017.
- [2] L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G. L. Puma, and S. Malato, “Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 211, pp. 131–137, 2012.
- [3] N. H. Tran, T. Urase, H. H. Ngo, J. Hu, and S. L. Ong, “Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants,” *Bioresour. Technol.*, vol. 146, pp. 721–731, 2013.
- [4] D. Belhaj *et al.*, “Fate of selected estrogenic hormones in an urban sewage treatment plant in Tunisia (North Africa),” *Sci. Total Environ.*, vol. 505, pp. 154–160, 2015.
- [5] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, and W. Guo, “Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges,” *Sci. Total Environ.*, vol. 532, pp. 112–126, 2015.
- [6] N. Klamerth, S. Malato, A. Agüera, and A. Fernández-Alba, “Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison,” *Water Res.*, vol. 47, no. 2, pp. 833–840, 2013.
- [7] Y. Luo *et al.*, “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 473, pp. 619–641, 2014.
- [8] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, and R. Ocampo-Pérez, “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review,” *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1268–1287, 2013.
- [9] J. O. Tijani, O. O. Fatoba, and L. F. Petrik, “A Review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: Sources, effects, removal, and detections,” *Water, Air, & Soil Pollut.*, vol. 224, no. 11, p. 1770, 2013.
- [10] C. Fernández-López, J. M. Guillén-Navarro, J. J. Padilla, and J. R. Parsons, “Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain,” *Ecol. Eng.*, vol. 95, pp. 811–816, Oct. 2016.
- [11] M. Pan and L. M. Chu, “Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in soils from wastewater irrigation areas in the Pearl River Delta region, southern China,” *Sci. Total Environ.*, vol. 624, p. 145, 2018.

- [12] S. Esplugas, D. M. Bila, L. G. T. Krause, and M. Dezotti, "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, no. 3, pp. 631–642, 2007.
- [13] Y. Liu, X. He, X. Duan, Y. Fu, and D. D. Dionysiou, "Photochemical degradation of oxytetracycline: Influence of pH and role of carbonate radical," *Chem. Eng. J.*, vol. 276, pp. 113–121, 2015.
- [14] S. O'Connor and D. S. Aga, "Analysis of tetracycline antibiotics in soil: Advances in extraction, clean-up, and quantification," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 26, pp. 456–465, 2007.
- [15] K. Lees, M. Fitzsimons, J. Snape, A. Tappin, and S. Comber, "Pharmaceuticals in soils of lower income countries: Physico-chemical fate and risks from wastewater irrigation," *Environ. Int.*, vol. 94, pp. 712–723, 2016.
- [16] N. Milić *et al.*, "Occurrence of antibiotics as emerging contaminant substances in aquatic environment," *Int. J. Environ. Health Res.*, vol. 23, pp. 296–310, 2013.
- [17] J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Perez, M. Sanchez-Polo, J. J. Lopez-Penalver, and C. V. Gomez-Pacheco, "Removal of tetracyclines from water by adsorption/bioadsorption and advanced oxidation processes. A short review," *Curr. Org. Chem.*, vol. 22, pp. 1005–1021, 2018.
- [18] A. Spielmeier, "Occurrence and fate of antibiotics in manure during manure treatments: A short review," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 9, pp. 76–86, 2018.
- [19] M. Ashfaq *et al.*, "Occurrence, spatial variation and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater, canal surface water, and their sediments: A case study of Lahore, Pakistan," *Sci. Total Environ.*, vol. 688, pp. 653–663, 2019.
- [20] J. C. Espíndola *et al.*, "An innovative photoreactor, FluHelik, to promote UVC/H₂O₂ photochemical reactions: Tertiary treatment of an urban wastewater," *Sci. Total Environ.*, vol. 667, pp. 197–207, 2019.
- [21] S. Cavenati, P. N. Carvalho, C. M. R. Almeida, M. C. P. Basto, and M. T. S. D. Vasconcelos, "Simultaneous determination of several veterinary pharmaceuticals in effluents from urban, livestock and slaughterhouse wastewater treatment plants using a simple chromatographic method," *Water Sci. Technol.*, vol. 66, pp. 603–611, 2012.
- [22] E. Brillas and I. Sirés, "Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation by mass spectrometry," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 70, pp. 112–121, 2015.
- [23] J. J. López Peñalver, C. V. Gómez Pacheco, M. Sánchez Polo, and J. Rivera Utrilla, "Degradation of tetracyclines in different water matrices by advanced oxidation/reduction processes based on gamma radiation," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, pp. 1096–1108, 2013.

- [24] Y. Liu, X. He, Y. Fu, and D. D. Dionysiou, "Quantitative assessment on the contribution of direct photolysis and radical oxidation in photochemical degradation of 4-chlorophenol and oxytetracycline," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, pp. 14307–14315, 2016.
- [25] Y. Liu, X. He, Y. Fu, and D. D. Dionysiou, "Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 1317–1327, 2016.
- [26] J. C. Espíndola, K. Szymański, R. O. Cristóvão, A. Mendes, V. J. P. Vilar, and S. Mozia, "Performance of hybrid systems coupling advanced oxidation processes and ultrafiltration for oxytetracycline removal," *Catal. Today*, vol. 328, pp. 274–280, 2019.
- [27] J. H. O. S. Pereira *et al.*, "Process enhancement at near neutral pH of a homogeneous photo-Fenton reaction using ferricarboxylate complexes: Application to oxytetracycline degradation," *Chem. Eng. J.*, vol. 253, pp. 217–228, 2014.
- [28] F. Zhang *et al.*, "Application for oxytetracycline wastewater pretreatment by Fenton iron mud based cathodic-anodic-electrolysis ceramic granular fillers," *Chemosphere*, vol. 182, pp. 483–490, 2017.
- [29] V. L. Pham, D. G. Kim, and S. O. Ko, "Cu@Fe₃O₄ core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate," *Chemosphere*, vol. 191, pp. 639–650, 2018.
- [30] Y. Liu, N. Tan, B. Wang, and Y. Liu, "Stepwise adsorption-oxidation removal of oxytetracycline by ZnO-CNTs-Fe₃O₄ from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 375, p. 121963, 2019.
- [31] P. Huo *et al.*, "Incorporation of N-ZnO/CdS/Graphene oxide composite photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light," *J. Alloys Compd.*, vol. 670, pp. 198–209, 2016.
- [32] P. Raizada, J. Kumari, P. Shandilya, and P. Singh, "Kinetics of photocatalytic mineralization of oxytetracycline and ampicillin using activated carbon supported ZnO/ZnWO₄ nanocomposite in simulated wastewater," *Desalin. Water Treat.*, vol. 79, pp. 204–213, 2017.
- [33] S. Ye *et al.*, "Photocatalytic performance of multi-walled carbon nanotube/BiVO₄ synthesized by electro-spinning process and its degradation mechanisms on oxytetracycline," *Chem. Eng. J.*, vol. 373, pp. 880–890, 2019.
- [34] H. Wang *et al.*, "Facile prepared ball-like TiO₂ at GO composites for oxytetracycline removal under solar and visible lights," *Water Res.*, vol. 160, pp. 197–205, 2019.
- [35] M. Miyata, I. Ihara, G. Yoshid, K. Toyod, and K. Umetsu, "Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry," *Water Sci. Technol.*, vol. 63, pp. 456–461, 2011.
- [36] C. Espinoza, N. Contreras, C. Berríos, and R. Salazar, "Degradation of a veterinary

- pharmaceutical product in water by electro-oxidation using a BDD anode,” *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 59, pp. 2507–2511, 2014.
- [37] W. Sun, Y. Sun, K. J. Shah, H. Zheng, and B. Ma, “Electrochemical degradation of oxytetracycline by Ti-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃ three-dimensional electrodes,” *J. Environ. Manage.*, vol. 241, pp. 22–31, 2019.
- [38] L. Cheng, Y. Tian, and J. Zhang, “Construction of p-n heterojunction film of Cu₂O/ α -Fe₂O₃ for efficiently photoelectrocatalytic degradation of oxytetracycline,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 526, pp. 470–479, 2018.
- [39] D. Cao, Y. Wang, M. Qiao, and X. Zhao, “Enhanced photoelectrocatalytic degradation of norfloxacin by an Ag₃PO₄/BiVO₄ electrode with low bias,” *J. Catal.*, vol. 360, pp. 240–249, 2018.
- [40] D. Wojcieszynska and U. Guzik, “Naproxen in the environment: its occurrence, toxicity to nontarget organisms and biodegradation,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 104, pp. 1849–1857, 2020.
- [41] T. González, J. R. Domínguez, P. Palo, and J. Sánchez-Martín, “Conductive-diamond electrochemical advanced oxidation of naproxen in aqueous solution: Optimizing the process,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, pp. 121–127, 2011.
- [42] G. Coria, I. Sirés, E. Brillas, and J. L. Nava, “Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 304, pp. 817–825, 2016.
- [43] C. J. M. Chin, T. Y. Chen, M. Lee, C. F. Chang, Y. T. Liu, and Y. T. Kuo, “Effective anodic oxidation of naproxen by platinum nanoparticles coated FTO glass,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 277, pp. 110–119, 2014.
- [44] R. H. O. Montes *et al.*, “Size effects of multi-walled carbon nanotubes on the electrochemical oxidation of propionic acid derivative drugs: Ibuprofen and naproxen,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 775, pp. 342–349, 2016.
- [45] M. Villanueva-Rodríguez, R. Bello-Mendoza, A. Hernández-Ramírez, and E. J. Ruiz-Ruiz, “Degradation of anti-inflammatory drugs in municipal wastewater by heterogeneous photocatalysis and electro-Fenton process,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 40, pp. 2436–2445, 2019.
- [46] D. Kanakaraju, C. A. Motti, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, “Solar photolysis versus TiO₂-mediated solar photocatalysis: a kinetic study of the degradation of naproxen and diclofenac in various water matrices,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, pp. 17437–17448, 2016.
- [47] C. Regmi, Y. K. Kshetri, R. P. Pandey, and S. W. Lee, “Visible-light-driven S and W co-doped dendritic BiVO₄ for efficient photocatalytic degradation of naproxen and its mechanistic analysis,” *Mol. Catal.*, vol. 453, pp. 149–160, 2018.
- [48] Z. Amini, M. H. Givianrad, M. Saber-Tehrani, P. A. Azar, and S. W. Husain, “Synthesis of N-doped TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ magnetic nanocomposites as a novel purple

- LED illumination-driven photocatalyst for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of naproxen: optimization and different scavenger agents study,” *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 54, pp. 1254–1267, 2019.
- [49] X. Zhao, J. Qu, H. Liu, Z. Qiang, R. Liu, and C. Hu, “Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi₂MoO₆-boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 91, pp. 539–545, 2009.
- [50] V. Matamoros, R. Gutiérrez, I. Ferrer, J. García, and J. M. Bayona, “Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: A pilot-scale study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 288, pp. 34–42, 2015.
- [51] A. M. Deegan *et al.*, “Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies,” *Int. J. Environ. Sci. {&} Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 649–666, 2011.
- [52] Y. Yang, Y. Xia, F. Wei, G. Teng, and Y. Yao, “Preparation and characterization of hydrophobic stearic acid-Yb-PbO₂ anode and its application on the electrochemical degradation of naproxen sodium,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 868, p. 114191, 2020.
- [53] X. Y. Hu, K. Zhou, B. Y. Chen, and C. T. Chang, “Graphene/TiO₂/ZSM-5 composites synthesized by mixture design were used for photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light: Mechanism and biotoxicity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 329–334, 2016.
- [54] Q. Chen, S. Wu, and Y. Xin, “Synthesis of Au–CuS–TiO₂ nanobelts photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline,” *Chem. Eng. J.*, vol. 302, pp. 377–387, 2016.
- [55] W. K. Jo, S. Kumar, M. A. Isaacs, A. F. Lee, and S. Karthikeyan, “Cobalt promoted TiO₂/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 201, pp. 159–168, 2017.
- [56] J. Xu, Z. Bian, X. Xin, A. Chen, and H. Wang, “Size dependence of nanosheet BiVO₄ with oxygen vacancies and exposed {0 0 1} facets on the photodegradation of oxytetracycline,” *Chem. Eng. J.*, vol. 337, pp. 684–696, 2018.
- [57] H. Mohan *et al.*, “V₂O₅/RGO/Pt nanocomposite on oxytetracycline degradation and pharmaceutical effluent detoxification,” *J. Chem. Technol. \& Biotechnol.*, vol. 95, no. 1, pp. 297–307, 2020.
- [58] S. Akel, R. Boughaled, R. Dillert, M. El Azzouzi, and D. W. Bahnemann, “UV/Vis light induced degradation of oxytetracycline hydrochloride mediated by co-TiO₂ nanoparticles,” *Molecules*, vol. 25, no. 2, p. 249, 2020.
- [59] K. Ouyang, N. Jiang, W. Xue, and S. Xie, “Enhanced photocatalytic activities of visible light-responsive Ag₃PO₄-GO photocatalysts for oxytetracycline hydrochloride degradation,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 604, p. 125312, 2020.

- [60] M. Guo *et al.*, “Bi₂WO₆-BiOCl heterostructure with enhanced photocatalytic activity for efficient degradation of oxytetracycline,” *Sci. Reports*, vol. 10, p. 18401, 2020.
- [61] N. Ahmadpour, M. H. Sayadi, S. Sobhani, and M. Hajiani, “A potential natural solar light active photocatalyst using magnetic ZnFe₂O₄@TiO₂/Cu nanocomposite as a high performance and recyclable platform for degradation of naproxen from aqueous solution,” *J. Clean. Prod.*, vol. 268, p. 122023, 2020.
- [62] J. Qiu, W. Yu, X. Gao, and X. Li, “Sol–gel assisted ZnO nanorod array template to synthesize TiO₂ nanotube arrays,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 18, pp. 4695–4698, 2006.
- [63] J. Qiu, W. Yu, X. Gao, and X. Li, “Fabrication and characterization of TiO₂ nanotube arrays having nanopores in their walls by double-template-assisted sol–gel,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 29, p. 295604, 2007.
- [64] M. Z. Musa *et al.*, “Fabrication and structural properties of flower-like TiO₂ nanorod array films grown on glass substrate without FTO layer,” *Mater. Lett.*, vol. 273, p. 127902, 2020.
- [65] H. A. Borbón-Nuñez *et al.*, “Fabrication of hollow TiO₂ nanotubes through atomic layer deposition and MWCNT templates,” *Powder Technol.*, vol. 308, pp. 249–257, 2017.
- [66] H. Sopha *et al.*, “Anodization of electrodeposited titanium films towards TiO₂ nanotube layers,” *Electrochem. commun.*, vol. 118, p. 106788, 2020.
- [67] E. Montakhab, F. Rashchi, and S. Sheibani, “Modification and photocatalytic activity of open channel TiO₂ nanotubes array synthesized by anodization process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 534, p. 147581, 2020.
- [68] E. Fernández-Díaz, A. B. Espinoza-Martinez, A. Flores-Pacheco, R. Ramírez-Bon, S. J. Castillo, and R. Ochoa-Landin, “Synthesis and characterization of silver selenide thin films by chemical bath deposition and ionic exchange,” *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 6, pp. 3405–3409, 2019.
- [69] Y. S. Tveryanovich, A. A. Razumtcev, T. R. Fazletdinov, A. S. Tverjanovich, and E. N. Borisov, “Fabrication of stoichiometric oriented Ag₂Se thin film by laser ablation,” *Thin Solid Films*, vol. 666, pp. 172–176, 2018.
- [70] Y. S. Tveryanovich, A. A. Razumtcev, T. R. Fazletdinov, M. G. Krzhizhanovskaya, and E. N. Borisov, “Stabilization of high-temperature Ag₂Se phase at room temperature during the crystallization of an amorphous film,” *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138187, 2020.
- [71] L. Genovese, C. Cocchiara, S. Piazza, C. Sunseri, and R. Inguanta, “Electrochemical deposition of Ag₂Se nanostructures,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 86, pp. 10–18, 2017.
- [72] R. A. Hussain and I. Hussain, “Copper selenide thin films from growth to applications,” *Solid State Sci.*, vol. 100, p. 106101, 2020.

- [73] W. Giurlani *et al.*, “Electrodeposition of cadmium selenide on silicon to integrate the semiconductors properties,” *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2020-02, no. 18, p. 1519, 2020.
- [74] M. De Vos *et al.*, “Electrodeposition of tin selenide from oxalate-based aqueous solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 16, p. 162502, 2020.
- [75] A. Ali and W.-C. Oh, “Synthesis of Ag₂Se–graphene–TiO₂ nanocomposite and analysis of photocatalytic activity of CO₂ reduction to CH₃OH,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 7, pp. 1319–1328, 2017.
- [76] A. K. Ayal *et al.*, “Fabrication of CdSe nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays via pulse electrodeposition for photoelectrochemical application,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 106, pp. 257–262, 2018.
- [77] G. Zhou, T. Zhao, O. Wang, X. Xia, and J. H. Pan, “Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ quantum dots-sensitized rutile TiO₂ nanorod arrays for enhanced solar photoelectrocatalysis in azo dye degradation,” *J Phys Energy*, vol. 3, no. 1, p. 014003, 2020.
- [78] R. Chen, D. Xu, G. Guo, and Y. Tang, “Electrodeposition of silver selenide thin films from aqueous solutions,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 5, pp. 1437–1441, 2002.
- [79] A. K. Ayal *et al.*, “Photocurrent enhancement of heat treated CdSe-sensitized titania nanotube photoelectrode,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 49, no. 4, p. 164, 2017.
- [80] A. F. Shaikh, S. S. Arbuji, M. S. Tamboli, S. D. Naik, S. B. Rane, and B. B. Kale, “ZnSe/ZnO nano-heterostructures for enhanced solar light hydrogen generation,” *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 28, pp. 9174–9180, 2017.
- [81] A. Ali, D. C. T. Nguyen, K.-Y. Cho, and W.-C. Oh, “A simple ultrasonic-synthetic route of Cu₂Se-graphene-TiO₂ ternary composites for carbon dioxide conversion processes,” *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 26, no. 12, pp. 827–836, 2018.
- [82] H. Wang, H. Zhou, J. Lu, S. Yao, and W. Zhang, “Electrodeposition of CdSe/TiO₂ coaxial nanocables for enhanced photocatalytic performance and H₂ evolution in visible light,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 3, pp. D160–D166, 2018.
- [83] M. Mezzelani, S. Gorbi, and F. Regoli, “Pharmaceuticals in the aquatic environments: Evidence of emerged threat and future challenges for marine organisms,” *Mar. Environ. Res.*, vol. 140, pp. 41–60, 2018.
- [84] I. Y. López-Pacheco *et al.*, “Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects,” *Sci. Total Environ.*, vol. 690, pp. 1068–1088, 2019.
- [85] World Bank, “Drug-Resistant Infections: A threat to our economic future.,” *World Bank Rep.*, vol. 2, pp. 1–132, 2016.
- [86] N. Miranda-García, S. Suárez, B. Sánchez, J. M. Coronado, S. Malato, and M. I. Maldonado, “Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal

- wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 103, no. 3, pp. 294–301, 2011.
- [87] L. A. Schaidler, K. M. Rodgers, and R. A. Rudel, “Review of organic wastewater compound concentrations and removal in onsite wastewater treatment systems,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, pp. 7304–7317, 2017.
- [88] R. Hermoza-Moquillaza, C. Loza-Munarriz, C. Arellano-Sacramento, D. Rodríguez-Hurtado, and V. Hermoza-Moquillaza, “Automedicación en un distrito de Lima Metropolitana, Perú,” *Rev. médica Hered.*, vol. 27, pp. 15–21, 2016.
- [89] Summit-agro, “La bacteriosis en el arroz,” 2018. [Online]. Available: <http://www.summit-agro.pe/blog/bactericidas/bacteriosis-arroz-agry-gent-plus-800/>.
- [90] N. Cahui Galarza, “Detección y cuantificación de residuos de antibióticos de uso veterinario en muestras de sedimento en zonas productoras de trucha (*Oncorhynchus mykiss*) y en agua potable de la zona sur de la ciudad de Puno,” Tesis de Doctorado. Universidad Nacional del Altiplano, Puno, Perú, 2019. Available: http://repositorio.unap.edu.pe/bitstream/handle/UNAP/12271/Nestor_Cahui_Galarza.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Accessed: 15-Nov-2020].
- [91] F. Mallapoma Soriano and A. . Chavez Gallardo, “Consumo de antiinflamatorios no esteroideos y su relación con alteraciones gastrointestinales en población adulta del distrito de Huancayo,” Tesis de Título profesional. Universidad Privada de Huancayo Franklin Roosevelt, Huancayo, Perú, 2017. Available: <https://repositorio.uoosevelt.edu.pe/bitstream/handle/ROOSEVELT/90/Consumo%20de%20antiinflamatorios%20no%20esteroideos%20y%20su%20relaci%20con%20alteraciones%20gastrointestinales%20en%20poblaci%20adulta%20del%20distrito%20de%20Huancayo.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Accessed: 15-Nov-2020].
- [92] C. Sánchez Pariona, “Detección molecular y fenotípica de resistencia antimicrobiana de Escherichia Coli aislada de agua de mar utilizada en el expendio de productos hidrobiológicos en los terminales pesqueros de Ancón y Chorrillos.,” Tesis de Maestría. Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima, Perú, 2018. Available: https://repositorio.upch.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12866/3854/Deteccion_SanchezPariona_Cristian.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Accessed: 15-Nov-2020].
- [93] M. G. Peleyeju and O. A. Arotiba, “Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 4, pp. 1389–1411, 2018.
- [94] G. Varshney *et al.*, “Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 306, pp. 43–64, 2016.
- [95] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008.
- [96] R. B. Domínguez-Espíndola, C. Bruguera-Casamada, S. Silva-Martínez, R. M. Araujo, E. Brillas, and I. Sirés, “Photoelectrocatalytic inactivation of *Pseudomonas*

- aeruginosa* using an Ag-decorated TiO₂ photoanode,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 208, pp. 83–91, 2019.
- [97] R. Ahmad, Z. Ahmad, A. U. Khan, N. R. Mastoi, M. Aslam, and J. Kim, “Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, pp. 4143–4164, 2016.
- [98] D. P. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, “A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 11, pp. 3669–3686, 2011.
- [99] X. Zeng, Y. X. Gan, E. Clark, and L. Su, “Amphiphilic and photocatalytic behaviors of TiO₂ nanotube arrays on Ti prepared via electrochemical oxidation,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 24, pp. L221–L227, 2011.
- [100] S. Garcia-Segura and E. Brillas, “Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 31, pp. 1–35, 2017.
- [101] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review,” *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [102] R. N. Gayen, R. Bhar, and A. K. Pal, “Synthesis and characterization of vertically aligned ZnO nanorods with controlled aspect ratio,” *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 48, no. 3, pp. 385–393, 2010.
- [103] Z. Li *et al.*, “Layer-by-layer growth of ultralong ZnO vertical wire arrays for enhanced photoelectrocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 97, pp. 52–55, 2013.
- [104] J. Aliaga, N. Cifuentes, G. González, C. Sotomayor-Torres, and E. Benavente, “Enhancement photocatalytic activity of the heterojunction of two-dimensional hybrid semiconductors ZnO/V₂O₅,” *Catalysts*, vol. 8, p. 374, 2018.
- [105] J. H. Lee, H. J. Ahn, J. Il Youn, Y. J. Kim, S. J. Suh, and H. J. Oh, “Synthesis and characterization of ZnO/TiO₂ photocatalyst decorated with PBS QDs for the degradation of aniline blue solution,” *J. Korean Inst. Met. Mater.*, vol. 56, pp. 900–909, 2018.
- [106] M.-C. Wang, H.-J. Lin, C.-H. Wang, and H.-C. Wu, “Effects of annealing temperature on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ thin films,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 195–200, 2012.
- [107] D. A. Keane *et al.*, “Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 5, pp. 1211–1226, 2014.
- [108] G. Ramírez, F. J. Recio, P. Herrasti, C. Ponce-De-León, and I. Sirés, “Effect of RVC porosity on the performance of PbO₂ composite coatings with titanate nanotubes for the electrochemical oxidation of azo dyes,” *Electrochim. Acta*, vol. 204, pp. 9–17, 2016.

- [109] G. G. Bessegato, F. F. Hudari, and M. V. B. Zanoni, "Self-doped TiO₂ nanotube electrodes: A powerful tool as a sensor platform for electroanalytical applications," *Electrochim. Acta*, vol. 235, pp. 527–533, 2017.
- [110] R. Hernández *et al.*, "Microwave-assisted sol-gel synthesis of an Au-TiO₂ photoanode for the advanced oxidation of paracetamol as model pharmaceutical pollutant," *Electrochem. commun.*, vol. 96, pp. 42–48, 2018.
- [111] I. Olvera-Rodríguez *et al.*, "TiO₂/Au/TiO₂ multilayer thin-film photoanodes synthesized by pulsed laser deposition for photoelectrochemical degradation of organic pollutants," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 224, pp. 189–198, 2019.
- [112] S. Gahlot, E. Jeanneau, F. Dappozze, C. Guillard, and S. Mishra, "Precursor-mediated synthesis of Cu_{2-x}Se nanoparticles and their composites with TiO₂ for improved photocatalysis," *Dalt. Trans.*, vol. 47, pp. 8897–8905, 2018.
- [113] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012.
- [114] M. Sabet and M. Salavati-Niasari, "Deposition of cadmium selenide semiconductor nanostructures on TiO₂ surface via different chemical methods and investigation of their effects on dye sensitized solar cell efficiency," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2014.
- [115] B. Pejova, M. Najdoski, I. Grozdanov, and S. K. Dey, "Chemical bath deposition of nanocrystalline (111) textured Ag₂Se thin films," *Mater. Lett.*, vol. 43, no. 5–6, pp. 269–273, 2000.
- [116] S. J. Pawar, P. P. Chikode, V. J. Fulari, and M. B. Dongare, "Studies on electrodeposited silver selenide thin film by double exposure holographic interferometry," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 137, no. 1–3, pp. 232–236, 2007.
- [117] P. Yu and M. Carmona, *Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties*, Fourth Edi. Berlin, 2010.
- [118] Dikeledi Selinah More, "Synthesis and characterization of silver and silver selenide nanoparticles and their incorporation into polymer fibres using electrospinning technique," Master's Thesis. Vaal University of Technology, South Africa, 2015. Available: <http://digiresearch.vut.ac.za/bitstream/handle/10352/355/Thesis%20-%20More%2c%20D.S..pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Accessed: 16-Oct-2020].
- [119] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, "Heterojunction Photocatalysts," *Adv. Mater.*, vol. 29, pp. 1–20, 2017.
- [120] O. A. Arotiba, B. O. Orimolade, and B. A. Koiki, "Visible light-driven photoelectrocatalytic semiconductor heterojunction anodes for water treatment applications," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 22, pp. 25–34, 2020.
- [121] S. Wang *et al.*, "Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for

- Photocatalytic Applications,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 1–22, 2017.
- [122] L. Zhang and M. Jaroniec, “Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 430, pp. 2–17, 2018.
- [123] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, “ZnO - nanostructures, defects, and devices,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 5, pp. 40–48, 2007.
- [124] H. Genscher, “Electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 11, pp. 1174–1182, 1966.
- [125] R. Chen, D. Xu, G. Guo, and L. Gui, “Preparation of Ag₂Se and Ag₂Se_{1-x}Te_x nanowires by electrodeposition from DMSO baths,” *Electrochem. commun.*, vol. 5, no. 7, pp. 579–583, 2003.
- [126] S. Mishra *et al.*, “A Facile Molecular Precursor-based Synthesis of Ag₂Se nanoparticles and its composites with TiO₂ for enhanced photocatalytic activity,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 11, pp. 1658 – 1663, 2016.
- [127] M. Jafari, A. Sobhani, and M. Salavati-Niasari, “Effect of preparation conditions on synthesis of Ag₂Se nanoparticles by simple sonochemical method assisted by thiourea,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 3775–3779, 2014.
- [128] A. B. Kulkarni, M. D. Uplane, and C. D. Lokhande, “Preparation of silver selenide from chemically deposited silver films,” *Thin Solid Films*, vol. 260, no. 1, pp. 14–18, 1995.
- [129] Y. Cui, G. Chen, J. Ren, M. Shao, Y. Xie, and Y. Qian, “Solvothermal syntheses of β-Ag₂Se crystals with novel morphologies,” *J. Solid State Chem.*, vol. 172, pp. 17–21, 2003.
- [130] K. Zhou *et al.*, “Non-epitaxial pulsed laser deposition of Ag₂Se thermoelectric thin films for near-room temperature applications,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 10, pp. 12490–12495, 2016.
- [131] R. D. Gould, S. Kasap, and A. K. Ray, “Thin films,” in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 2017, pp. 645–706.
- [132] S.-I. Na *et al.*, “Fabrication of TiO₂ nanotubes by using electrodeposited ZnO nanorod template and their application to hybrid solar cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2560–2566, 2008.
- [133] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. W. Schwank, “A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications,” *Catal. Today*, vol. 225, pp. 34–51, 2014.
- [134] M. K. Arfanis, P. Adamou, N. G. Moustakas, T. M. Triantis, A. G. Kontos, and P. Falaras, “Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 310, pp. 525–536, 2017.

- [135] A. A. Pasa and M. L. Munford, "Electrodeposition," *Encyclopedia of Chemical Processing*, pp. 1–3259, 2006.
- [136] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990.
- [137] R. M. Pilliar, "Sol-gel surface modification of biomaterials," in *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, 2015, pp. 185–217.
- [138] G. Ji and M. Zhao, "Membrane Separation Technology in Carbon Capture," in *Recent Advances in Carbon Capture and Storage*, 2017, pp. 59–90.
- [139] J. S. Wellings, N. B. Chaure, S. N. Heavens, and I. M. Dharmadasa, "Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films," *Thin Solid Films*, 2008.
- [140] W. Xie, Y. Li, W. Sun, J. Huang, H. Xie, and X. Zhao, "Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2010.
- [141] Z. Yang, P. Zhang, Y. Ding, Y. Jiang, Z. Long, and W. Dai, "Facile synthesis of Ag/ZnO heterostructures assisted by UV irradiation: Highly photocatalytic property and enhanced photostability," *Mater. Res. Bull.*, 2011.
- [142] T. Pauporte and J. Rathousky, "Electrodeposited Mesoporous ZnO Thin films as efficient photocatalysts for the degradation of dye pollutants," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 7639–7644, 2007.
- [143] M. Izaki and T. Omi, "Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction," *Appl. Phys. Lett.*, 1995.
- [144] M. Faisal, H. Bouzid, F. A. Harraz, A. A. Ismail, S. A. Al-Sayari, and M. S. Al-Assiri, "Mesoporous Ag/ZnO multilayer films prepared by repeated spin-coating for enhancing its photonic efficiencies," *Surf. Coatings Technol.*, 2015.
- [145] M. R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, and A. Azizi, "Study of nucleation and growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures," *Mater. Lett.*, vol. 67, no. 1, pp. 331–333, 2012.
- [146] M. Skompska and K. Zarębska, "Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates—a Review," *Electrochim. Acta*, vol. 127, pp. 467–488, 2014.
- [147] A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*. 1998.
- [148] Y. Ochoa, Y. Ortegón, and J. E. Rodríguez Páez, "Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 52, pp. 29–40, 2010.
- [149] A. Verma and S. A. Agnihotry, "Thermal treatment effect on nanostructured TiO₂ films deposited using diethanolamine stabilized precursor sol," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 7, pp. 2701–2709, 2007.

- [150] H.-J. Chen, P.-C. Jian, J.-H. Chen, L. Wang, and W.-Y. Chiu, "Nanosized-hybrid colloids of poly(acrylic acid)/titania prepared via in situ sol-gel reaction," *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 4, pp. 643–653, 2007.
- [151] M. H. Habibi and M. Nasr-Esfahani, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of a novel nanostructure composite film derived from nanopowder TiO₂ and sol-gel process using organic dispersant," *Dye. Pigment.*, vol. 75, no. 3, pp. 714–722, 2007.
- [152] C.-S. Fang and Y.-W. Chen, "Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl₄ in n-propanol solution," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 3, pp. 739–745, Feb. 2003.
- [153] R. Chu, J. Yan, S. Lian, Y. Wang, F. Yan, and D. Chen, "Shape-controlled synthesis of nanocrystalline titania at low temperature," *Solid State Commun.*, vol. 130, no. 12, pp. 789–792, 2004.
- [154] C. Natarajan, M. Sharon, C. Lévy-Clément, and M. Neumann-Spallart, "Electrodeposition of zinc selenide," *Thin Solid Films*, vol. 237, no. 1–2, pp. 118–123, 1994.
- [155] M. Pandiaraman, "Spectroscopic Studies on Silver Selenide Thin Films," *J. Ovonic Res.*, vol. 6, no. 6, pp. 285–295, 2010.
- [156] H. Gobrecht, H.-D. Lies, and A. Tausend, "Elektrochemische Abscheidung von Metallseleniden," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 67, p. 930, 1963.
- [157] Z. Zhang *et al.*, "Highly efficient Ag₂Se quantum dots blocking layer for solid-state dye-sensitized solar cells: Size effects on device performances," *Mater. Today Energy*, vol. 7, pp. 27–36, 2018.
- [158] P. S. Nnamchi and C. S. Obayi, "Electrochemical characterization of nanomaterials," in *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, 2018, pp. 104–127.
- [159] C. F. Holder and R. E. Schaak, "Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials," *ACS Nano*, vol. 113, pp. 7359–7365, 2019.
- [160] D. K. Unruh and T. Z. Forbes, "X-ray Diffraction Techniques," in *Analytical Geomicrobiology: A Handbook of Instrumental Techniques*, Cambridge University Press, Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2019, pp. 215–237.
- [161] P. Hawkes and J. Spence, *Springer Handbook of Microscopy*. 2019.
- [162] M. Rivas, "Introducción a las técnicas microscópicas- Microanálisis de rayos X en microscopía electrónica de barrido (SEM). Unidad de Microscopía electrónica. Universidad de Santiago de Compostela," 2008.
- [163] Gatan, "Spectrum Imaging." [Online]. Available: <https://www.gatan.com/techniques/spectrum-imaging>. [Accessed: 25-Oct-2020].

- [164] Jeol, “High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy.” [Online]. Available: https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=HAADF-STEM. [Accessed: 25-Oct-2020].
- [165] H. E *et al.*, “Probe integrated scattering cross sections in the analysis of atomic resolution HAADF STEM images,” *Ultramicroscopy*, vol. 133, pp. 109–119, 2013.
- [166] Y. Wu, G. Li, and J. P. Camden, “Probing Nanoparticle Plasmons with Electron Energy Loss Spectroscopy,” *Chem. Rev.*, vol. 118, pp. 2994–3031, 2018.
- [167] W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications*. 2007.
- [168] J. J. Friel, *X-ray and image analysis in electron microscopy*, Second Edi. United States of America: Princenton Gamma Tech, 2003.
- [169] Universidad Andrés Bello, “Microscopía electrónica de barrido con detector EDS (SEM-EDS)- Fundamentos teóricos.” [Online]. Available: <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>. [Accessed: 10-Nov-2020].
- [170] University of Applied Sciences FH UPPER Austria, “LEICA DCM 3D - Confocal Microscope,” 2020. [Online]. Available: <https://www.fh-ooe.at/en/wels-campus/werkstofftechnik/departament-of-materials-engineering/equipment/microskopy/leica-dcm3d-confocal-microscope/>. [Accessed: 10-Nov-2020].
- [171] R. Ruvalcaba, “Desarrollo de un microscopio confocal para la obtención de imágenes en 3D de dispositivos desarrollados con microlitografía,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2009.
- [172] Leica Microsystems, “3D Measuring Microscope Combines Confocal and Interferometry Techniques,” 2008. [Online]. Available: <https://www.leica-microsystems.com/science-lab/3d-measuring-microscope-combines-confocal-and-interferometry-techniques/>. [Accessed: 10-Nov-2020].
- [173] R. W. Welker, “Size Analysis and Identification of Particles,” in *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants*, 2012, pp. 179–213.
- [174] F. A. Stevie and C. L. Donley, “Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, p. 063204, 2020.
- [175] Brookhaven Instruments Corporation, “Instruction Manual for 90Plus/BI-MAS Multi Angle Particle Sizing Option Sizing Option.” pp. 1–53, 1995.
- [176] K. Changanahui Barrientos, “Síntesis del Nanocompuesto de magnetita/plata con propiedades antibacterianas frente a las bacterias *Enterobacter aerogenes* y *Enterococcus faecalis*. Tesis de Maestría,” Universidad Nacional de Ingeniería,

Facultad de Ciencias, Lima, Perú, 2017. Available: http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/5730/1/changanaqui_bk.pdf [Accessed: 08-Nov-2020].

- [177] A. Cuadros-Moreno, R. Casañas Pimentel, E. San Martín Martínez, and J. Yañes Fernández, “Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas,” *Latin-American J. Phys. Educ.*, vol. 8, no. 4, p. 4314, 2014.
- [178] Y. Zhang, R. Qiao, C. Sheng, and H. Zhao, “Technologies for detection of HRP in wastewater,” in *High-Risk Pollutants in Wastewater*, pp. 79–100, 2020.
- [179] D. Allen and B. McWhinney, “Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry: A paradigm shift in toxicology screening applications,” *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 40, no. 3, pp. 135–146, 2019.
- [180] S. Lanzalaco, I. Sirés, A. Galia, M. A. Sabatino, C. Dispenza, and O. Scialdone, “Facile crosslinking of poly(vinylpyrrolidone) by electro-oxidation with IrO₂-based anode under potentiostatic conditions,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 48, pp. 1343–1352, 2018.
- [181] J. R. Steter, E. Brillas, and I. Sirés, “On the selection of the anode material for the electrochemical removal of methylparaben from different aqueous media,” *Electrochim. Acta*, vol. 222, pp. 1464–1474, 2016.
- [182] Q. Liu, J. Shen, X. Yang, T. Zhang, and H. Tang, “3D reduced graphene oxide aerogel-mediated Z-scheme photocatalytic system for highly efficient solar-driven water oxidation and removal of antibiotics,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, p. 562e573, 2018.
- [183] W. Liu, J. Shen, X. Yang, Q. Liu, and H. Tang, “Dual Z-scheme g-C₃N₄/Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄ ternary composite photocatalyst for solar oxygen evolution from water splitting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, pp. 369–378, 2018.
- [184] L. Tian, X. Yang, X. Cui, Q. Liu, and H. Tang, “Fabrication of dual direct Z-scheme g-C₃N₄/MoS₂/Ag₃PO₄ photocatalyst and its oxygen evolution performance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 463, pp. 9–17, 2019.
- [185] D. Cao, Y. Wang, and X. Zhao, “Combination of photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants from water,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 6, pp. 78–84, 2017.
- [186] M. D. Hernando, M. Mezcuca, A. R. Fernández-Alba, and D. Barceló, “Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments,” *Talanta*, vol. 69, no. 2, pp. 334–342, 2006.
- [187] L. D. Barceló and M. J. López de Alda, “Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes,” Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas. Barcelona, 2008. Available: https://fnca.eu/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf [Accessed: 10-Nov-2020].

- [188] M. Bedner and W. A. MacCrehan, "Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N -Acetyl- p -benzoquinone Imine," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 2, pp. 516–522, 2006.
- [189] Food and Drug Administration, "2012 Summary Report on Antimicrobials Sold or Distributed for Use in Food-Producing Animals," 2012. [Online]. Available: <https://www.fda.gov/media/89630/download>. [Accessed: 08-Nov-2020].
- [190] M. Carballa *et al.*, "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant," *Water Res.*, vol. 38, no. 12, pp. 2918–2926, 2004.
- [191] M. Kuster, M. J. López de Alda, M. D. Hernando, M. Petrovic, J. Martín-Alonso, and D. Barceló, "Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)," *J. Hydrol.*, vol. 358, no. 1, pp. 112–123, 2008.
- [192] K. I. Ekpeghere, J.-W. Lee, H.-Y. Kim, S.-K. Shin, and J.-E. Oh, "Determination and characterization of pharmaceuticals in sludge from municipal and livestock wastewater treatment plants," *Chemosphere*, vol. 168, pp. 1211–1221, 2017.
- [193] H.-Q. distribution and removal performance of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants in C. Liu, J. C. W. Lam, W.-W. Li, H.-Q. Yu, and P. K. S. Lam, "Spatial distribution and removal performance of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants in China," *Sci. Total Environ.*, vol. 15, no. 586, pp. 1162–1169, 2017.
- [194] I. González Canal, I. Muga Relloso, J. Rodríguez Medina, and M. Blanco Miguel, "Contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y efluentes hospitalarios," *TecnoAqua*, vol. 29, pp. 42–54, 2018. [Online]. Available: <https://www.tecnoaqua.es/articulos/20200828/articulo-tecnico-contaminantes-emergentes-aguas-residuales-urbanas-efluentes-hospitalarios#.YLBgRqhKjIU> [Accessed: 08-Nov-2020].
- [195] R. Delépée, D. Maume, B. Le Bizec, and H. Pouliquen, "Preliminary assays to elucidate the structure of oxytetracycline's degradation products in sediments: Determination of natural tetracyclines by high-performance liquid chromatography-fast atom bombardment mass spectrometry," *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.*, vol. 748, no. 2, pp. 369–381, 2000.
- [196] A. K. Sarmah, M. T. Meyer, and A. B. A. Boxall, "A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment," *Chemosphere*, vol. 65, pp. 725–759, 2006.
- [197] R. Xuan, L. Arisi, Q. Wang, S. R. Yates, and K. C. Biswas, "Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution," *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, vol. 45, pp. 73–81, 2010.
- [198] S. Jiao, S. Zheng, D. YIN, L. Wang, and L. Chen, "Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process," *J. Environ. Sci.*, vol. 20, no. 7, pp. 806–813, 2008.

- [199] B. Xu *et al.*, “Formation of volatile halogenated by-products during the chlorination of oxytetracycline,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 223, no. 7, pp. 4429–4436, 2012.
- [200] M. E. Lindsey, T. M. Meyer, and E. M. Thurman, “Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry.,” *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 19, pp. 4640–4646, 2001.
- [201] K. G. Karthikeyan and M. T. Meyer, “Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA,” *Sci. Total Environ.*, vol. 361, no. 1–3, pp. 196–207, 2006.
- [202] K. Li, A. Yediler, M. Yang, S. Schulte-Hostede, and M. H. Wong, “Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products,” *Chemosphere*, vol. 72, no. 3, pp. 473–478, 2008.
- [203] M. De Liguoro, V. Cibir, F. Capolongo, B. Halling-Sørensen, and C. Montesissa, “Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil,” *Chemosphere*, vol. 52, no. 1, pp. 203–212, 2003.
- [204] C. Zhao, H. Deng, Y. Li, and Z. Liu, “Photodegradation of oxytetracycline in aqueous by 5A and 13X loaded with TiO₂ under UV irradiation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 884–892, 2010.
- [205] A. Uheida, A. Mohamed, M. Belaqziz, and W. S. Nasser, “Photocatalytic degradation of Ibuprofen, Naproxen, and Cetirizine using PAN-MWCNT nanofibers crosslinked TiO₂ -NH₂ nanoparticles under visible light irradiation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 212, pp. 110–118, 2019.
- [206] R. Loos *et al.*, “EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents,” *Water Res.*, vol. 47, pp. 6475–6487, 2013.
- [207] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, and E. Zambello, “Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 429, pp. 123–155, 2012.
- [208] S. H. Monteiro, J. G. Francisco, G. C. R. M. Andrade, R. G. Botelho, L. A. Figueiredo, and V. L. Tornisielo, “Study of spatial and temporal distribution of antimicrobial in water and sediments from caging fish farms by on-line SPE-LC-MS/MS,” *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, vol. 51, no. 9, pp. 634–643, 2016.
- [209] J. A. Rivera-Jaimes, C. Postigo, R. M. Melgoza-Alemán, J. Aceña, D. Barceló, and M. López de Alda, “Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 613–614, pp. 1263–1274, 2018.
- [210] A. Silva Ordoñez, “Detección de antibióticos de uso animal y humano como contaminantes emergentes en los ríos del distrito de salud 07D04 (Ecuador) Cantones Balsas, Marcabellí y Piñas,” Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador, 2019. Available: <https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/17818> [Accessed: 08-Nov-

- 2020].
- [211] M. Berruet and M. Vázquez, “Electrodeposition of single and duplex layers of ZnO with different morphologies and electrical properties,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 13, no. 4, pp. 239–244, 2010.
- [212] A. Aranda, R. Landers, P. Carnelli, R. Candal, H. Alarcón, and J. Rodríguez, “Influence of silver electrochemically deposited onto zinc oxide seed nanoparticles on the photoelectrochemical performance of zinc oxide nanorod films,” *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 1–9, 2019.
- [213] K. Changanqui Barrientos, “Síntesis de películas de ZnO/CuO y su evaluación como sensores electroquímicos no enzimáticos de Glucosa,” Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima, Perú., 2018. Available: http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/18085/1/changanqui_bk.pdf [Accessed: 08-Nov-2020].
- [214] J. Rodríguez, F. Paraguay-Delgado, A. López, J. Alarcón, and W. Estrada, “Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 2, pp. 729–735, 2010.
- [215] A. Singh and R. C. Mehrotra, “Novel heterometallic alkoxide coordination systems of polyols (glycols, di- and tri-ethanolamines) derived from the corresponding homometallic moieties,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 1–2, pp. 101–118, 2004.
- [216] J. Qiu *et al.*, “Fabrication of TiO₂ nanotube film by well-aligned ZnO nanorod array film and sol–gel process,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 5, pp. 2897–2902, 2007.
- [217] R. O. Rahn, M. I. Stefan, J. R. Bolton, E. Goren, P.-S. Shaw, and K. R. Lykke, “Quantum yield of the iodide–iodate chemical actinometer: Dependence on wavelength and concentration,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 78, no. 2, pp. 146–152, 2003.
- [218] Z. V. Delgado, “Análisis, diseño y construcción de reactores a escala para desinfección de agua potable con radiación UV,” Tesis de licenciatura. Universidad de las Américas Puebla, México, 2005. Available: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/vazquez_d_z/ [Accessed: 08-Nov-2020].
- [219] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, and R. Schmidt, “Chemical actinometry (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, 2004.
- [220] Murov SL, *Chemical actinometry. In: Handbook of photochemistry, 2nd edn.*, 2nd edn. New York, 1993.
- [221] E. Bracco, M. Butler, P. Carnelli, and R. Candal, “TiO₂ and N-TiO₂-photocatalytic degradation of salicylic acid in water: characterization of transformation products by mass spectrometry,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 1–11, 2019.
- [222] Z. Chen, Y. Tang, L. Zhang, and L. Luo, “Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells,” *Electrochim. Acta*,

2006.

- [223] M. D. Reyes Tolosa, J. Orozco-Messana, A. N. C. Lima, R. Camaratta, M. Pascual, and M. A. Hernandez-Fenollosa, "Electrochemical Deposition Mechanism for ZnO Nanorods: Diffusion Coefficient and Growth Models," *J. Electrochem. Soc.*, 2011.
- [224] S. Dai, Y. Li, Z. Du, and K. R. Carter, "Electrochemical Deposition of ZnO Hierarchical Nanostructures from Hydrogel Coated Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, 2013.
- [225] R. E. Marotti, D. N. Guerra, C. Bello, G. Machado, and E. A. Dalchiele, "Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential," in *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004.
- [226] S. K. Sharma, A. Rammohan, and A. Sharma, "Templated one step electrodeposition of high aspect ratio n-type ZnO nanowire arrays," *J. Colloid Interface Sci.*, 2010.
- [227] A. Aranda, "Síntesis de películas de nanorods de óxido de zinc sobre nanopartículas de plata-método electroquímico," Universidad Nacional de Ingeniería, 2016.
- [228] A. Belet *et al.*, "Sol-gel Syntheses of Photocatalysts for the Removal of Pharmaceutical Products in Water," *Nanomater. (Basel, Switzerland)*, vol. 9, no. 1, p. 126, 2019.
- [229] R. K. J. Elhadj, M. N. Ismail, a J. Warzywoda, A. Sacco, Jr. and E. J. Podlaha, "Electrochemical Fabrication of TiO₂-Au Nanocomposites," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 1, pp. D5-D9, 2010.
- [230] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, and H. Minoura, "Physico-chemical, photoelectrochemical and photocatalytic properties of electrodeposited nanocrystalline titanium dioxide thin films," *Vacuum*, 2007.
- [231] A. Ali and W.-C. Oh, "Preparation of Ag₂Se-Graphene-TiO₂ Nanocomposite and its Photocatalytic Degradation (Rh B)," *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 54, no. 5, pp. 388-394, Sep. 2017.
- [232] A. J. Kora and J. Arunachalam, "Green fabrication of silver nanoparticles by Gum Tragacanth (*Astragalus gummifer*): A Dual functional reductant and stabilizer," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1-8, 2012.
- [233] J. M. Calleja and M. Cardona, "Resonant Raman scattering in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 8, pp. 3753-3761, 1977.
- [234] R. Cuscó *et al.*, "Temperature dependence of Raman scattering in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 16, p. 165202, 2007.
- [235] P. Sundara Venkatesh, V. Ramakrishnan, and K. Jeganathan, "Raman silent modes in vertically aligned undoped ZnO nanorods," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 481, pp. 204-208, 2016.
- [236] R. Zhang, P. G. Yin, N. Wang, and L. Guo, "Photoluminescence and Raman

- scattering of ZnO nanorods,” *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 865–869, 2009.
- [237] S. K. Mohanta, D. C. Kim, H. K. Cho, S. J. Chua, and S. Tripathy, “Structural and optical properties of ZnO nanorods grown by metal organic chemical vapor deposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 13, pp. 3208–3213, 2008.
- [238] U. Balachandran and N. G. Eror, “Raman spectra of titanium dioxide,” *J. Solid State Chem.*, vol. 42, no. 3, pp. 276–282, 1982.
- [239] J. P. Ge, S. Xu, L. P. Liu, and Y. D. Li, “A positive-microemulsion method for preparing nearly uniform Ag₂Se nanoparticles at low temperature,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 12, no. 13, pp. 3672–3677, 2006.
- [240] F.-M. Chang, S. Brahma, J.-H. Huang, Z.-Z. Wu, and K.-Y. Lo, “Strong correlation between optical properties and mechanism in deficiency of normalized self-assembly ZnO nanorods,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 905, 2019.
- [241] M. Kwoka, A. Kulis-Kapuscinska, D. Zappa, E. Comini, and J. Szuber, “Novel insight on the local surface properties of ZnO nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 46, p. 465705, Nov. 2020.
- [242] S. Komtchou, N. Delegan, A. Dirany, P. Drogui, D. Robert, and M. A. El Khakani, “Removal of atrazine by photoelectrocatalytic process under sunlight using WN-codoped TiO₂ photoanode,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 48, pp. 1353–1361, 2018.
- [243] R. Govindaraj, N. Santhosh, M. Senthil Pandian, and P. Ramasamy, “Preparation of titanium dioxide nanorods/nanoparticles via one-step hydrothermal method and their influence as a photoanode material in nanocrystalline dye-sensitized solar cell,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 449, pp. 166–173, 2018.
- [244] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. R. Daud, N. Tabet, and Y. Al-Douri, “XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods,” *Ceram. Int.*, 2013.
- [245] V. Rodríguez-González, S. O. Alfaro, L. M. Torres-Martínez, S. H. Cho, and S. W. Lee, “Silver-TiO₂ nanocomposites: Synthesis and harmful algae bloom UV-photoelimination,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 98, pp. 229–234, 2010.
- [246] P. R. Selvakannan *et al.*, “Synthesis of aqueous Au core-Ag shell nanoparticles using tyrosine as a pH-dependent reducing agent and assembling phase-transferred silver nanoparticles at the air-water interface,” *Langmuir*, vol. 20, pp. 7825–7836, 2004.
- [247] M. Romand, M. Roubin, and J. P. Deloume, “ESCA studies of some copper and silver selenides,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 13, pp. 229–242, 1978.
- [248] C. Zhao *et al.*, “Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: Kinetics and mechanism studies,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 134–135, pp. 83–92, 2013.
- [249] H. Chen, Y. P. Peng, K. F. Chen, C. H. Lai, and Y. C. Lin, “Rapid synthesis of Ti-MCM-41 by microwave-assisted hydrothermal method towards photocatalytic

- degradation of oxytetracycline,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 44, pp. 76–87, 2016.
- [250] Z. Ye, E. Brillas, F. Centellas, P. L. Cabot, and I. Sirés, “Expanding the application of photoelectro-Fenton treatment to urban wastewater using the Fe(III)-EDDS complex,” *Water Res.*, vol. 169, p. 115219, 2020.
- [251] R. Oriol, M. del P. Bernícola, E. Brillas, P. L. Cabot, and I. Sirés, “Paired electro-oxidation of insecticide imidacloprid and electrodenitrification in simulated and real water matrices,” *Electrochim. Acta*, vol. 317, pp. 753–765, 2019.
- [252] A. Thiam, I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, and E. Brillas, “Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 140, pp. 43–52, 2015.
- [253] Y. Liu, X. He, Y. Fu, and D. D. Dionysiou, “Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 305, pp. 229–239, 2016.

Participaciones en Congresos y Artículos Científicos

Ponencias Orales:

1. Síntesis de películas nanoestructuradas de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ (ISBN: 978-989-8124-23-4).
Katherina Changanqui Barrientos, Roberto Candal Vasquez, Hugo Alarcón Cavero.
XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, Portugal, 2018.
2. Nanoestructuras de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ como fotoelectrocatalizadores para la degradación de oxitetraciclina.
Katherina Changanqui, Enric Brillas, Hugo Alarcón, Ignasi Sirés.
XXXVII REUNIÓN BIENAL DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA, España, 2019.
3. Fotoelectrocatalizadores nanoestructurados para la degradación de naproxeno.
Katherina Changanqui Barrientos, Enric Brillas, Hugo Alarcón, Ignasi Sirés Sadornil.
IV CONGRESO PERUANO DE ELECTROQUÍMICA, Perú, 2019.

Pósters:

1. Síntesis de películas nanoestructuradas de dióxido de titanio recubiertas con selenuro de plata ($\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$).
8TH WORKSHOP APPLICATIONS OF ADVANCED SOL-GEL AND HYBRID MATERIALS, Argentina, 2017.
2. Fotodegradación de oxitetraciclina usando películas nanoestructuradas.
III MEETING OF PERUVIAN SCIENTISTS IN EUROPE, España, 2018.
3. Tratamiento en aguas sintéticas usando electrocatalizadores activos ante la luz visible (ISBN: 978-84-09-24561-1).
V WORKSHOP DE LA RED E3TECH/ I WORKSHOP IBEROAMERICANO A DISTANCIA E3TECH, España, 2020.

Artículos científicos:

- 1 ZnO/TiO₂/Ag₂Se nanostructures as photoelectrocatalysts for the degradation of oxytetracycline in water.
K. Changanaqui, E. Brillas, H. Alarcón, I. Sirés.
Electrochimica Acta 331 (2020), 135194.
Q1, Impact factor: 6,90
- 2 Blue LED light-driven photoelectrocatalytic removal of naproxen from water: Kinetics and primary by-products.
K. Changanaqui, H. Alarcón E. Brillas, I. Sirés.
Journal of Electroanalytical Chemistry 867 (2020), 114192
Q1, Impact factor 4,46



CIC ²⁰¹⁸**CAT**
50^o Aniversario

**XXVI CONGRESSO
IBERO-AMERICANO
DE CATÁLISE**

LIVRO DE ATAS



XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE (CICAT 2018)

ISBN

978-989-8124-23-4 (Edição digital)

Editores

Helder Gomes

Adrián Silva

Bruno Machado

Filipa Ribeiro

Isabel Fonseca

Joaquim Faria

Mariette Pereira

Raquel Rocha

Edição

Sociedade Portuguesa de Química

Design editorial

Bruno Machado

Raquel Rocha

Este livro de atas foi produzido a partir dos trabalhos submetidos diretamente pelos autores. Apenas foram introduzidas pequenas alterações de edição, o que não alterou o conteúdo científico. A versão final online foi estabelecida para o XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise, de acordo com o modelo publicado. Os autores são responsáveis pelo conteúdo científico dos seus trabalhos.

© Sociedade Portuguesa de Química

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte deste documento pode ser reproduzida de qualquer forma ou por qualquer meio sem o consentimento por escrito dos editores.

SÍNTESIS DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

Katherina Changanaqui Barrientos^{a*}, Roberto Candal Vasquez^b, Hugo Alarcón Caveró^a

^aLaboratorio de Investigación de materiales/Facultad de Ciencias/Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú

^bInstituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, CONICET/Universidad Nacional de San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

*E-mail: kchanganaquib@uni.pe

Resumen

En este trabajo se logra la síntesis de películas nanoestructuradas de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ soportadas sobre FTO con un potencial uso como fotocatalizador en la degradación de la oxitetraciclina en aguas contaminadas. Este aspecto es de gran interés actual en el tratamiento de aguas. Las películas estudiadas fueron sintetizadas a partir de una plantilla de nanovarillas de ZnO, las cuales se prepararon a partir de una electrodeposición de semillas de ZnO y su posterior crecimiento mediante un tratamiento hidrotermal en solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.15 mol L^{-1} y NaOH 2.1 mol L^{-1} a 90°C . Estas nanovarillas de ZnO presentan un diámetro medio de 55 nm según la microscopía electrónica de barrido (SEM). Las nanovarillas fueron recubiertas con una dispersión coloidal de TiO_2 con un diámetro hidrodinámico de 21 nm, sintetizado por método sol gel, mediante un proceso de inmersión (dip-coating) controlando el número de ciclos, velocidad y tiempo de inmersión. Posteriormente se realizó la electrodeposición de selenuro de plata (Ag_2Se) sobre las nanoestructuras de TiO_2/ZnO a un pH de 3.0 a partir de una solución acuosa de AgNO_3 $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y SeO_2 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Las películas nanoestructuradas de ZnO, TiO_2/ZnO y $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ se caracterizaron por voltametría cíclica, espectroscopia Raman, difracción de rayos X y SEM.

Palabras clave: películas nanoestructuradas de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$, electrodeposición, fotocatalizador.

Abstract

This work shows the synthesis and characterization of $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ nanostructured films supported on FTO with a potential use as a photocatalyst in the degradation of oxytetracycline in water pollution. The $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2$ film was synthesized on ZnO nanorods template. This template was prepared from an electrodeposition of ZnO seeds followed by hydro-thermal treatment in $0.15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $2.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ at 90°C . The ZnO nanorods displayed a mean diameter of 55 nm according to scanning electron microscopy (SEM). These were coated by TiO_2 colloidal dispersion, that were synthesized by the sol-gel method and with 21nm of hydrodynamic diameter, through a dip-coating where was controlled the number of cycles, the rate and time of immersion. Subsequently, silver selenide (Ag_2Se) electrodeposition was performed on TiO_2/ZnO nanorods films at pH of 3.0 from an aqueous solution of $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ and $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ SeO}_2$. Finally, ZnO, TiO_2/ZnO and $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ nanostructured films were characterized by cyclic voltammetry, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and SEM.

Keywords: $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ nanostructured films, electrodeposition, photocatalyst.

1. Introducción

Los fotocatalizadores basados en óxidos metálicos como el óxido de titanio, TiO_2 , son buenos candidatos para el tratamiento fotocatalítico de contaminantes emergentes debido a su eficiencia en la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet), superóxido (O_2^\bullet) e hidroperóxido (HOO^\bullet), y también H_2O_2 , necesarios para su oxidación [1], también son inocuos y presentan gran capacidad para el transporte de carga [2]; además de exhibir una gran estabilidad química y propiedades superficiales excepcionales para fotocatalisis como película delgada [3].

La banda prohibida o energía requerida para la fotogeneración de portadores de carga sobre el semiconductor de TiO_2 (forma de anatasa) es 3,2 eV correspondiente a una longitud de onda de 388 nm [3]. Desafortunadamente, sólo el 5% del espectro solar tiene la suficiente energía para causar una fotosensibilización efectiva. Además, la pérdida de energía debida a la reflexión de la luz, la transmisión y la pérdida de energía como el calor son inevitables en el proceso [4].

En relación a lo anterior, se han investigado alternativas para extender la longitud de onda umbral de 388 nm a la región del visible [3]. Las prácticas principales implican la modificación del catalizador por dopaje, revestimiento metálico, sensibilización superficial, aumento de área superficial o por diseño y desarrollo de un fotocatalizador secundario de TiO_2 [4]. Existen pocas referencias en la sensibilización de TiO_2 con selenuros. El CdSe se ha investigado para purificación ambiental bajo irradiación de luz visible [5].

El selenuro de plata (Ag_2Se) es un semiconductor compuesto del grupo $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}$ que sufre una transición de fase polimórfica a 133 °C. La fase de baja temperatura ortorrómbica $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ es un semiconductor de banda estrecha con un intervalo de energía de aproximadamente 0.07 eV, mientras que su fase cúbica de alta temperatura de $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ muestra las propiedades de un metal y es un conocido conductor superiónico [6].

En relación a lo anterior, esta investigación plantea recubrir las películas nanoestructuradas de TiO_2/ZnO con selenuro de plata Ag_2Se con la intención de sensibilizar superficialmente al TiO_2 y estudiar su comportamiento fotocatalítico en la degradación de la oxitetraciclina con luz visible.

2. Experimental

2.1 Reactivos y Equipos

Todos los reactivos fueron de grado analítico. El acetato dihidrato de zinc, nitrato de potasio y nitrato de sodio fueron suministrados por Merck. El nitrato de zinc tetrahidratado y la polivinilpirrolidona (PVP) por Sigma Aldrich. El hidróxido de sodio fue suministrado por Fermont. Para la síntesis del TiO_2 , se usó isopropóxido de titanio (Sigma Aldrich), 2-propanol (Merck) y dietanolamina (Sigma Aldrich). Para electrodeposición de Ag_2Se se usó dióxido de selenio (Sigma Aldrich), nitrato de plata (Merck) y tiocianato de potasio (Merck).

Tanto la síntesis de las semillas de ZnO como la electrodeposición de Ag_2Se , se trabajó en una celda electroquímica de tres electrodos, compuesta por un electrodo de referencia de (Ag/AgCl , 1 mol L^{-1}), uno de trabajo (vidrio FTO, 2.5 cm x 2.0 cm) y un contraelectrodo de platino (Pt) usando un Potenciostato Autolab M204.

2.2 Síntesis de nanovarillas de ZnO soportados sobre FTO (molde)

Basándose en las investigaciones de Berruet et al. [7], se electrodepositó semillas de ZnO sobre FTO. El proceso electroquímico se llevó a cabo a una temperatura de 70 °C, a un potencial constante de -1,1 V y durante 180 s. Luego se realizó un tratamiento térmico durante 2 h a 380 °C. Finalmente, se realizó el crecimiento de estas semillas conforme a lo reportado por Rodríguez et al [8].

2.3 Síntesis del coloide de TiO_2

Se modificó la ruta reportada por Qiu et al. [9], a partir del uso de isopropóxido de titanio (TTIP) y 2-propanol. La reacción, se llevó a cabo a temperatura ambiente, con una relación molar modificada de 1:26,6:1,15:4 para el isopropóxido de titanio, 2-propanol, dietanolamina y agua, respectivamente.

2.4 Recubrimiento de las nanovarillas de ZnO con el coloide de nanopartículas de TiO_2 mediante la técnica de dip-coating.

El coloide de TiO_2 se depositó sobre la película de nanovarillas de ZnO , a través de un proceso de recubrimiento por inmersión (dip-coating) a una velocidad de inmersión de 5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ [9]. Luego, las películas fueron secadas a 100 °C por 10 min y tratadas térmicamente a 500 °C durante 1 h.

2.5 Electrodeposición de nanopartículas de Ag_2Se sobre las películas nanoestructuradas de TiO_2/ZnO

Las películas de Ag_2Se se electrodepositaron catódicamente, basándose en Chen et al. [6], a partir de soluciones que contenían KSCN 0.5 mol L^{-1} , solución de AgNO_3 5.0 mol L^{-1} , KNO_3 0.05 mol L^{-1} y SeO_2 , 2.5 mol L^{-1} .

Se realizó una cronoamperometría a -0.65 V vs Ag/AgCl . Las películas depositadas se lavaron con agua ultrapura y luego se secaron al aire a temperatura ambiente.

3. Resultados y discusión

Mediante voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -1.3 V a -0.0 V (Figura 1), se registró un pico de reducción a -1.1 V que corresponde a la formación de ZnO [7]. Además se observó un pequeño pico a -0.8 V , que se relaciona con la reducción de los iones nitrato NO_3^- [10].

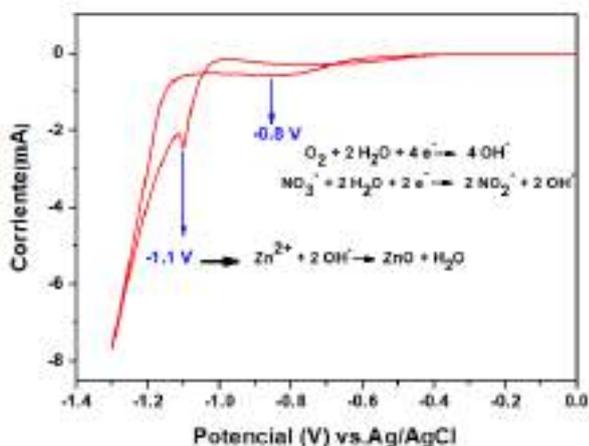


Figura 1. Voltamperograma cíclico de la electrodeposición de ZnO sobre vidrio FTO a 50 mV s^{-1} , 70 °C , electrolito soporte NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ y ventana de potencial de $-1,3 \text{ V}$ a 0 V .

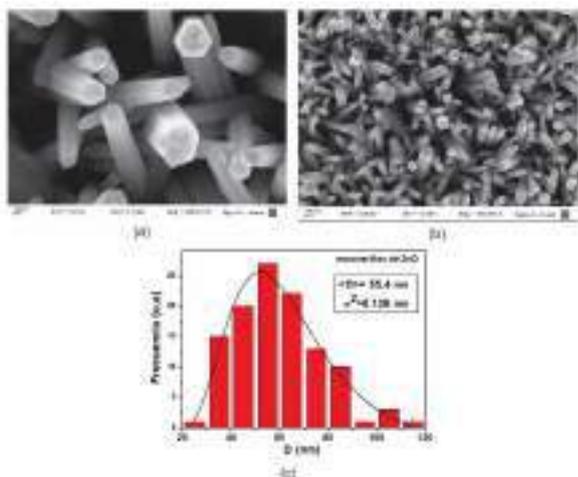


Figura 2. (a y b) Imagen SEM de las nanovarillas de ZnO y (c) Distribución de tamaño de partícula con ajuste logarítmico normal.

En la Figura 2 se observa la imagen SEM de las nanovarillas de ZnO con forma hexagonal y un diámetro medio de 55 nm .

Según el análisis por dispersión de luz dinámica, la dispersión coloidal de TiO_2 presenta un tamaño hidrodinámico de 21 nm .

La Figura 3 muestra los patrones de DRX de las nanovarillas de ZnO , TiO_2/ZnO y de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$. En los tres difractogramas se observan los picos de difracción característicos del ZnO en 31.7° , 34.3° y 36.2° correspondientes a los planos (100), (002) y (101). El pico de (002) es más intenso, confirmando la linealidad de las nanovarillas.

En la Figura 3b (ver inserto) se evidencia un pico adicional a 25.0° que corresponde al plano (101) del TiO_2 con estructura de anatasa en la película de TiO_2/ZnO obtenida después de un tratamiento térmico a 500 °C durante 1 h , indicando que la dispersión coloidal de TiO_2 recubre a la matriz de las nanovarillas de ZnO . El DRX de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ en la Figura 3c, es similar al difractograma de la Figura 3b, sin presencia de picos característicos al Ag_2Se .

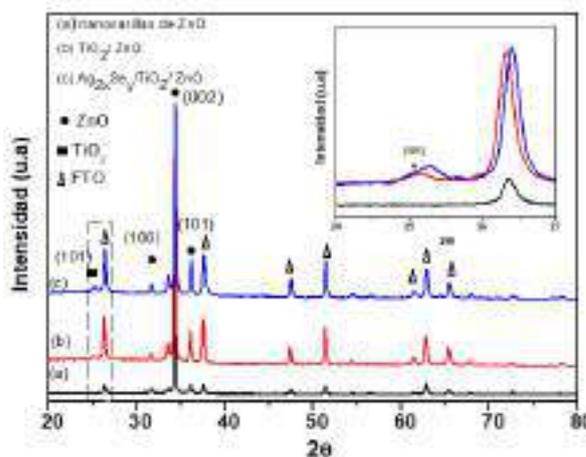


Figura 3. DRX de las películas de (a) nanovarillas de ZnO , (b) TiO_2 recubierto sobre las nanovarillas de ZnO y (c) $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{nano}$ varillas de ZnO .

La Figura 4 presenta los espectros Raman de las diferentes muestras. En el espectro (a) de TiO_2/ZnO , se observa el pico a 438 cm^{-1} seguido del pico 322 cm^{-1} a menor número de onda y el pico a 587 cm^{-1} que corresponden a la presencia de las nanovarillas de ZnO [11]. El pico a 438 cm^{-1} está asociado al modo óptico E_2^{high} del ZnO [12]. El pico a 587 cm^{-1} se atribuye al modo longitudinal E_1 (LO) [12]. El pico a 322 cm^{-1} se asocia al proceso de dispersión multifotón E_2 (high)- E_2 (low) [11, 12]. Los modos E_2^{high} y E_2^{low} están asociados con la

vibración de las sub-celdas de zinc y átomos de oxígeno.

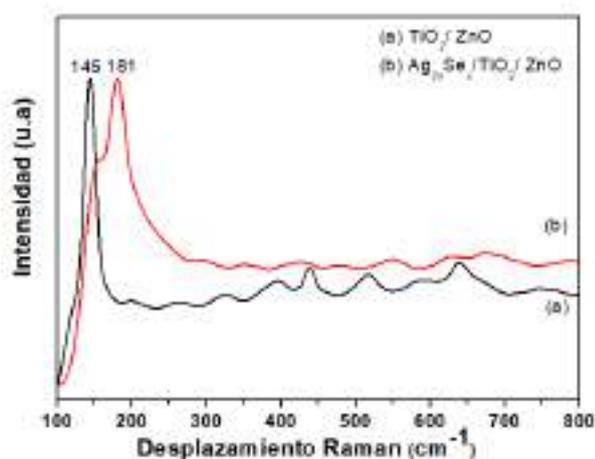


Figura 4. Raman de las películas de TiO₂/nanorods de ZnO.

El TiO₂ con estructura de anatasa tiene seis modos activos al Raman que son A_{1g}+ 2 B_{1g}+ 3 E_g y tres modos A_{2u}+ 2 E_u activos al infrarrojo. La vibración B_{2u} es inactiva al Raman e infrarrojo [12]. En la Figura 4a se observa el pico a 145 cm⁻¹ (que es el más intenso), las bandas a 198 y 639 cm⁻¹ (asignadas a los modos E_g), y la banda a 397 cm⁻¹ (asignada al modo B_{1g}). La banda a 516 cm⁻¹ es un doblete de los modos A_{1g} y B_{1g}. En el espectro (b) de Ag₂Se/TiO₂/ZnO se observa un desplazamiento de la banda preferencial del TiO₂, evidenciando un pico a 181 cm⁻¹ y un hombro a 156 cm⁻¹, probablemente a la presencia del recubrimiento de Ag₂Se sobre la película de TiO₂/ZnO, ya que la banda preferencial del Ag₂Se está a 143 cm⁻¹ [14].

La Figura 5 muestra dos ciclos de la voltametría cíclica de la solución de Ag (SCN)_n¹⁻ⁿ y el ácido selenoso. Para el primer ciclo, el pico de reducción a -0.36 V se asocia con la formación de Ag (ecuación 1) [6]. La banda de reducción con un máximo en -0.44 V corresponde a la reducción de ácido selenoso a Se (ecuación 2) y la formación del Ag₂Se está asociada a la banda por debajo de -0.60 V (ecuaciones 3 y 4) [6]. En el ciclo 2 la banda de formación del Ag₂Se se desplaza a potenciales más positivos y está acompañado de la formación de plata, la cual puede reaccionar en el electrodo y formar Ag₂Se (ecuación 5). El pico anódico a -0.01 V es producto de la oxidación de plata y la segunda banda anódica a 0.19 V corresponde a la oxidación del enlace químico Se-Se en Ag₂Se [6].

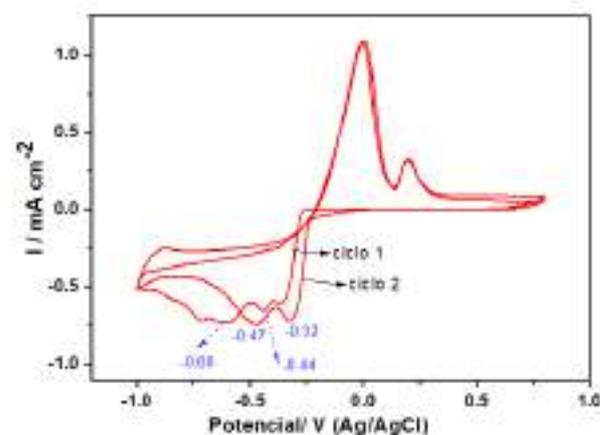
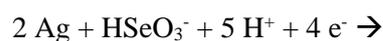
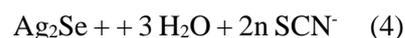
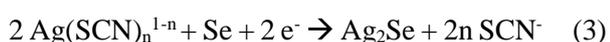
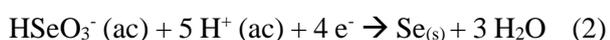
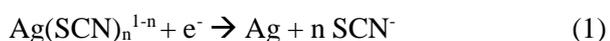


Figura 5. Voltametría cíclica para la solución de 0.5 mol L⁻¹ KSCN, 5.0 x 10⁻³ mol L⁻¹ AgNO₃, 2.5 x 10⁻³ mol L⁻¹ H₂SeO₃ y 0.05 mol L⁻¹ KNO₃, pH 3.0, la velocidad de barrido es 50 mV s⁻¹.

En la Figura 6a y b se muestran las imágenes SEM de Ag₂Se electrodepositadas a un tiempo de 300 segundos, sobre las películas nanoestructuradas de TiO₂/ ZnO. El Ag₂Se tiene forma de rosetas que cubren parcialmente la superficie de las nanoestructuras de TiO₂/ZnO. En la Figura 6b y c se observa la imagen SEM de Ag₂Se electrodepositadas a un tiempo de 600 segundos, sobre las películas de TiO₂/ZnO. El Ag₂Se tiene forma de rosetas que cubren toda la superficie de las nanoestructuras de TiO₂/ZnO. Con este tiempo se observa una mayor formación de rosetas de Ag₂Se.

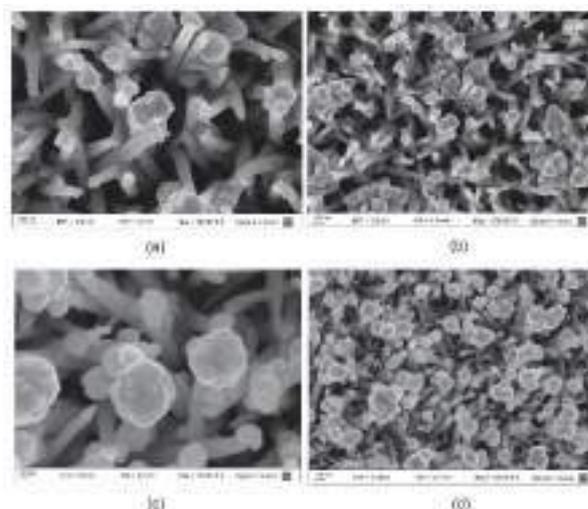


Figura 6. (a y b) Imagen SEM de Ag₂Se/TiO₂/ZnO a 300 s de electrodeposición y (c y d) Imagen SEM a 600 s de electrodeposición.

4. Conclusiones

Conforme a la microscopia SEM, se observó la formación de nanoestructuras de Ag₂Se tipo roseta a partir de la electrodeposición de los precursores de Ag(SCN)⁺ y HSeO₃⁻, cuyo crecimiento fue registrado sobre de las nanovarillas de TiO₂/ZnO principalmente en el plano de difracción (002). Este efecto es corroborado mediante la espectroscopia Raman en la cual se reportó un desplazamiento de la banda características del TiO₂/ZnO en 145 a 181 cm⁻¹ y la presencia de un hombro en 156 cm⁻¹ probablemente atribuible a las rosetas de Ag₂Se sobre el plano de difracción del TiO₂/ZnO antes mencionado. Adicionalmente, se observó que la densidad y el tamaño de las rosetas de Ag₂Se sobre las nanovarillas de TiO₂/ZnO se incrementaron con el tiempo de electrodeposición de 300 a 600 s.

5. Agradecimientos

Agradecemos al Programa de Doctorado 237-215 FONDECYT-Perú y la financiación parcial otorgado por el proyecto PICT 2014-2386, ANPCyT-Argentina.

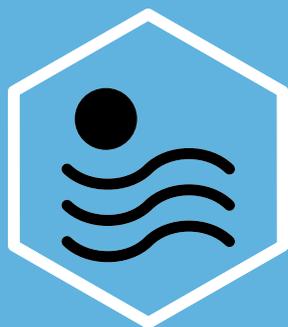
6. Referencias

- [1] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [2] X. Zeng, Y. Gan, E. Clark, L. Su, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) L221-L227.
- [3] G. Varshney, S.R. Kanel, D.M. Kempisty, V. Varshney, A. Agrawal, E. Sahle-Demessie, R.S. Varma, M.N. Nadagouda, *Coordination Chemistry Reviews*, 306 (2016)43-64.
- [4] H. Kim, W. Choi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (2007) 127-132.
- [5] M. Sabet, M. Salavati-Niasari, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27 (2014) 619-633.
- [6] R. Chen, D. Xu, G. Guo, Y. Tang, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 1437-1441.
- [7] M. Berruet, M. Vásquez, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13 (2010) 239-244.
- [8] J. Rodríguez, F. Paraguay-Delgado, A. López, J. Alarcón, W. Estrada, *Thin Solid Films*, 519 (2010) 729-735.
- [9] J. Qiu, W. Yu, X. Gao, X. Li, *Nanotechnology*,17 (2006) 4695-4698.
- [10] M. Skompska, K. Zarębska, *Electrochimica Acta*, 127 (2014) 467-488.
- [11] R.N. Gayen, R. Bhar, A.K. Pal, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48 (2010) 385-393.
- [12] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan, *Physical Review B*, 75 (2007) 165202.
- [13] U. Balachandran, N.G. Eror, *Journal of Solid State Chemistry*, 42 (1982) 276-282.
- [14] J. Ge, S. Xu, L. Liu, Y. Li, *Chemistry - A European Journal*, 12 (2006) 3672-3677



XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE

**COIMBRA – PORTUGAL
9-14 SETEMBRO 2018**



XXXVII
REUNIÓN **BIENAL**
DE LA REAL SOCIEDAD
ESPAÑOLA DE **QUÍMICA**

Donostia - San Sebastián
May 26 - 30, 2019 | Kursaal Auditorium
26 - 30 de mayo de 2019 | Auditorio Kursaal

www.bienal2019.com

ABSTRACT BOOK

Nanoestructuras de ZnO/TiO₂/Ag₂Se como fotoelectrocatalizadores para la degradación de oxitetraciclina

Katherina Changanaquí,^a Enric Brillas,^b Hugo Alarcón^a e Ignasi Sirés^b

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú

^b Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Secció de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, España
i.sires@ub.edu

Palabras Clave: agua residual • bandgap • fotoánodo • fotoelectrocátalisis • fármaco

Los contaminantes emergentes (CEs) son principalmente compuestos orgánicos sintéticos que se han detectado en ambientes naturales y no se encuentran todavía regulados.¹ Entre ellos se encuentran los fármacos, que pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos, afectando al ecosistema y al ser humano. Los fármacos como la oxitetraciclina (OTC) se usan en tratamiento de enfermedades en humanos y animales y también en la promoción del crecimiento del ganado.²

Entre las tecnologías para el tratamiento de CEs, se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POAs). Los fotocatalizadores, como las películas de TiO₂, son buenos candidatos para el tratamiento fotocatalítico. Sin embargo, el TiO₂ tiene dos limitantes: (i) sólo el 3-5% del espectro solar (región UV) se utiliza de manera eficiente, debido a su bandgap (3,2 eV); (ii) presenta una elevada recombinación del par electrón-hueco.³ El TiO₂ puede ser fotosensibilizado con semiconductores de

banda estrecha y que respondan en el rango visible, como el Ag₂Se, que presenta un bandgap entorno a 1,8 eV.⁴

En base a estas características, se utilizó al Ag₂Se para recubrir películas de ZnO/TiO₂ y mejorar su eficiencia fotocatalítica. Se trabajó sobre un molde de *rods* de ZnO sobre vidrio conductor (FTO). Posteriormente, se recubrió con un coloide de TiO₂, obteniendo nanorods de ZnO/TiO₂. Finalmente, se electrodepositó Ag₂Se sobre las películas de ZnO/TiO₂.

Se evaluó la degradación fotoelectrocatalítica de la oxitetraciclina (5 mg L⁻¹), consiguiéndose un porcentaje de degradación superior al 96% tras 330 min, empleando una lámpara de LED azul de 36 W (λ_{\max} = 440-460 nm). Se trabajó en una celda electroquímica de tres electrodos, donde las películas nanoestructuradas se colocaron como electrodo de trabajo, y un alambre de Pt se usó como contraelectrodo

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación por parte del proyecto CTQ2016-78616-R (AEI/FEDER, UE) y del Programa de Doctorado 237-215 FONDECYT-Perú.

Referencias

- [1] Ahmed, M. B.; Zhou, J. L.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Thomaidis, N. S. *J. Hazard. Mater.* **2017**, 323, 274–298.
- [2] Liu, Y.; He, X.; Duan, X.; Fu, Y.; Dionysiou, D. D. *Chem. Eng. J.* **2015**, 276, 113–121.
- [3] Keane, D. A.; McGuigan, K. G.; Ibanez, P. F.; Polo-Lopez, M. I.; Byrne, J. A.; Dunlop, P. S. M.; O'Shea, K.; Dionysiou, D. D.; Pillai, S. C. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 1211–1226.
- [4] Pejova, B.; Najdoski, M.; Grozdanov, I.; Dey, S. K. *Mater. Lett.* **2000**, 43, 269–273.

IV Congreso Peruano de ELECTROQUÍMICA



TRUJILLO
2019

CONGRESO
11 AL 13 DE
SETIEMBRE

IV Congreso Peruano de ELECTROQUÍMICA



“Aportes de la electroquímica en el Perú”

TRUJILLO
2019

CURSOS PRECONGRESO
10 SETIEMBRE

CONGRESO
11 AL 13 DE
SETIEMBRE



Ubicación:

Universidad Nacional de Trujillo [UNT].
Ciudad Universitaria, Av. Juan Pablo II s/n, Trujillo
Código Postal 13011
Auditorio César Vallejo



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO
UNT



Informes: speq17@gmail.com



ACS International Chemical Sciences Chapter

H.W.Kessel S.A.



Science is our priority



PONENCIAS ORALES

**TÍTULO: FOTOELECTROCATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS PARA LA
DEGRADACIÓN DE NAPROXENO**

PONENTE: KATHERINA CHANGANAQUI BARRIENTOS

Katherina Changanaqui Barrientos¹, Enric Brillas², Hugo Alarcón¹, Ignasi Sirés Sadornil²

¹ Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología, Universidad Nacional de Ingeniería-Perú

² Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Universitat de Barcelona-España

Los medicamentos antiinflamatorios no esteroideos (AINE), se usan ampliamente para el tratamiento de dolores de cabeza, artritis, etc¹. Estos medicamentos son accesibles sin receta médica y el naproxeno (NPX) es uno de los más utilizados². Debido al alto consumo de los AINE, su presencia en los sistemas acuáticos como ríos y aguas subterráneas ha aumentado¹. En la búsqueda de una tecnología ecológica para la degradación de NPX, la fotoelectrooxidación es una de las alternativas, dado que no utiliza ningún agente oxidante externo. Se utilizó un fotoelectrocatalizador de ZnO/TiO₂/Ag₂Se soportado en vidrio conductor FTO y se evaluó su degradación fotoelectrocatalítica de NPX (5 mg L⁻¹), obteniendo un porcentaje de 100% tras 210 min empleando una lámpara LED azul de 36W (λ_{max} : 440-460 nm). Se trabajó en una celda electroquímica de tres electrodos con las películas nanoestructuradas como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como contraelectrodo (Fig1a) y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se realizó un comparativo de tres procesos de degradación. El mejor proceso con un menor tiempo de degradación y mayor velocidad resultó la fotoelectrocatalisis a 1V y led azul, seguido de la fotocatalisis (300 min, 62,7%). La electrocatalisis no evidenció una degradación significativa. A su vez, se evaluó la relación de la velocidad de degradación a diferentes concentraciones iniciales de NPX (Fig.1b) y se encontró que a medida que aumenta la concentración de NPX la velocidad disminuye en un rango de estudio entre 2 y 5 ppm.

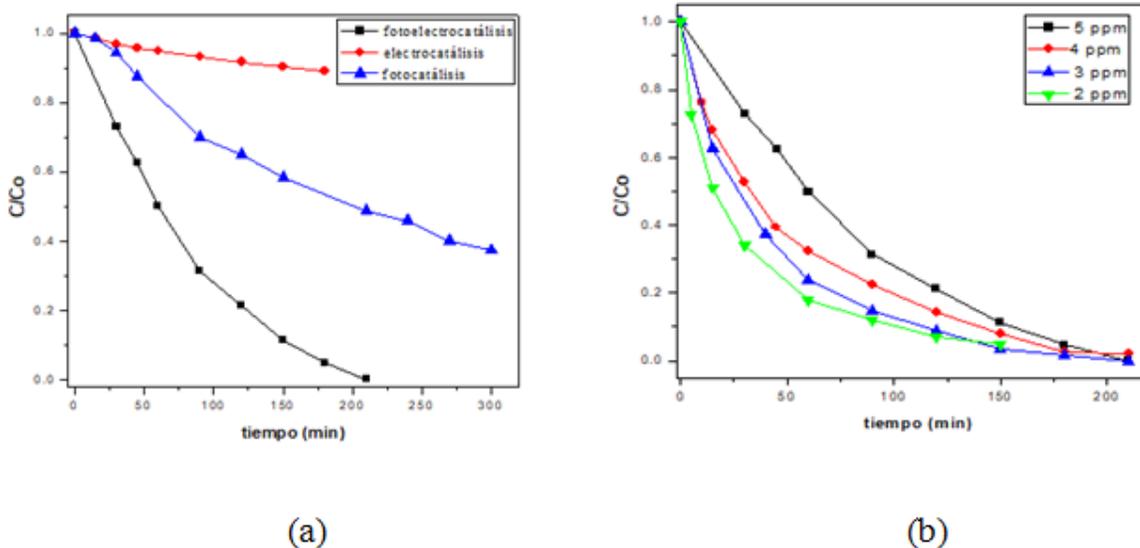


Fig.1. Curvas comparativas (a) Tres procesos de degradación para el NPX a una λ de 231,1 nm usando una película de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ y electrolito de Na_2SO_4 50 mM para fotoelectrocatalisis (LED azul y 1V), electrocatalisis (1V) y fotocatalisis (led azul). (b) Fotoelectrocatalisis a diferentes concentraciones iniciales de NPX.

Agradecimientos:

Los autores agradecen al financiamiento Movilización CTI Pasantías 2019-01 E009-2019-01 FONDECyT-Perú, al Programa de Doctorado 237-215 FONDECyT-Perú y al proyecto CTQ2016-78616-R (AEI/FEDER, UE).

Bibliografía:

- Coria, G., Sirés, I., Brillas, E. & Nava, J. L. Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fentonbased electrochemical processes. *Chen. Eng. J.* 304 (2016), 817–825.
- Wojcieszynska, D., Domaradzka, D., Hupert-Kocurek, K. & Guzik, U. Bacterial degradation of naproxen –undisclosed pollutant in the environment. *J. Environ. Manage* 145 (2014), 157–161.

FECHA: MIÉRCOLES 11 DE SETIEMBRE DE 2019

HORA: 12:35 – 1:05 P.M.



UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN

(ESM)
Escuela de Síntesis
de Materiales



SE DEJA CONSTANCIA QUE

Katherina Changanaki Barrientos

HA PRESENTADO EL POSTER

"Síntesis de películas de nanoestructuras de dióxido de titanio recubiertas con selenuro de plata (Ag₂Se/TiO₂/FTO)"

en el
8th Workshop

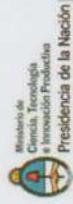
Applications of Advanced Sol-Gel and Hybrid Materials

Dra. Sara A. Bilmes

FUNDACIÓN
YPF

Dr. Galo Soler-Illia

Buenos Aires, 29 de Septiembre de 2017





Sinapsis 2018

III Encuentro de Científicos Peruanos en Europa

24 al 26 de octubre
Caixa Forum - Barcelona, España

www.sinapsis-peru.org

Fotodegradación de oxitetraciclina usando películas nanoestructuradas

K. Changanaku¹, H. Alarcón², R. Candal³

^{1,2} Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

³ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, Provincia de Buenos Aires, Argentina

Los contaminantes orgánicos emergentes (CEs) detectados en ambientes naturales, sin regulación ambiental [1], como la oxitetraciclina (OTC) usado en tratamiento de enfermedades bacterianas en humanos y animales y también en la promoción del crecimiento del ganado [2] ocasionan efectos perjudiciales a la vida humana y el ecosistema. Las concentraciones detectadas en aguas subterráneas y superficiales se encuentran entre 0,38-2,0 mg L⁻¹ [3]. Por esta razón, se estudió su fotodegradación usando películas nanoestructuradas de ZnO, ZnO/TiO₂ y ZnO/TiO₂/Ag₂Se soportadas en vidrio conductor (FTO) en un sistema equipado con cuatro lámparas UV-A de 8 W cada una y cuatro tiras de LEDs azul. La concentración inicial de la OTC en solución acuosa fue de 10 ppm y el tiempo de degradación fue de 300 min. Se analizó semi-cuantitativamente su degradación mediante la espectrofotometría UV y su cuantificación por la técnica de HPLC-MS. En resumen, se reporta un porcentaje de degradación de la OTC igual a 79 %, 70 % y 67 % usando luz UV-A, y 17 %, 0 % y 53 % con LED azul para las películas de ZnO, ZnO/TiO₂ y ZnO/TiO₂/Ag₂Se, respectivamente.

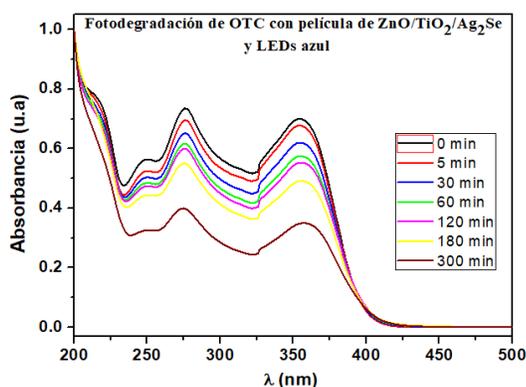


Figura 1: Espectro UV para la degradación de OTC con LEDs azul y fotocatalizador.

Agradecimientos: El siguiente trabajo fue posible gracias al financiamiento del Programa de Doctorado 237-215 FONDECYT-Perú y la financiación parcial otorgado por el proyecto PICT 2014-2386, ANPCyT-Argentina.

Palabras claves: Ag₂Se/TiO₂/ZnO; fotocatalisis; oxitetraciclina.

Referencias:

- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Thomaidis, N.S. & Xu, **2017**. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, **323**, 274–298.
- Liu, Y., He, X., Duan, X., Fu, Y. & Dionysiou, D.D., **2015**. Photochemical degradation of oxytetracycline: Influence of pH and role of carbonate radical. *Chemical Engineering Journal*, **276**, 113–121.
- Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S. & Wong, M.H., **2008**. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere* **72**, 473–478.

LIBRO DE RESÚMENES

V Workshop de la Red E3TECH
I Workshop Iberoamericano a Distancia E3TECH
"Aplicaciones Medioambientales y Energéticas
de la Tecnología Electroquímica"

SENSORES
NANOMATERIALES
CATALIZADORES
ENERGÍA
ELECTROQUÍMICA
FOTOELECTROQUÍMICA
DESIONIZACIÓN
TECNOLOGÍA
ELECTRO-FENTON FENTON CELDAS
REACTORES ELECTRODOS BATERÍAS
MEDIO AMBIENTE REDUCCIÓN MEMBRANAS
ELECTRÓN
OXIDACIÓN
ELECTROCOAGULACIÓN

28-31 octubre 2020
TELEMÁTICO

LIBRO DE RESÚMENES

V Workshop de la Red E3TECH
I Workshop Iberoamericano a Distancia E3TECH
"Aplicaciones Medioambientales y Energéticas
de la Tecnología Electroquímica"

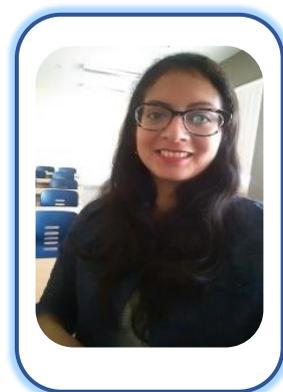
ISBN: 978-84-09-24561-1

Editores:

Ignacio Sirés, Ane Miren Urutiaga, Rebeca Marcilla, M^a Angeles Sanromán,
Marta M^a Pazos

Katherina Changanaki Barrientos

Magister en Química. Candidata a Doctor en Química. Realiza investigación en desarrollo de materiales nanoestructurados por métodos químicos y electroquímicos usados en el tratamiento de contaminantes emergentes por procesos de oxidación avanzada como la fotoelectrocatalisis. Trabaja en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología en la Universidad Nacional de Ingeniería (Lima, Perú).



TRATAMIENTO DE MEDICAMENTOS EN AGUAS SINTÉTICAS USANDO ELECTROCATALIZADORES ACTIVOS ANTE LA LUZ VISIBLE

Katherina Changanauqui,^{1,2*} Hugo Alarcón,¹ Enric Brillas,² Ignasi Sirés²

¹ Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

² Universidad de Barcelona, Barcelona, España.

*e-mail: kchanganauqui@uni.edu.pe

Resumen

La presencia de medicamentos en aguas residuales es cada vez más evidente debido al alto consumo de estos productos a nivel mundial en medicina humana y veterinaria [1]. Su presencia en el medio acuático puede ser peligrosa debido a su potencial toxicidad, carcinogenicidad, mutagenicidad, capacidad de alteración endocrina y promoción de bacterias resistentes a los antibióticos [2]. Se han desarrollado varias tecnologías para la eliminación de estos contaminantes emergentes, incluidos los procesos de oxidación avanzada. La fotoelectrocatalisis (PEC) es un método híbrido que combina la acción simultánea de fotocatalisis (PC) y oxidación electroquímica (EO), que en este caso degradará a la oxitetraciclina (OTC), un antibiótico de amplio espectro, y el naproxeno (NPX), un antiinflamatorio no esteroideo usado frecuentemente. En este trabajo, un fotoánodo semiconductor de película delgada de $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ se colocó en una celda electrolítica que contenía el medicamento en agua sintética. El material se irradió con una lámpara LED azul de 36 W y se le aplicó un potencial anódico de 1,0 V vs Ag/AgCl (Figura 1). Se realizaron comparaciones entre los procesos PC, EO y PEC (Figura 1a,b). Se obtuvo una mayor degradación para el proceso PEC, con porcentajes del 97% para la OTC a los 360 min ($[\text{OTC}]_{\text{inicial}}: 5 \text{ mg L}^{-1}$) y 100% para el NPX a los 210 min ($[\text{NPX}]_{\text{inicial}}: 5 \text{ mg L}^{-1}$) en agua sintética [3,4].

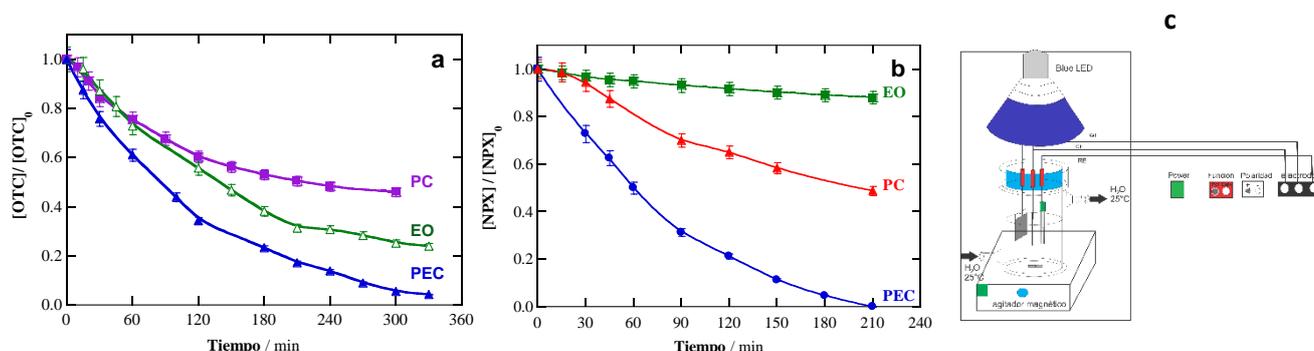


Figura 1. (a) Disminución de la concentración de OTC (5 mg L^{-1}) y (b) NPX (5 mg L^{-1}) en agua sintética mediante los procesos de PC, EO y PEC. (c) Sistema para el tratamiento fotoelectroquímico.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del proyecto CTQ2016-78616-R (AEI/FEDER, UE) y al Programa de Doctorado 237-215 (FONDECYT, Perú). Se agradece asimismo la invitación por parte de la Red de Excelencia E3TECH (CTQ2017-90659-REDT (MEIC/AEI)).

Referencias

- [1] M. Mezzelani, S. Gorbi, F. Regoli, Mar. Environ. Res. 140 (2018) 41–60.
- [2] E. Brillas, I. Sirés, TrAC-Trend. Anal. Chem. 70 (2015) 112-121.
- [3] K. Changanauqui, E. Brillas, H. Alarcón, I. Sirés, Electrochim. Acta. 331 (2020), 135194.
- [4] K. Changanauqui, H. Alarcón, E. Brillas, I. Sirés, J. Electroanal. Chem. 867 (2020) 114192.

La Red de Excelencia
CTQ2017-90659-REDT
agradece



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE CIENCIA, INNOVACIÓN
Y UNIVERSIDADES