



**Universitat**  
de les Illes Balears



**Universidad Autónoma**  
**de Nuevo León**

**TESIS DOCTORAL**  
**2018**

**EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA SOLAR  
DEL  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-A}$  (A = N, C) EN LA DEGRADACIÓN  
DE DICLOFENACO EN MEDIO ACUOSO**

**Adrián Cordero García**





**Universitat**  
de les Illes Balears



**Universidad Autónoma  
de Nuevo León**

**TESIS DOCTORAL  
2018**

**Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología  
Química**

**EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA SOLAR  
DEL  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-A}$  (A = N, C) EN LA DEGRADACIÓN  
DE DICLOFENACO EN MEDIO ACUOSO**

**Adrián Cordero García**

**Directora: Gemma Isabel Turnes Palomino (UIB)  
Director: Fernando Maya Alejandro (UIB)  
Directora: Ma. Araceli Hernández Ramírez (UANL)  
Director: Edgar Jocsan Ruiz Ruiz (UANL)  
Tutor: José Manuel Estela Ripoll (UIB)**

**Doctor por la Universitat de les Illes Balears**



Esta Tesis, titulada “Eficiencia fotocatalítica solar del  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-A}$  (A = N, C) en la degradación de diclofenaco en medio acuoso”, se llevó a cabo en el marco del Convenio de Doble Titulación de Doctorado firmado entre la Universitat de les Illes Balears (UIB), España y la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), México.

El doctorando Adrián Cordero García realizó los trabajos de investigación en el Grupo de Química Analítica, Automatización y Medioambiente, del Departamento de Química de la UIB, y en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, bajo la tutorización de los directores de Tesis, la Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez, el Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz, la Dra. Gemma Isabel Turnes Palomino y el Dr. Fernando Maya Alejandro, quienes firman este documento a los 8 días del mes de Diciembre de 2017.



Fdo. Ma. Araceli Hernández Ramírez



Fdo. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz



Fdo. Gemma Isabel Turnes Palomino



Fdo. Fernando Maya Alejandro

## DEDICATORIA

A Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente, por ser mi mejor amigo, mi fortaleza, darme todo lo que tengo y no dejarme caer nunca. Por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante toda mi vida. Agradezco a Dios por llenar mi vida de dicha y bendiciones.

A mis padres José del Carmen Cordero Rosado y Teresita García Garduza por ser los mejores y estar conmigo incondicionalmente, por el apoyo que me brindan, por abrirme la puerta al mundo y fomentar en mí el deseo de saber. Gracias porque sin ellos y sus enseñanzas no estaría aquí ni sería quien soy ahora.

A mis hermanos sobrinos y cuñados, por la compañía, el apoyo y alegrías que me brindan ánimo, me dan la fortaleza necesaria para seguir adelante. Sé que cuento con ellos siempre. Está claro que, si no fuese por el esfuerzo realizado por cada uno de ellos, mis estudios hubiesen sido imposibles. A ellos les dedico esta tesis.

A ti hermanita, estoy aprendiendo a lidiar con tu ausencia. Estoy aprendiendo a sobrevivir sin ti. Estoy aprendiendo a sobrellevar el dolor del vacío que siente mi corazón. Estoy aprendiendo a mirar la puerta y saber que tú, ya no llegarás. Estoy aprendiendo a vivir los festejos, sin que tú estés en ellos. Estoy aprendiendo a vivir de los recuerdos. Estoy aprendiendo a verme bien, aunque mí corazón me duela. Estoy aprendiendo a pensarte en las noches, para ver si te puedo ver en mis sueños. Nadie dijo que esto fuera fácil, pero hay un lugar en el que siempre estarás y ahí no tengo que aprender a sacarte...en mi corazón vivirás eternamente. Desde lo más profundo de mi corazón también te dedico este logro.

## AGRADECIMIENTOS

A mis asesores de tesis: Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez, Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz, Dra. Gemma I. Turnes Palominos y Dr. Fernando Maya Alejandro. Gracias por su colaboración, paciencia, y apoyo brindados. Por asesorarme desinteresadamente, por escuchar atentamente los problemas que a lo largo de este trabajo surgieron y acompañarme en este camino que culmina con el presente documento. Gracias por compartir sus conocimientos conmigo y brindarme su amistad. Sin lugar a duda me han enseñado a ver en el conocimiento esa combinación de complejidad y sencillez que a la vez se presenta.

También quiero enfatizar mi agradecimiento a los profesionales que revisaron con paciencia este trabajo, por las sugerencias y valiosas contribuciones que mejoraron la presente investigación. De una u otra manera han dejado en mí una huella de duda y conocimiento, gracias por enseñarme a no cometer los mismos errores y a corregir el cambio.

Agradezco a mis amigos de toda la vida y a los que adquirí en mi estancia en la UIB y la UANL. A todos gracias por su confianza, ustedes son un valor importante en mi vida. Gracias por estar conmigo, aconsejarme, compartir risas y tristezas. Gracias por permitirme conocerlos y dejarme ser parte de sus vidas. De manera especial al Dr. Víctor Cerda, la Dra. Laura Ferrer y a todo el grupo de Química Analítica, Automatización y Medio Ambiente de la UIB. También quiero agradecer el invaluable y generoso apoyo del grupo de investigación del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la UANL. Gracias porque estando lejos de mi lugar de origen ambos grupos de investigación me hicieron sentir en todo momento como en casa.

Sin lugar a duda este trabajo no pudo haberse realizado sin la formación académica que recibí en la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L y la Facultad de

Ciencias de la UIB. Gracias a todos mis maestros por su disposición, conocimientos y ayuda brindada los cuales contribuyeron en mi formación.

A todo el personal administrativo, técnico, mantenimiento y limpieza de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L y la Facultad de Ciencias de la UIB, ya que dentro de los ámbitos que a cada uno le competen han colaborado conmigo sin ponerme impedimentos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por haberme otorgado las becas nacional y mixta para la realización de mis estudios en Facultad de Ciencias Químicas de la UANL y la Facultad de Ciencias de la UIB.

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de este trabajo, con sus altas y bajas porque tanto ellas como yo sabemos que desde los más profundo de mi corazón les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad. Desde luego llego al final de este proyecto gracias al apoyo que me otorgaron. A todos mi mayor reconocimiento y gratitud.

Gracias a todos!!

Gracias por ayudarme a lograrlo.



## TABLA DE CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>3</b>
<b>RESUM</b> .....	<b>5</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>7</b>
<b>SIMBOLOGÍA</b> .....	<b>9</b>
<b>INDICE DE TABLAS</b> .....	<b>10</b>
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>CAPITULO I</b> .....	<b>14</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>14</b>
I.1 Contaminantes emergentes. ....	14
I.2 Diclofenaco como contaminante emergente. ....	15
I.3 Fotocatálisis heterogénea como coadyuvante para el tratamiento del diclofenaco en medio acuoso.....	17
I.4 TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador, principales ventajas y desventajas.....	19
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>23</b>
<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>23</b>
II.1 Presencia, fuentes, y toxicidad del diclofenaco en las aguas subterráneas. ....	23
II.2 Degradación de diclofenaco.....	27
II.3 Modificación de TiO <sub>2</sub> con C y N. ....	33
II.4 Modificación de TiO <sub>2</sub> con otros óxidos. ....	38
II.5 Modificación de óxidos mixtos de TiO <sub>2</sub> con no metales. ....	42
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>46</b>
<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	<b>46</b>
III.1 Hipótesis. ....	46
III.2 Objetivo general. ....	46
<i>III.2.1 Objetivos específicos.</i> ....	46
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>48</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
IV.1 Síntesis de los catalizadores. ....	48
IV.2. Caracterización de los catalizadores. ....	51

IV.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	51
IV.2.2 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRUV-Vis).....	51
IV.2.3 Análisis textural por fisorción de nitrógeno.....	52
IV.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (SEM-EDX).....	53
IV.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	54
IV.2.6 Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR/ATR).....	55
IV.2.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	57
IV.2.8 Análisis químico elemental por combustión.....	58
IV.2.9 Determinación del punto isoeléctrico.....	58
IV.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados. ...	59
IV.3.1 Evaluación fotocatalítica a escala de laboratorio.....	60
IV.3.2 Evaluación fotocatalítica a escala semipiloto.....	64
IV.4. Técnicas analíticas para el seguimiento de la degradación, mineralización y determinación de productos de transformación.....	65
IV.4.1 Carbono Orgánico Total (COT).....	65
IV.4.2 Cromatografía de Intercambio Iónico (CI).....	66
IV.4.3 Cromatografía Líquida de alta resolución (HPLC).....	67
IV.4.4 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).....	68
IV.4.5 Pretratamiento de la muestra: Extracción en fase sólida (SPE) y derivatización.....	69
<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>71</b>
<b>RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....</b>	<b>71</b>
V.1 Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).....	71
V.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	73
V.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	76
<i>Figura 18. Micrografías electrónicas de barrido de T, TW, TWN26 y TWC26.</i>	79
V.4 Análisis textural por fisorción de nitrógeno.....	79
V.5 Análisis elemental por SEM/EDX y por combustión.....	82
V.6 Espectroscopia Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (DRUV-Vis).....	85
V.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	87
V.8 Conclusiones de la caracterización de los materiales.....	94
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>96</b>
<b>RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA A ESCALA DE LABORATORIO.....</b>	<b>96</b>

VI.1 Fotólisis del diclofenaco.....	96
VI.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica a escala de laboratorio. ....	98
<i>VI.2.1 Análisis multifactorial de la actividad fotocatalítica de los sistemas T, TW, TWC y TWN en la descomposición de diclofenaco.....</i>	<i>98</i>
<i>VI.2.2 Conclusiones respecto a la degradación de DCF con los diferentes catalizadores.....</i>	<i>110</i>
<i>VI.2.3 Optimización de la degradación de diclofenaco durante el tratamiento fotocatalítico.....</i>	<i>110</i>
<i>VI.2.4 Conclusiones respecto a la optimización de la degradación de diclofenaco.....</i>	<i>116</i>
<i>VI.2.5 Formación de intermediarios durante la degradación de diclofenaco. ....</i>	<i>117</i>
<i>VI.2.6 Conclusiones respecto a la formación de productos intermedios durante la degradación de diclofenaco. ....</i>	<i>125</i>
VI.3 Degradación de diclofenaco en un reactor tipo CPC a escala piloto. ....	126
VI.4 Conclusiones del Capítulo. ....	130
<b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>131</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>134</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>1342</b>
1. Espectros m/z de los PT del diclofenaco, obtenidos por GC-MS.....	152
2. Publicaciones derivadas de la tesis. ....	158
3. Comunicaciones derivadas de la tesis. ....	159

## RESUMEN

Los analgésicos antiinflamatorios (AINE) constituyen una variedad de compuestos orgánicos, con un amplio uso hospitalario, veterinario y doméstico. Entre este grupo de fármacos, el diclofenaco es uno de los más prescritos y de mayor auto medicación a nivel mundial. Se ha demostrado que el diclofenaco genera productos de transformación (PT) que son potencialmente más tóxicos y más recalcitrantes que la molécula original. Estudios realizados han asociado este medicamento y sus PT con interrupción o alteraciones del sistema endocrino de la especie humana y la biota acuática. Unido a lo anterior, las plantas de tratamiento de aguas residuales han demostrado ser poco eficientes para remover fármacos como el diclofenaco, por lo que ha sido detectado en cuerpos de agua superficiales, en aguas residuales y en aguas para consumo humano. Por lo tanto, este tipo de contaminante y sus productos de transformación representan un problema ambiental y de riesgo para la salud pública.

En este contexto, en este trabajo de investigación se aplicó la fotocatalisis heterogénea en la mineralización del diclofenaco en medio acuoso. El objetivo principal fue aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico haciendo uso de materiales fotocatalíticamente más activos cuando se usa luz solar como fuente de radiación y la optimización de variables que afectan a este tipo de procesos. Con estos fines, se sintetizaron mediante el método sol-gel óxidos mixtos (2% de  $WO_3$  en  $TiO_2$ ) modificados con carbono o con nitrógeno ( $WO_3/TiO_2-C$  y  $WO_3/TiO_2-N$ ). Con fines comparativos, haciendo uso del mismo método de síntesis, también se sintetizó el óxido mixto sin modificar ( $WO_3/TiO_2$ ) y dióxido de titanio puro ( $TiO_2$ ). Se aplicó un diseño experimental multifactorial completo para analizar los efectos de la modificación de  $WO_3/TiO_2$  en la actividad fotocatalítica considerando como variables la naturaleza del dopante (C, N) y la cantidad incorporada (2, 14 o 26 %p). Asimismo, para establecer los valores óptimos de los parámetros que conducen a la mineralización del contaminante, se llevó a cabo un diseño experimental fraccionado en el cual se estudió la variación de la cantidad del fotocatalizador y el

pH inicial de la solución del fármaco. Ambos diseños experimentales fueron realizados a nivel laboratorio, usando luz solar simulada como fuente de activación en el primero y luz solar natural en el segundo. El seguimiento de la degradación del contaminante se llevó a cabo por cromatografía de líquidos (HPLC), mientras que el grado de mineralización se evaluó mediante la determinación de carbono orgánico total (COT). Para identificar los productos de transformación del diclofenaco durante su degradación se usó cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas CG/MS. Adicionalmente, haciendo uso de las mejores condiciones obtenidas a nivel laboratorio se evaluó el proceso en un reactor colector parabólico compuesto (CPC) a escala semipiloto.

Los resultados obtenidos del primer diseño de experimentos indicaron que la sustitución parcial de átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno dentro de la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  permitió mejorar la eficiencia fotocatalítica del  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , logrando con el catalizador  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$  la mineralización completa del diclofenaco y de sus PT. La solución de la matriz del segundo diseño dio como resultado una ecuación polinomial de segundo orden que representa de forma empírica la degradación fotocatalítica de diclofenaco, la cual dio como resultado, que a  $\text{pH} \approx 6.5$  y  $1 \text{ g L}^{-1}$  del catalizador  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}_{0.18}$ , se favoreciera el sistema de reacción fotocatalítico bajo luz solar. A escala semipiloto, con el catalizador  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}_{0.18}$  se logró la mineralización completa del DCF en menor tiempo que con el catalizador  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  ( $\text{TiO}_2$  comercial) usado como referente en fotocátalisis heterogénea. Con estos resultados se contribuye a la mejora de la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos para la detoxificación de cuerpos de agua contaminados por fármacos.

## ABSTRACT

Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are a variety of organic compounds with a wide hospital, veterinary and domestic use. Among this group of drugs, diclofenac is one of the most prescribed and most common in self-medication worldwide. It has been shown that, in the environment, diclofenac generates transformation products (TPs) that are potentially more toxic and more recalcitrant than the original molecule. Studies have associated this drug and its TPs with interruption or alterations of the endocrine system of the human species and aquatic biota. Besides it, wastewater treatment plants have proved to be inefficient in removing pharmaceuticals as diclofenac, consequently it has been detected in surface water bodies, wastewaters and water for human consumption. Therefore, this type of pollutant and its transformation products represent an environmental problem and a risk to public health.

In this context, in the present research work heterogeneous photocatalysis was applied in the mineralization of diclofenac in aqueous solution. The main objective was to increase the photocatalytic process efficiency, through the use of more active materials when irradiated with sunlight and the optimization of variables that affect this type of process. For these purposes, mixed oxides (2% of  $\text{WO}_3$  in  $\text{TiO}_2$ ) modified with carbon or nitrogen ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-C}$  and  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ ) were synthesized by the sol-gel method. For comparative purposes, unmodified mixed oxide ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) and pure titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) were also synthesized by sol-gel method. A complete multifactorial experimental design was applied to analyze the effects of the modification of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  on the photocatalytic activity, considering as variables, the nature of the dopant (C, N) and the amount incorporated (2, 14 or 26%p). Likewise, to establish the optimum values of the parameters that lead to the maximum diclofenac mineralization, a fractionated experimental design was carried out in which the variation of the photocatalyst load and the initial pH of the drug solution were studied. Both experimental designs were carried out at laboratory level, using simulated solar light as source of activation in the first design and natural sunlight in

the second. Monitoring of diclofenac degradation was conducted by liquid chromatography (HPLC), while the mineralization percentage was evaluated by the determination of total organic carbon (TOC). To identify the transformation products of diclofenac during its degradation, gas chromatography (GC) coupled to a mass spectrometer (MS) was used. Additionally, under the best conditions obtained at the laboratory level, the process was evaluated in a compound parabolic collector reactor (CPC) at pilot scale.

The results obtained from the multifactorial design indicated that the partial substitution of oxygen by nitrogen atoms into the lattice of  $\text{TiO}_2$ , allowed to improve the photocatalytic efficiency of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , achieving with  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$  catalyst the complete mineralization of diclofenac and its transformation products. The matrix solution from fractionated design resulted in a second-degree polynomial equation that empirically represents the photocatalytic degradation of diclofenac, which gave as a result that at  $\text{pH} \approx 6.5$  and  $1 \text{ g L}^{-1}$  of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}_{0.18}$  catalyst, the photocatalytic reaction system was favored under sunlight. On a pilot scale,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}_{0.18}$  proved to be more efficient than  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (commercial  $\text{TiO}_2$ ) catalyst used as a reference in heterogeneous photocatalysis. These results contribute to improving the efficiency of photocatalytic systems for the detoxification of water contaminated by pharmaceutical products.

## RESUM

Els analgèsics antiinflamatoris (AINE) constitueixen una varietat de compostos orgànics d'ús ampli hospitalari, veterinari i domèstic. Dins aquest grup de fàrmacs, el diclofenac és un dels més prescrits i de major automedicació a escala mundial. S'ha demostrat que, en el medi ambient, el diclofenac genera productes de transformació (PT) que són potencialment més tòxics i més recalcitrants que la molècula original. Estudis realitzats han associat aquest medicament i els seus PT amb interrupcions o alteracions del sistema endocrí de l'espècie humana i la biota aquàtica. A més, s'ha demostrat que les plantes de tractament d'aigües residuals són poc eficients per a remoure fàrmacs com el diclofenac, pel que ha estat detectat en cossos d'aigua superficials, en aigües residuals i en aigües per a consum humà. Per tant, aquest tipus de contaminant i els seus productes de transformació representen un problema ambiental i de risc per a la salut pública.

En aquest context, al treball d'investigació presentat en aquesta Tesi Doctoral es va aplicar la fotocàlisi heterogènia en la mineralització del diclofenac en medi aquós. L'objectiu principal va ser augmentar l'eficiència del procés fotocatalític, fent ús de materials fotocatalíticament més actius quan s'utilitza llum solar com a font de radiació i l'optimització de variables que afecten aquest tipus de processos. Amb aquesta finalitat, es van sintetitzar, mitjançant el mètode sol-gel, òxids mixtes (2% de  $WO_3$  a  $TiO_2$ ) modificats amb carboni o amb nitrogen ( $WO_3/TiO_2-C$  i  $WO_3/TiO_2-N$ ). Amb finalitats comparatives es va sintetitzar també, fent ús del mateix mètode de síntesi, l'òxid mixt sense modificar ( $WO_3/TiO_2$ ) i diòxid de titani pur ( $TiO_2$ ). Es va aplicar un disseny experimental multifactorial complet per analitzar els efectes de la modificació de  $WO_3/TiO_2$  en l'activitat fotocatalítica considerant com a variables la naturalesa del dopant (C, N) i la quantitat incorporada (2, 14 o 26% pes). Així mateix, per a establir els valors òptims dels paràmetres que condueixen a la mineralització del contaminant, es va dur a terme un disseny experimental fraccionat en el qual es va estudiar la variació de la quantitat del fotocatalitzador i el pH inicial de la solució del fàrmac. Els dos dissenys experimentals van ser realitzats a escala de laboratori,



emprant llum solar simulada com a font d'activació en el primer disseny, així com llum solar natural en el segon. El seguiment dels productes generats en la degradació del contaminant es va dur a terme per cromatografia líquida (HPLC), mentre que el grau de mineralització es va avaluar mitjançant la determinació de carboni orgànic total (COT). Per a identificar els productes de transformació del diclofenac durant la seva degradació es va emprar cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (CG/MS). Addicionalment, fent ús de les millors condicions obtingudes a nivell laboratori es va avaluar el procés en un reactor col·lector parabòlic compost (CPC) a escala pilot.

Els resultats obtinguts en el primer disseny d'experiments van indicar que la substitució parcial d'àtoms d'oxigen per àtoms de nitrogen dins de l'estructura cristal·lina del  $\text{TiO}_2$  va permetre millorar l'eficiència fotocatalítica de l'òxid mixt  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , aconseguint amb el catalitzador  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$  la mineralització completa del diclofenac i dels seus PT. La solució de la matriu del segon disseny va donar com a resultat una equació polinomial de segon ordre que representa de forma empírica la degradació fotocatalítica de diclofenac, la qual va donar com a resultat que, a  $\text{pH} \approx 6.5$  i  $1 \text{ g L}^{-1}$  del catalitzador  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}_{0.18}$ , s'afavorís el sistema de reacció fotocatalític sota llum solar. A escala pilot, amb el catalitzador  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}_{0.18}$  es va aconseguir la mineralització completa del diclofenaco en un menor temps que amb el catalitzador  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  ( $\text{TiO}_2$  comercial) emprat com a referent en fotocatalisi heterogènia. Amb aquests resultats es contribueix a la millora de l'eficiència dels sistemes fotocatalítics per a la detoxificació de cossos d'aigua contaminats per fàrmacs.

## ABREVIATURAS

ANOVA	Análisis de la varianza
ApT	p-Tungstato de amonio
BC	Banda de conducción
BDDT	Brunauer, Deming, Deming y Teller
BJH	Método Barrett, Joyner y Halenda
BV	Banda de valencia
CE <sub>50</sub>	Concentración efectiva que afecta al 50 % de la población
CF	Carga de fotocatalizador
CG-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
CI	Cromatografía de intercambio iónico
COT	Carbono orgánico total
CPC	Captador parabólico compuesto
DCF	Diclofenaco
DRUV-Vis	Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
Factor EA	Energía acumulada
Factor TC	Tipo de catalizador
FH	Fotocatálisis heterogénea
FMAM	Fondo para el medio ambiente mundial
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
FTC	Fotocatalizador
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
LC50	Concentración que resulta letal para el 50% de la población
LOD	Límite de detección
LSD	Diferencia mínima significativa de Fisher
NDIR	Detector de infrarrojos no dispersivo
NOEC	Concentración sin efecto observado
P25 Degussa	Fotocatalizador TiO <sub>2</sub> comercial
PAO	Procesos avanzados de oxidación
Pcc	Punto de carga cero
PDA	Detector de matriz de fotodiodos
PHDC	pH inicial de disolución de diclofenaco
PI	Punto isoeléctrico
PNEC	Concentración prevista sin efecto
PT	Productos de transformación
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido - Espectroscopía de dispersión de energía de Rayos X
T	Fotocatalizador TiO <sub>2</sub>
TAO	Tecnologías avanzadas de oxidación
TBT	Tetrabutil ortotitanato
TC	Carbono total
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TW	Fotocatalizador WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>
TWC14	Fotocatalizador WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -C (14% teórico)
TWC2	Fotocatalizador WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -C (2% teórico)
TWCN26	Fotocatalizador WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -C (26% teórico)

TWN14	Fotocatalizador WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N (14% teórico)
TWN2	Fotocatalizador WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N (2% teórico)
TWN26	Fotocatalizador WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N (26% teórico)
UVA	Radiación UV con longitud de onda entre los 320 y 400 nm
UVB	Radiación UV con longitud de onda entre 280 y 320 nm
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

## SIMBOLOGÍA

Å	Amstrong
Atm	Atmósfera
e <sup>-</sup>	Electrón
E <sub>g</sub>	Energía de banda prohibida
h	Constante de Planck
h <sup>+</sup>	Hueco
h <sub>v</sub>	Energía de un fotón
k	Constante de velocidad
kg <sub>SS</sub>	Kilogramo de sólidos suspendidos
K <sub>H</sub>	Coefficiente de Henry
λ	Longitud de onda
M	Molar
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
mg L <sup>-1</sup>	Miligramo por litro
v	Frecuencia
ng	Nanogramo
nm	Nanómetro
P/P <sub>o</sub>	Presión relativa
Pa	Pascal
pH	Cologaritmo decimal de la actividad de los iones hidrógeno
Q	Energía acumulada
UV	Radiación electromagnética en el rango ultravioleta
Vis	Radiación electromagnética en el rango visible
Z	Potencial Z
Φ	Tamaño promedio de partícula

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del diclofenaco. ....	17
Tabla 2. Concentración de diclofenaco detectada en aguas subterráneas durante 2012-2014. ....	24
Tabla 3. Datos de toxicidad de diclofenaco. ....	26
Tabla 4. Aplicación de la fotocatalisis heterogénea en la degradación de diclofenaco. ....	31
Tabla 5. Estudios de la aplicación de los sistemas TiO <sub>2</sub> -N y TiO <sub>2</sub> -C en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos. ....	37
Tabla 6. Estudios de la aplicación del sistema WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos. ....	41
Tabla 7. Estudios de la aplicación de óxidos mixtos modificados con nitrógeno en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos. ....	45
Tabla 8. Reactivos usados en la síntesis de los materiales ....	48
Tabla 9. Catalizadores sintetizados y nomenclatura de los mismos. ....	50
Tabla 10. Reactivos usados en la evaluación de la actividad fotocatalítica. ....	60
Tabla 11. Tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Scherrer ....	75
Tabla 12. Área superficial BET y tamaño promedio de poro de los sólidos sintetizados. ....	81
Tabla 13. Contenido en W (%p) obtenido por análisis elemental SEM-EDX. ....	83
Tabla 14. Resultados del análisis elemental por combustión (AEC). ....	84
Tabla 15. Porcentajes de: degradación del DCF, liberación de cloruros y reducción del COT haciendo uso de luz solar simulada y de los fotocatalizadores T, TW, TWN, y TWC. ....	100
Tabla 16. Análisis de varianza para la degradación del DCF, la liberación de cloruros y la reducción del COT (mg L <sup>-1</sup> ) - Suma de cuadrados Tipo III. ....	103
Tabla 17. Resultados experimentales del diseño factorial de la mineralización fotocatalítica del diclofenaco. ....	111
Tabla 18. Productos intermedios y fragmentos de masa principales correspondientes a los extractos derivatizados e identificados en la degradación fotocatalítica del diclofenaco. ....	118

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del proceso fotocatalítico sobre la superficie de una partícula de TiO <sub>2</sub> . .....	19
Figura 2. Estructuras cristalinas más comunes del TiO <sub>2</sub> . Recuperado de [59]. .....	20
Figura 3. Separación de cargas para una partícula de N-TiO <sub>2</sub> cuando es irradiado con luz visible. Recuperado de [152]. .....	35
Figura 4. Diagrama de flujo de la obtención de los materiales estudiados mediante síntesis por el método sol-gel. ....	49
Figura 5. Simulador solar Atlas SUNTEST XLS+. .....	62
Figura 6. Reactor batch usado para experimentos de degradación solar. ....	63
Figura 7. Reactor tipo CPC usado para la degradación de diclofenaco a escala semipiloto. ....	64
Figura 8. Analizador de COT usado para el seguimiento de la mineralización del diclofenaco. ....	66
Figura 9. GC-MS HP 6890 (Agilent Technologies) acoplado a un detector selectivo de masas (MSD) HP 5973. ....	68
Figura 10. Sistema SPE utilizado para la pre-concentración de DCF y sus productos de transformación. ....	70
Figura 11. Espectros ATR FTIR de las muestras de WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> dopadas con nitrógeno (1) y carbono (2) antes de calcinar. ....	72
Figura 12. Espectro ATR FTIR de las muestras de WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> dopadas con nitrógeno (1) y carbono (2) después de su calcinación a 450 °C. ....	72
Figura 13. Patrones de DRX de las muestras WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> con diferente contenido de nitrógeno calcinadas a 450 °C. ....	73
Figura 14. Patrones de DRX de las muestras WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> con diferente contenido de carbono calcinadas a 450 °C. ....	74
Figura 15. Micrografías electrónicas de transmisión de T, TW, TWN26 y TWC26. ....	77
Figura 16. Micrografías electrónicas de barrido de T, TW, TWN26 y TWC26. ....	79
Figura 17. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de las muestras TiO <sub>2</sub> (T), WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (TW) y de los materiales dopados con nitrógeno ó carbono. Inset: Curvas de distribución del tamaño de poros obtenidas haciendo uso del método BJH. ....	80
Figura 18. Espectros EDX de las muestras T, TW TWN26, y TWC26 calcinadas a 450 °C. ....	82

Figura 19. Espectros de DRUV-Vis del óxido de titanio puro y de los óxidos mixtos, sin dopar y dopados con diferentes cantidades de nitrógeno (a) y carbono (b).....	85
Figura 20. Valores de $E_g$ y del contenido en C o N de los catalizadores sintetizados. ....	86
Figura 21. Espectros XPS de alta resolución en la región: Ti 2p para las muestras TWN26 (a) y T (d), W 4f para las muestras TWN26 (c) y TW(f) y, O 1s para las muestras TWN26 (b) y TW (e). ....	88
Figura 22. Espectro XPS de la muestra TWN26 en la región N 1s. ....	90
Figura 23. Espectros XPS de la muestra TWC14 en las regiones: Ti2p, O1s, W4f y C1s. ....	92
Figura 24. Espectros XPS de las muestras TWC14 y TWC26 en la región C1s. ...	94
Figura 25. Evolución de cloruros, COT y diclofenaco durante el proceso de degradación por fotólisis. 1) Disolución inicial de diclofenaco. 2) Disolución al final del experimento. ....	97
Figura 26. Evolución de la degradación y mineralización de diclofenaco (10 mg L <sup>-1</sup> ) por fotocatalisis heterogénea utilizando como catalizadores el óxido de titanio puro (T), el óxido mixto sin dopar (TW) y dopado con nitrógeno (TWN) y carbono (TWC). a) y b): Disminución de la concentración de DCF, c) y d): Liberación de cloruros; e y f) COT. 1) Antes de irradiar con luz solar, 2) durante el tratamiento y 3) al final del tratamiento.....	99
Figura 27. Medias e intervalos de confianza Fisher LSD para la degradación y mineralización de diclofenaco, en función de la energía acumulada con un 95% del nivel de confianza.....	104
Figura 28. Medias e intervalos de confianza Fisher LSD para la degradación (a) y mineralización de diclofenaco con liberación de cloruros (b) en función del tipo de catalizador. ....	105
Figura 29. Medias e intervalos de confianza Fisher LSD para la mineralización del DCF con formación de CO <sub>2</sub> en función del tipo de catalizador.....	106
Figura 30. Propuesta de la transferencia y separación de cargas en WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> – A (A=N o C).....	108
Figura 31. Superficie de respuesta que muestra el efecto de la carga de TWN26 y el pH inicial de la disolución en la eficiencia de mineralización del DCF. ....	113
Figura 32. Punto isoelectrico de TiO <sub>2</sub> (T), WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (TW) y WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N (TWN26).....	114
Figura 33. Carga del diclofenaco en función del pH. Fuente: Chemicalize.org ...	115
Figura 34. COT remanente de la degradación de diclofenaco ([C <sub>0</sub> ]=15 mg L <sup>-1</sup> ) usando TWN26 (1 g L <sup>-1</sup> ) como fotocatalizador, pH 6.5 y luz solar como fuente de activación. ....	117

Figura 35. Cromatograma GC-MS de extractos obtenidos usando TWN26 como fotocatalizador y radiación solar como fuente de activación. a) Disolución inicial, antes de iniciar el tratamiento fotocatalítico. Inset: Espectro de m/z del DCF. b) Disolución extraída a $Q=75 \text{ kJ m}^{-2}$ . .....	119
Figura 36. Cromatograma GC-MS del extracto obtenido a $Q= 150 \text{ kJ m}^{-2}$ , usando TWN26 como fotocatalizador y radiación solar como fuente de activación.....	120
Figura 37. Propuesta de las rutas de transformación del diclofenaco por fotocatalisis heterogénea usando TWN26 como fotocatalizador. PT5*[180], PT7*[185], PT8*[249] y PT9*[247] se han tomado de referencias bibliográficas.	124
Figura 38. Reducción del COT durante la degradación de diclofenaco en un reactor tipo CPC en ausencia de catalizador (fotólisis) y utilizando $1 \text{ g L}^{-1}$ de cada catalizador. ....	127
Figura 39. Evolución de la mineralización de diclofenaco usando diferentes cargas de TWN26 en un reactor semipiloto tipo CPC. ....	129
Figura 40. Espectro de masas de 5'-hidroxy DCF (PT2-a). ....	152
Figura 41. Espectro de masas de 4'-hidroxy DCF (PT2-b). ....	152
Figura 42. Espectro de masas de 1-(2,6-diclorofenil)-5-hidroxyindolin-2-ona (PT3). ....	153
Figura 43. Espectro de masas de ( <i>E</i> )-2-(6-((2,6-diclorofenil) imino) -3-oxociclohexa-1,4-dien-1-il) ácido acético (PT4).....	153
Figura 44. Espectro de masas de ( <i>E</i> )-4-((2,6-diclorofenil) imino)-3-(hidroximetil) ciclohexa-2,5-dien-1-ona (PT6). ....	154
Figura 45. Espectro de masas del ácido 2,5-dihidroxifenilacetico (PT10). ....	154
Figura 46. Espectro de masas de 2,6-dicloroanilina (PT11).....	155
Figura 47. Espectro de masas del ácido 2-aminofenilacético (PT12).....	155
Figura 48. Espectro de masas del 2,6-diclorobenceno-1,4-diol (PT13).....	156
Figura 49. Espectro de masas del ácido 2-(2-((2-cloro-6-hidroxifenil) amino) fenil) acético (PT14). ....	156
Figura 50. Espectro de masas del 2-hidroxifenilacético (PT15). ....	157



# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

### **I.1 Contaminantes emergentes.**

Los contaminantes emergentes se definen como productos químicos sintéticos o naturales que no están regulados por la legislación vigente. Ello se debe fundamentalmente al escaso conocimiento que existe sobre su destino, comportamiento y los posibles efectos ecotoxicológicos en el ambiente. Sin embargo, tienen el potencial de entrar al medio ambiente y causar efectos adversos conocidos o sospechosos sobre la salud humana o ecológica. Los contaminantes emergentes son persistentes y suelen acumularse en sedimentos o bioacumularse principalmente en organismos acuáticos, a través de la cadena trófica. La presencia de estos contaminantes en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de estos [1–3].

Su origen es antropogénico, siendo una de sus principales fuentes las industrias enfocadas a la producción de fármacos, productos de higiene personal, antisépticos, detergentes tensoactivos, retardadores de llama, aditivos industriales, aditivos de gasolina y subproductos para desinfección de agua, entre otras [4]. Algunos de estos grupos de contaminantes no tienen un tiempo prolongado de vida media; sin embargo, debido a su utilización masiva y a sus múltiples fuentes, su

ingreso y permanencia en el medio ambiente es constante, lo cual aumenta las probabilidades de contacto y posibles efectos tóxicos y/o trastornos hormonales a la biota acuática y terrestre [5–7].

Entre los contaminantes emergentes presentes en el agua, los fármacos, constituyen una variedad de compuestos orgánicos con un amplio uso hospitalario, veterinario y doméstico. Este tipo de contaminantes se pueden incorporar en los cuerpos de agua a través de la excreción humana y animal, como resultado de vertidos de la industria farmacéutica y de residuos hospitalarios, por la disposición inadecuada de fármacos caducados o no consumidos, así como por vertidos de instituciones de investigación y desarrollo de fármacos, entre otros [8,9]. Los productos farmacéuticos y sus coadyuvantes, pueden generar además productos de transformación capaces de interactuar con toda la materia orgánica presente en la biota acuática y que, dependiendo de las condiciones propias del ecosistema en el que se encuentren, pueden ser potencialmente más tóxicos, más recalcitrantes e incluso más bioacumulables que la molécula original [10–13]. Debido a lo anterior este tipo de residuos y sus productos de transformación representan un importante problema ambiental y de salud pública [14–16].

## **I.2 Diclofenaco como contaminante emergente.**

En los años 90 del siglo XX se empezaron a detectar productos farmacéuticos en algunos efluentes e influentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR). Desde entonces, se han realizado múltiples investigaciones orientadas a la identificación, cuantificación y tratamiento de estos contaminantes [17–21]. El

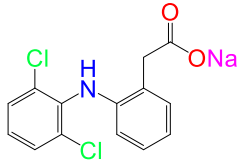
diclofenaco es uno de los fármacos que ha sido detectado en mayor cantidad en aguas residuales y en aguas de consumo humano en la última década [22,23]. La presencia de este medicamento en el medio ambiente se ha asociado a la disrupción o alteración de funciones endócrinas de organismos de la biota acuática [24–27].

La complejidad para eliminar este medicamento en las plantas de tratamiento de agua residual convencionales está asociada principalmente a sus propiedades fisicoquímicas (Tabla 1). Así, se ha publicado que se requiere de una constante de Henry mayor a  $3 \times 10^{-3} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$  para lograr la extracción significativa de contaminantes en un bioreactor con aireación [28]. Consecuentemente, la eliminación de diclofenaco por aireación de agua es limitada en las PTAR [29]. También, el tratamiento secundario (lodos activados) es poco eficiente debido a que el diclofenaco tiene un coeficiente de distribución en lodos de  $16 \text{ L kg}_{\text{SS}}^{-1}$  [30], lo que provoca que la mayor parte del diclofenaco permanezca asociado con la fase acuosa, dificultando su adsorción y posterior biodegradación.

Quintana y *col.* [31] investigaron la biodegradación de diclofenaco mediante tratamiento con lodos activados. Después de 28 días de tratamiento no observaron degradación alguna de diclofenaco, ni cuando el fármaco era la única fuente de carbono ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ). Por su parte, Kimura y *col.* confirmaron la ineficiente biodegradación del diclofenaco en lodos activados de plantas de tratamiento [32]. No obstante, a valores de pH ácido aumentaron el nivel de biodegradación del diclofenaco alcanzando hasta un 80% de mineralización hacia  $\text{CO}_2$ , pero haciendo uso de períodos de tratamiento de 44 a 55 h. En promedio, según los datos

publicados, la biodegradabilidad del diclofenaco está por debajo de  $0.1 \text{ L kgss}^{-1} \text{ d}^{-1}$  [33].

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del diclofenaco.

Estructura <sup>a</sup>	
Fórmula	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$
Peso Molecular <sup>a</sup>	$296.16 \text{ g mol}^{-1}$
Uso	Analgésico, antiinflamatorio
Solubilidad en agua <sup>a</sup>	$23.73 \text{ mg L}^{-1} (25 \text{ }^\circ\text{C})$
Log P (octanol-agua) <sup>a</sup>	4.26
Constante de Henry <sup>a</sup>	$4.79 \times 10^{-7} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} (25 \text{ }^\circ\text{C})$
pKa <sup>a</sup>	4.15
Dosis médica <sup>b</sup>	$75\text{--}150 \text{ mg día}^{-1}$
Modo de aplicación	Oral y dermal

<sup>a</sup>[34], <sup>b</sup>[35]

### I.3 Fotocatálisis heterogénea como coadyuvante para el tratamiento del diclofenaco en medio acuoso.

Tal como se mencionó anteriormente, el diclofenaco es persistente a los trenes de tratamiento de aguas residuales, sin embargo, se ha publicado que en plantas de tratamiento, en la cuales previo al tratamiento del agua residual ésta es expuesta a la radiación solar, la presencia de este contaminante disminuye

considerablemente [36–40]. En este contexto, Poiger y *col.* [39] realizaron un estudio en el lago Greifensee, localizado a 11 kilómetros al este de la ciudad de Zúrich, Suiza, sobre la presencia y posibles procesos que influyen en la transformación del diclofenaco. En este estudio, la incubación del agua del lago, a la que se había añadido diclofenaco con una concentración de  $100 \text{ ng L}^{-1}$ , no dio lugar a la degradación del fármaco en la oscuridad, lo que sugirió que en estas condiciones la degradación química y biológica fue inexistente. Por el contrario, cuando la misma agua fortificada fue expuesta a la luz del sol se observó una fotodegradación del diclofenaco de hasta el 90% con un tiempo de vida media de 1 h. Otras investigaciones también han confirmado que la fotólisis del diclofenaco es el principal proceso de eliminación del mismo en agua cuando está expuesta a la luz solar [41–43]. Sin embargo, estas investigaciones también han recomendado poner especial atención a los fotoproductos de este fármaco, formados durante su fotodegradación (fotólisis), principalmente a los derivados de carbazoles y bifenilos, dado que son más tóxicos que la molécula original [39,44–46]. Por lo tanto, además de degradar la molécula original, es importante lograr la completa mineralización de sus productos de transformación (PT).

Actualmente existen tecnologías que pueden cumplir con este objetivo, una de ellas es la fotocatalisis heterogénea. La fotocatalisis heterogénea (FH) ha sido considerada un método eficiente para la transformación de compuestos farmacéuticos a especies menos tóxicas, logrando en muchos casos su total mineralización [47–51]. La FH es definida como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador, el cual es activado con radiación fotónica

[52,53]. A escala microscópica el proceso fotocatalítico se inicia cuando el material fotocatalítico absorbe energía radiante igual o superior a la energía de banda prohibida ( $E_g$ ). Esto provoca que electrones ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) se transfieran hacia la banda de conducción (BC), dando lugar a la formación de pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) (Figura 1). Los pares  $e^-/h^+$  fotogenerados permiten el inicio de una serie de reacciones redox, ilustradas en la Figura 1, que tienen como fin común producir radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) con el potencial de oxidación suficiente para degradar, de manera rápida y no selectiva, un amplio espectro de contaminantes adsorbidos en la superficie del catalizador [53–56].

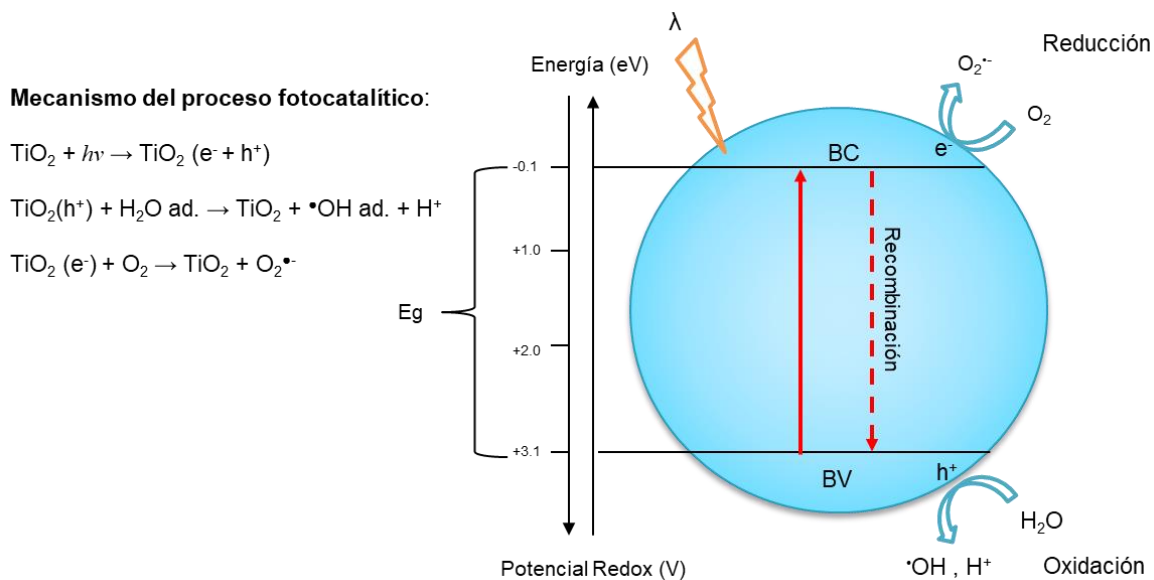


Figura 1. Diagrama del proceso fotocatalítico sobre la superficie de una partícula de  $\text{TiO}_2$ .

#### I.4 $\text{TiO}_2$ como fotocatalizador, principales ventajas y desventajas.

El material que más se ha utilizado como fotocatalizador es el  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa, ya que otras formas polimórficas de este material, como la fase rutilo

(Figura 2), han demostrado ser menos activas en reacciones de degradación fotocatalítica [50,57]. Según la bibliografía [58] este hecho se explica por la mayor estabilidad de los grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) adsorbidos en la superficie del  $\text{TiO}_2$  en su fase rutilo, que dificulta que los grupos  $\text{OH}^-$  reaccionen con especiesceptoras de electrones para formar radicales  $\cdot\text{OH}$ . A ello se suma la mayor capacidad de adsorción del oxígeno molecular sobre la superficie de la fase anatasa en comparación con la fase rutilo [58].

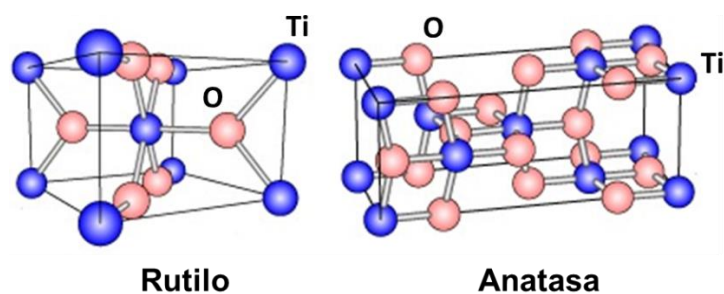


Figura 2. Estructuras cristalinas más comunes del  $\text{TiO}_2$ . Recuperado de [59].

El oxígeno adsorbido es reducido a radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) por los electrones fotoexcitados de la BV a la BC, funcionando así como trampa de electrones, lo que conlleva un aumento del tiempo de vida media de los pares electrón-hueco. Unido a lo anterior, el potencial redox de la BV en la anatasa es más negativo, lo que la hace más competitiva que la fase rutilo para reacciones de oxidación [60,61]. Sin embargo, una de las desventajas del  $\text{TiO}_2$  en su forma anatasa es que, debido al valor de su banda de energía prohibida ( $E_g \approx 3.2 \text{ eV}$ ), sólo puede ser activado con luz de longitud de onda inferior a 387 nm. El uso de luz ultravioleta como fuente de activación en fotocatalisis heterogénea cuando se usa la anatasa como fotocatalizador encarece el tratamiento de aguas residuales. Por

ello, desde el punto de vista de aplicación de la FH, es necesario disponer de fotocatalizadores que puedan ser activados con luz visible y usados en proyectos tecnológicos sostenibles, eficientes y de bajo costo para el tratamiento de aguas residuales.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, y con el objetivo de potenciar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  en el caso de usar luz solar como fuente de activación, en el presente proyecto se incorporó al  $\text{TiO}_2$  un 2% en peso de  $\text{WO}_3$ . Los catalizadores así obtenidos fueron además modificados con N o C ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$  o  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-C}$ ) en cantidades teóricas de 2, 14 y 26 %p. El método elegido para la síntesis de los materiales fue el método sol-gel por ser un proceso que permite sintetizar materiales, tanto amorfos como policristalinos, mediante procedimientos sencillos a baja temperatura y presión atmosférica [62–65]. Este método ha demostrado además su utilidad para el acoplamiento de óxidos metálicos y la incorporación de distintos elementos en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  [66–69]. Es de esperar que la incorporación de carbono o nitrógeno en el óxido mixto promueva la generación de cargas e inhiba la recombinación de pares electrón-hueco cuando los materiales sintetizados sean irradiados con luz visible, lo cual incrementaría la eficiencia fotocatalítica del  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [70–77].

Aunque está publicado el efecto positivo que la incorporación de elementos como el boro o el nitrógeno tiene sobre la actividad de óxidos mixtos como  $\text{CeO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-xB}_x$ ,  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x/\text{ZrO}_2$ , y  $\text{MO}_x/\text{ZnO-N}$  ( $M=\text{W, V, Fe}$ ), no se han encontrado datos sobre la síntesis o uso como fotocatalizador del sistema



$\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-C}$ . En cuanto al  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ , ha sido sintetizado y usado en la degradación fotocatalítica de Rodamina B [78]. Sin embargo, a diferencia del trabajo ya publicado, en el presente proyecto se siguió una ruta de síntesis sol-gel diferente que hace uso de reactivos distintos a los previamente utilizados. Además, no se tiene constancia de referencias bibliográficas que describan el comportamiento de los catalizadores  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$  o  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-C}$  en la degradación fotocatalítica del diclofenaco.

## CAPÍTULO II

### ANTECEDENTES

#### **II.1 Presencia, fuentes, y toxicidad del diclofenaco en las aguas subterráneas.**

En el siglo pasado los productos farmacéuticos no eran considerados contaminantes ambientales dado que se desconocía su acumulación, o la de sus productos de transformación en suelo, agua, aire, tejidos vegetales y tejidos animales. La comunidad Europea y los Estados Unidos de Norte América a través de proyectos financiados por instituciones gubernamentales se han dedicado a identificar las fuentes de contaminación, el destino, el transporte y los efectos toxicológicos de los residuos farmacéuticos, así como la búsqueda de soluciones tecnológicas para el seguimiento, detección y tratamiento de este tipo de contaminantes [79–83]. Un estudio realizado a nivel nacional en los Estados Unidos de Norte América entre los años 1999 y 2000, cuyo objetivo principal fue analizar la calidad del agua en ríos y plantas de tratamiento, demostró la presencia de 82 de los 95 compuestos analizados, entre los cuales estaban incluidos principalmente fármacos, hormonas y otros contaminantes orgánicos, concluyendo que las PTAR no están diseñadas para eliminar este tipo de contaminantes en concentraciones de ultra trazas [71,84–87]. Otros estudios similares realizados en la Unión Europea destacaron que, de estos grupos, los compuestos farmacéuticos fueron los más recalcitrantes. Moléculas como la carbamazepina, el atenolol, el metoprolol, el

trimetoprim y el diclofenaco sólo alcanzaron un promedio de eliminación del 10% en las plantas de tratamiento consideradas en estos estudios [88–91].

Con respecto al diclofenaco, analito de estudio del presente trabajo, en la última década se han realizado varios estudios en diferentes partes del mundo para determinar la concentración de diclofenaco en aguas subterráneas. Los resultados de estos estudios, mostrados en la Tabla 2, han puesto de manifiesto la presencia de este fármaco en aguas subterráneas, destacando que su presencia constante en este tipo de matrices es debida fundamentalmente a la alta frecuencia de descarga.

**Tabla 2.** Concentración de diclofenaco detectada en aguas subterráneas durante 2012-2014.

Fármaco	Número de muestras	Frecuencia de detección (%)	Rango de concentración (ng L <sup>-1</sup> )	Área de investigación	Referencia
	16	6-12 <sup>a</sup>	LOD-3	Yverdon-les Bains, Suiza	[92]
	121	N/A	15-55	Baix Llobregat, España	[93]
Diclofenaco	32	40-100 <sup>a</sup>	LOD-380	Barcelona, España	[94]
	51	2	LOD-129	Rastatt, Alemania	[95]
	138	4	LOD-17	Área de influencia urbana en Singapur	[96]

<sup>a</sup>Más de un área de estudio o periodo de estudio. Las frecuencias de detección se muestran por rango.

Aunado a lo dicho en el párrafo anterior, un estudio realizado en la India relacionó este medicamento con fallos renales en especies de buitres, insuficiencia que a la postre causó la muerte y disminución de la población de esta especie [67]. Las aves habían ingerido el diclofenaco al consumir ganado que había sido tratado con este fármaco poco antes de su muerte.

Otros estudios se han enfocado a la evaluación de la ecotoxicología del diclofenaco (Tabla 3). En este contexto, Dietrich y Prietz [97] investigaron la letalidad y la teratogenicidad del diclofenaco en embriones de pez cebra después de una exposición de 96 horas, determinando que la concentración letal de diclofenaco fue de  $480 \pm 50 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $\text{LC}_{50}/96 \text{ h}$ ) y la  $\text{CE}_{50}$  fue de  $90 \pm 20 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $\text{EC}_{50}/96 \text{ h}$ ). En otras pruebas de toxicidad crónica del diclofenaco, realizadas durante la reproducción de *Daphnia magna*, Cleuvers determinó que la concentración sin efecto observado fue de  $45 \text{ mg L}^{-1}$  [98]; no obstante, en un estudio similar realizado por Schwaiger y col. reportaron que el NOEC para este crustáceo fue  $1 \text{ mg L}^{-1}$  [99].

Con el fin de evaluar los efectos tóxicos sub-letales de diclofenaco en la trucha arco iris (*Oncorhynchus mykiss*), Schwaiger y col. [99] y Triebkorn y col. [100] estudiaron la exposición de esta especie al diclofenaco en dosis de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  durante un período de 28 días. Los exámenes histopatológicos de los peces expuestos revelaron alteraciones en el riñón y branquias. Se encontró que la concentración mínima con efecto observado que causa lesiones renales y alteraciones de las branquias fue de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Tabla 3. Datos de toxicidad de diclofenaco.

Fármaco	Toxicidad aguda CE <sub>50</sub>	NOEC de toxicidad crónica	PNEC	Refe.
DCF	11.5-22.7 mg L <sup>-1</sup> en bacteria, algas, peces, microcrustáceos	1-10 mg L <sup>-1</sup>	116 µg L <sup>-1</sup>	[101]
	1-10 mg L <sup>-1</sup> en peces	-----	138.74 µg L <sup>-1</sup>	[102]
	3.3 a 142.2 mg L <sup>-1</sup> en peces	-----	-----	[103]
	90 ± 20 mg L <sup>-1</sup> en embriones de pez cebra	-----	-----	[97]
	68 mg L <sup>-1</sup> <i>Daphnia magna</i>	45 mg L <sup>-1</sup>	-----	[98]
	-----	1 mg L <sup>-1</sup> en <i>Daphnia magna</i> causa lesiones histopatológicas	-----	[99]

CE<sub>50</sub>: concentraciones que causan un 50% de efecto.

NOEC: concentración sin efecto observado.

PNEC: concentraciones previstas sin efecto.

Schwaiger y col. [99] también estudiaron la bioacumulación de diclofenaco en dicho tipo de pescado. Las mayores concentraciones de diclofenaco bioacumulado fueron detectadas en el hígado, seguido del riñón y a continuación, de las branquias. Sus factores de bioconcentración fueron de 12 a 2732 µg L<sup>-1</sup> en el hígado, 5 a 971 µg L<sup>-1</sup> en el riñón, 3 a 763 µg L<sup>-1</sup> en las branquias y 0.3 a 69 µg L<sup>-1</sup> en el músculo. Tribskorn y col. [100] encontraron que las alteraciones citológicas en hígado, riñón y branquias se produjeron incluso a una concentración de diclofenaco de 1 µg L<sup>-1</sup>. Además de lo anterior, también se ha observado que en *Daphnia magna* la mezcla de diclofenaco con otros ingredientes activos

farmacéuticos, tales como ibuprofeno, naproxeno y ácido acetilsalicílico, resulta en la aparición de efectos adversos en concentraciones más bajas que la de los constituyentes de la mezcla por separado [98].

A pesar de los estudios realizados, los efectos crónicos y los niveles de concentración nocivos del diclofenaco todavía no están claros. Los efectos ecológicos crónicos de este fármaco, así como de sus metabolitos y productos intermedios necesitan de un mayor número de estudios, especialmente de su efecto a largo plazo que permitan su completa caracterización [104,105]. En América Latina las investigaciones sobre los efectos de contaminantes emergentes en el medio ambiente aún son escasas, a pesar de que el Fondo para el Medio Ambiente Mundial (FMAM) y el Convenio de Estocolmo firmado en el 2001 [106] comprometen a los países que firmaron este convenio a realizar acciones que permitan proteger la salud humana y el medio ambiente frente a este tipo de contaminantes. No obstante, los conocimientos obtenidos a nivel mundial ponen de manifiesto que sin duda el diclofenaco representa un riesgo para los ecosistemas en los que está presente.

## **II.2 Degradación de diclofenaco.**

En los mantos acuíferos en los que se ha detectado la presencia del diclofenaco, la fototransformación ha sido identificada como el proceso de eliminación principal de esta molécula [38–40,107,108]. Andreozzi *y col.* [41] determinaron que durante la fotólisis del DCF el tiempo de vida media en agua bidestilada es aproximadamente de 5 días. Los mismos autores encontraron

además que, de acuerdo a los resultados obtenidos, las características del agua tratada y las condiciones del sistema de tratamiento influyen en la mayor o menor eficiencia de la transformación del DCF. Debido a ello, se han realizado investigaciones que pretenden mejorar la eficiencia del proceso fotolítico para la degradación de contaminantes emergentes. Packer y *col.* [43] demostraron que la presencia de alcohol isopropílico, un desactivador de radicales, acelera aún más la fototransformación del diclofenaco en agua purificada, agua desionizada y agua del río. No obstante, el uso de foto-sensibilizadores y filtros interiores en plantas de tratamiento de aguas residuales podría ser adverso para la degradación no selectiva del diclofenaco [43]. Así, Andreozzi y *col.* [41] concluyeron que los ácidos húmicos, que actúan como filtros interiores en sistemas de tratamiento de agua residual, son buenos sensibilizadores de la fotodegradación de sulfametoxazol, ácido clofíbrico, oflaxocin y propranolol, pero inhiben la degradación del diclofenaco. Como resultado de estos y otros estudios se ha recomendado además poner especial atención a los subproductos de los compuestos fotosensibles [45,107,109]. Se ha publicado que durante la fotólisis del diclofenaco se forma el 2-clorocarbazol, el cual causa la lisis celular con una eficacia notablemente mayor que el fármaco original [46]. Estos resultados han puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar procesos tecnológicos no selectivos, inocuos y sostenibles que permitan la mineralización de estos contaminantes y sus productos de transformación.

Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO) han demostrado ser una opción efectiva para destruir de forma no selectiva una gran variedad de residuos farmacológicos, incluso de contaminantes que se encuentran en niveles de

concentración baja ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) [85,110–113]. Durante el presente siglo se han desarrollado varias TAO que pueden ser consideradas tecnologías alternativas o complementarias en el tratamiento terciario de trenes de tratamiento de aguas residuales. En todas ellas, el común denominador reside fundamentalmente en generar radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), los cuales son especies altamente reactivas capaces de destruir contaminantes mediante reacciones de oxidación, mientras que se diferencian, fundamentalmente, en la forma en que generan los radicales  $\cdot\text{OH}$  [114–116].

El diclofenaco (DCF), individualmente o en combinación con otros fármacos, ha sido degradado con éxito mediante la aplicación de diversas TAO [26,42,90,117,118]. De entre ellas, los procesos de oxidación avanzada que involucran radiación UV y  $\text{O}_3$  como agente oxidante ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{catalizador}$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) se han propuesto en repetidas ocasiones como la mejor opción para lograr dicha degradación [26,119–123]. Rosal y *col.* [120] realizaron la ozonización ( $\text{pH}\sim 8$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) de aguas residuales urbanas y domésticas en un tren de tratamiento y observaron que, después de una hora de tratamiento a  $\text{pH}\sim 8$ , la eficiencia de mineralización se incrementó del 15% a más del 90% usando  $\text{O}_3$  u  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. En este periodo de tiempo se logró la degradación completa de los 34 productos farmacéuticos evaluados [120]. Este resultado es consistente con un trabajo previo publicado por Huber y *col.* [124] en el que los autores concluyeron que muchos fármacos reaccionan directamente con agentes oxidantes, como el ozono, lo que permite la degradación de estos compuestos por ozonización. Sin embargo, la oxidación de productos farmacéuticos por ozonización



requiere de la aplicación de altas dosis de ozono durante el tratamiento, lo que la convierte en una tecnología cara y poco viable para su aplicación a escala industrial.

Estudios en los que se usó la fotocatalisis heterogénea (FH) como proceso avanzado de oxidación (Tabla 4) han demostrado que se trata de un proceso eficiente y de bajo costo para la eliminación de contaminantes emergentes. A diferencia de los tratamientos realizados a base de  $O_3$ , en la FH se puede prescindir del uso de agentes oxidantes costosos. Además, la FH permite usar radiación solar como fuente de energía, lo que supone una fuerte reducción de los costos de operación frente a otros tipos de tratamientos. Por ello, son numerosos los investigadores que han evaluado algunos parámetros inherentes al proceso fotocatalítico con el objetivo de mejorar su eficiencia en la degradación de contaminantes en medio acuoso.

Rizzo y *col.* [125] estudiaron la descomposición de diclofenaco ( $5-80 \text{ mg L}^{-1}$ ) por fotocatalisis heterogénea utilizando  $TiO_2$  ( $0.2-1.6 \text{ mg L}^{-1}$ ) como fotocatalizador activado con luz UV en un reactor Batch. Observaron que para una concentración de DCF de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , después de 120 min de irradiación, la eliminación más eficiente del carbono orgánico (78 y 85%) se obtenía cuando la carga de  $TiO_2$  aumentaba de  $0.4$  a  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ , concluyendo que la desaparición del DCF, así como la rapidez de su mineralización dependía de la concentración inicial del compuesto, de la carga de fotocatalizador y del tiempo de irradiación.

Tabla 4. Aplicación de la fotocatalisis heterogénea en la degradación de diclofenaco.

Analito	Fotocatalizador (FTC)	Fuente de radiación	Eficiencia de degradación	[C <sub>i</sub> ] analito y [C <sub>i</sub> ] de FTC	Referencias
Diclofenaco	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Lámpara UV	0.351 mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	DCF [C <sub>i</sub> ] = 250 mg L <sup>-1</sup> FTC [C <sub>i</sub> ] = 50–500 mg L <sup>-1</sup>	Das y col. [126]
Mezcla de diclofenaco y naproxeno	Aeroxide P25	Lámpara UV	0.25 mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ± 0.05	DCF+Naproxeno [C <sub>i</sub> ] = 30 mg L <sup>-1</sup> FTC [C <sub>i</sub> ]: 0.01-2 g L <sup>-1</sup>	Kanakaraju y col. [36]
Diclofenaco	TiO <sub>2</sub>	Lámpara UV	82.5% en 300 min	DCF [C <sub>i</sub> ] = 250 mg L <sup>-1</sup> FTC [C <sub>i</sub> ] = 0.3 g L <sup>-1</sup>	Mozia y col. [127]
Diclofenaco	Degussa P25	Lámpara UV	60-68% en 60 min	DCF [C <sub>i</sub> ] = 30-80 mg L <sup>-1</sup> FTC [C <sub>i</sub> ] = 0.5–2.5 g L <sup>-1</sup>	Aguinaco y col. [128]
Diclofenaco	MWCNT–TiO <sub>2</sub>	Lámpara UV y UV–Vis	UV = 0.75 mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ± 0.01 UV–Vis = 0.136 mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ± 0.006	DCF [C <sub>i</sub> ] = 8 mg L <sup>-1</sup> FTC [C <sub>i</sub> ] = 1 mg L <sup>-1</sup>	Martínez y col. [129]
Diclofenaco	Degussa P25 Hombicat UV100 Tronox AK-1 Tronox TRHP-2 Tronox TR Aldrich	Lámpara UV	Máxima eficiencia de 85% obtenida con Degussa P25 en 240 min	DCF [C <sub>i</sub> ] = 5-20 mg L <sup>-1</sup> FTC [C <sub>i</sub> ] = 50–1600 mg L <sup>-1</sup>	Achilleos y col. [130]
Diclofenaco	Degussa P25	Luz solar	100% en 200 min	DCF [C <sub>i</sub> ] = 50 mg L <sup>-1</sup> FTC [C <sub>i</sub> ] = 0.2 g L <sup>-1</sup>	Pérez-Estrada y col. [42]

En otra investigación realizada por Achilleos y *col.* [130] se estudió el efecto de factores tales como el tipo de catalizador (diferentes marcas comerciales de TiO<sub>2</sub>), la carga de catalizador (50-1600 mg L<sup>-1</sup>) y la concentración inicial de DCF (5-20 mg L<sup>-1</sup>) sobre la degradación de diclofenaco en medio acuoso. Los resultados indicaron que el factor más determinante para lograr la completa mineralización del diclofenaco fue el tipo de catalizador. Los catalizadores Degussa P25 y Hombicat UV100 fueron más eficaces que otros catalizadores comerciales de TiO<sub>2</sub>, ya que con ambos se alcanzó el 85% de mineralización después de 240 min de reacción comparado con el 82%, 66%, 62% y 56% obtenidos con TronoxAK, Aldrich, TronoxTRHP y TronoxTR, respectivamente. Los autores atribuyeron las diferencias observadas a las distintas propiedades estructurales de cada catalizador y a su influencia en la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Concluyeron además que la mayor actividad del catalizador Degussa P25 respecto a Hombicat UV100 fue debida a que el primero tiene una mayor área superficial lo que aumenta la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie del catalizador.

Por su parte Aguinaco y *col.* [128] demostraron que si bien el pH inicial de la solución y la concentración inicial del fármaco son factores que afectan de manera importante a la eficacia de la FH, el valor de estas variables para alcanzar la máxima eficiencia fotocatalítica depende de las propiedades fisicoquímicas del fotocatalizador y de la cantidad de TiO<sub>2</sub> en el sistema de reacción. Dada la influencia del fotocatalizador en la eficiencia de la FH, en las siguientes secciones (II.3, II.4 y II.5) se amplía la información sobre algunos tipos

de catalizador usados en la FH, centrándonos, principalmente, en modificaciones realizadas al  $\text{TiO}_2$  que conducen a sistemas similares a los utilizados en este trabajo.

### **II.3 Modificación de $\text{TiO}_2$ con C y N.**

El fotocatalizador más usado en estudios fotocatalíticos es el  $\text{TiO}_2$ , que es también uno de los más utilizados como referencia cuando se plantea el uso de materiales nuevos con propiedades fotocatalíticas [131]. Sin embargo, este semiconductor tiene la desventaja de ser poco eficiente como fotocatalizador cuando se usa luz solar como fuente de irradiación, debido a que tiene un ancho de banda prohibida de 3.2 eV que sólo puede ser superado con radiación ultravioleta (UV) [132–134]. Dado que la luz UV sólo representa del 3 al 4% de la energía solar incidente, su aplicación en tratamientos fotocatalíticos que hacen uso de este tipo de radiación es limitada [135–137]. Por este motivo resulta importante poder modificar la configuración electrónica del  $\text{TiO}_2$  para desplazar su borde de absorción hacia la región visible.

Son numerosas las investigaciones realizadas para disminuir el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) del  $\text{TiO}_2$ . Una de las propuestas es el dopaje del semiconductor con impurezas metálicas (Cr, V, Fe, Mn, Ni, etc.) y no metálicas (carbono, nitrógeno, flúor y azufre) que introducen niveles energéticos permitidos entre las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) del  $\text{TiO}_2$ , que reducen la  $E_g$ , facilitando así la promoción de electrones de la BV a la BC cuando el material es irradiado con luz visible.

En el caso de usar átomos metálicos como dopantes, una de las ventajas adicionales es que dependiendo de la naturaleza de los mismos, estos pueden actuar como trampas electrónicas retardadoras de la recombinación electrón-hueco [138,139]. No obstante, en algunos casos los iones metálicos también actúan como centros de recombinación de los portadores de carga previamente fotogenerados. Choi y *col.* [140] llevaron a cabo una investigación sistemática para estudiar la influencia de 21 iones metálicos en la fotorespuesta del TiO<sub>2</sub> al ser utilizados como agentes dopantes. Los resultados revelaron que de los 21 iones metálicos estudiados sólo Fe, Mo, Ru, Os, Re, V y Rh lograban incrementar la fotorespuesta del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, los demás iones dopantes, como Co y Al por mencionar algunos, se comportaban como centros de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Otros estudios realizados sobre el efecto del dopaje con átomos metálicos sobre la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> han confirmado que el aumento o disminución en la eficiencia fotocatalítica de este catalizador depende en gran medida del tipo y la concentración del ion metálico así como de su interacción con la red cristalina del soporte [141–144].

Por su parte, Asahi y *col.* [71] publicaron que el uso de no metales (N, C, F, S y P) como agentes dopantes desplaza el borde de absorción del TiO<sub>2</sub> hacia la región visible. Sin embargo, a diferencia de los átomos metálicos, el uso de dopantes no metálicos no favorece la recombinación de pares electrón-hueco [72–75,84,145–149]. Uno de los sistemas más prometedores es el N-TiO<sub>2</sub>, que ha mostrado una significativa actividad fotocatalítica en reacciones irradiadas con luz visible. Asahi y *col.* [71] calcularon teóricamente el efecto sobre la estructura de bandas de la introducción de diferentes aniones dopantes en TiO<sub>2</sub>, llegando

a la conclusión que la mayor sensibilidad a la luz visible del sistema N-TiO<sub>2</sub> es debida a la similitud entre el radio iónico del nitrógeno y el radio iónico del oxígeno lo que facilita la sustitución parcial de átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno. El solapamiento de los orbitales 2p del nitrógeno y 2p del oxígeno crea estados localizados encima de la banda de valencia (BV) disminuyendo la banda prohibida del TiO<sub>2</sub> (Figura 3). Así, cuando el TiO<sub>2</sub> dopado con N se expone a la luz visible, los electrones son fácilmente promovidos desde estos estados localizados a la banda de conducción [149–151].

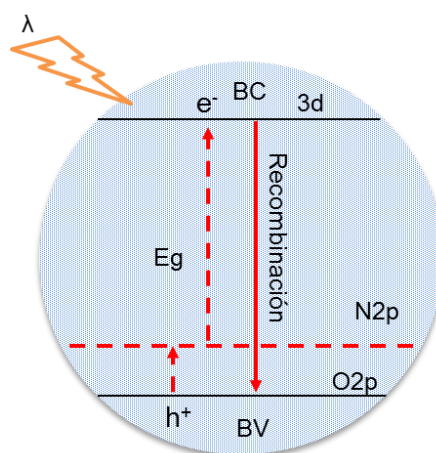


Figura 3. Separación de cargas para una partícula de N-TiO<sub>2</sub> cuando es irradiado con luz visible. Recuperado de [152]

También el uso de C como agente dopante en óxidos semiconductores ha despertado gran interés [151,153,154]. Uno de los sistemas más estudiados es el TiO<sub>2</sub>-C en el que, según la bibliografía, el carbono se incorpora a la estructura del TiO<sub>2</sub> creando vacantes de oxígeno que dan lugar a un desplazamiento de la banda de absorción hacia valores más bajos de energía, mejorando así la actividad fotocatalítica en este intervalo del espectro de absorción [151,155]. Aunado a lo anterior, también se ha publicado que la presencia del C aumenta la estabilidad térmica de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> [156].

Chen y Burda [157] ratificaron que ambos elementos, C y N, al ser incorporados en el  $\text{TiO}_2$  provocan un desplazamiento del borde de absorción de 415 a 550 nm, en el caso del nitrógeno, y de 390 a 490 nm, en el caso del C, comparado con el valor correspondiente al  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 ( $\text{TiO}_2$  comercial) que es de alrededor de 390 nm. Los autores indicaron que este desplazamiento es debido al aumento de la densidad de electrones en los estados localizados por encima de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ . En la Tabla 5 se resumen los datos más relevantes de algunos de los trabajos publicados sobre la aplicación de catalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con N o C en la degradación fotocatalítica de contaminantes en medio acuoso.

Tabla 5. Estudios de la aplicación de los sistemas TiO<sub>2</sub>-N y TiO<sub>2</sub>-C en la degradación fotocatalítica (FTC) de contaminantes orgánicos.

Dopante	Método de preparación	Contaminante orgánico	Concentración inicial de contaminante	Fuente de luz	Eficiencia FTC: Constante cinética (k) o % Contaminante transformado	Referencia
N	Impregnación incipiente	Ácido húmico	9 x 10 <sup>-5</sup> M	Luz solar simulada	TiO <sub>2</sub> : 8.33 x 10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> -N: 2.26 x 10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>	Birben y col. [158]
	Sol-gel	Azul de metileno	1 x 10 <sup>-5</sup> M	Luz solar simulada	TiO <sub>2</sub> : 3 x 10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> -N: 9 x 10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>	Nolan y col. [159]
	Reacción de intercambio iónico	Propileno	2 x 10 <sup>-3</sup> M	Luz visible	TiO <sub>2</sub> P25: 15.3% TiO <sub>2</sub> -N: 35%	Wang y col. [160]
	Impregnación incipiente	4-nitrophenol	1 x 10 <sup>-2</sup> M	Luz solar simulada	TiO <sub>2</sub> P25: 9 x 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> -N: 15 x 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	Yalçin y col. [161]
C	Hidrotermal	Rodamina B	4 x 10 <sup>-5</sup> M	Luz UV-Vis	TiO <sub>2</sub> P25: 10 x 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> -C: 1 x 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	Liu y col. [162]
	Sol-gel	Etileno	----	Luz solar simulada	TiO <sub>2</sub> P25: 3.1 x 10 <sup>4</sup> min <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> -C: 6.6 x 10 <sup>4</sup> min <sup>-1</sup>	Lin y col. [163]
	Microondas	Azul de metileno	1 x 10 <sup>-5</sup> M	Luz visible	TiO <sub>2</sub> : 4 x 10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> -C: 9 x 10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>	Etacheri y col. [164]
	Hidrotermal	Azul de metileno	1 x 10 <sup>-5</sup> M	Luz solar simulada	TiO <sub>2</sub> : 5% TiO <sub>2</sub> -C: 75%	Zou y col. [165]
	Impregnación incipiente	4-nitrophenol	1.0 x 10 <sup>-2</sup> M	Luz solar simulada	TiO <sub>2</sub> P25: 9 x 10 <sup>-3</sup> TiO <sub>2</sub> -N: 16 x 10 <sup>-3</sup>	Yalçin y col. [161]



#### II.4 Modificación de TiO<sub>2</sub> con otros óxidos.

Otra línea de investigación que ha intentado con éxito encontrar soluciones a los problemas inherentes al TiO<sub>2</sub> es la combinación de éste con otros óxidos. Así, se ha demostrado que el material resultante de la combinación del TiO<sub>2</sub> con otro semiconductor muestra mejor actividad fotocatalítica, incluso que sus constituyentes por separado, debido a la mejor separación de cargas que se logra en el material mixto [166]. Cuando el óxido mixto es activado con una fuente de luz, los electrones de la BC del TiO<sub>2</sub> son promovidos a la banda de conducción del otro óxido, lo que disminuye la frecuencia de recombinación de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> fotogenerados. Sin embargo, se ha publicado que para garantizar lo anterior el óxido añadido al TiO<sub>2</sub> debe ser resistente a la fotocorrosión, fotoactivo, con una E<sub>g</sub> inferior a la del TiO<sub>2</sub>, y capaz de transferir rápida y eficientemente los electrones fotogenerados [75,167–171].

Uno de los óxidos que más ha sido utilizado para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> es el WO<sub>3</sub>, que puede funcionar como una especie aceptora de electrones a través de la heterounión de tipo anisotipo con el TiO<sub>2</sub> [171–177]. La efectividad del fotocatalizador WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> fue corroborada en un estudio en el que se combinó WO<sub>3</sub> con diferentes soportes. Se observó que aunque los sistemas WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> resultaron ser más activos que sus constituyentes por separado (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>), estos óxidos mixtos mostraron menor actividad que el WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> en la degradación de clorofluorocarbono (CFC-12) cuando se usó luz visible artificial como fuente de activación durante 120 horas [178]. En ese trabajo se concluyó que la incorporación del WO<sub>3</sub> sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> tiene como principal ventaja

una efectiva separación de las cargas fotogeneradas [179,180]. Además, la monocapa de  $WO_3$  que se forma en la superficie del  $TiO_2$  incrementa significativamente la acidez del  $TiO_2$  lo que permite una mayor adsorción de grupos hidroxilo y compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en el medio acuoso.

Kwon y *col.* [181] estudiaron el papel que juega la acidez superficial del catalizador en la degradación de los compuestos orgánicos. Para ello midieron la acidez superficial en función de la concentración de  $WO_3$  observando que la acidez aumentaba con la concentración del óxido hasta llegar a un valor del 3%. Un aumento ulterior de la concentración no afectaba a la acidez, lo que los llevó a concluir que es ésta la concentración mínima necesaria para cubrir la superficie del  $TiO_2$ . El aumento de acidez superficial provocado por la presencia del  $WO_3$ , unido a la capacidad de este óxido de funcionar como trampa de electrones, explicarían, según estos autores, el aumento de la eficiencia fotocatalítica del  $TiO_2$  cuando se combina con  $WO_3$ . Los resultados anteriores fueron confirmados por Li y *col.* [179] que corroboraron que el contenido óptimo de  $WO_3$  en la superficie del  $TiO_2$  es del 3%. Haciendo uso del sistema mixto lograron un porcentaje de degradación del 83.5% en la degradación fotocatalítica de azul de metileno, comparado con el 41.2% obtenido en el caso de utilizar  $TiO_2$  puro.

Por su parte Ramos-Delgado y *col.* [182] hicieron uso del método sol-gel para preparar  $TiO_2$  con un contenido variable de  $WO_3$  de entre el 2 y el 5%. El efecto de la cantidad de  $WO_3$  combinado con el  $TiO_2$  fue evaluado en la degradación del insecticida organofosforado Malation, concluyendo que la

incorporación de un exceso (5%) de  $\text{WO}_3$  inhibía la eficiencia de la separación de los pares electrón-hueco. Sin embargo, cuando el contenido de  $\text{WO}_3$  era del 2%, la formación de pequeños agregados de  $\text{WO}_3$  sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  reducía la recombinación de los pares electrón-hueco. En consecuencia, el porcentaje de TOC transformado a  $\text{CO}_2$  aumentó cuando se usó como catalizador el 2% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (76%) con respecto al 5% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (28%) y al  $\text{TiO}_2$  puro (47 %).

En cuanto al uso de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  como fotocatalizador en la degradación de fármacos, sólo Ismail y *col.* [176] han utilizado este material para degradar este tipo de compuestos. Los resultados de la degradación de ácido salicílico obtenidos por estos investigadores, después de 300 min de irradiación con luz UV, pusieron de manifiesto que el fotocatalizador  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  fue 1.5 veces más activo en la fotodegradación de este fármaco que el  $\text{TiO}_2$  puro. Otras publicaciones, como las resumidas en la Tabla 6, también han mostrado la eficiencia del sistema  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  para degradar otros contaminantes en medio acuoso por fotocatalisis heterogénea.

Tabla 6. Estudios de la aplicación del sistema  $WO_3/TiO_2$  en la degradación fotocatalítica (FTC) de contaminantes orgánicos.

Método de preparación	Contaminante orgánico	$[C]_i$ de contaminante	Fuente de luz	Eficiencia FTC: Constante cinética (k) o % Contaminante transformado	Referencia
Sol-gel	Malatión	12 mg L <sup>-1</sup>	Luz solar	TiO <sub>2</sub> = 47% 2%WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> = 76% en t = 300 min	Ramos-Delgado y col. [182]
Hidrotermal	Naranja de metilo (MO) 2,4-DCP	20 mg L <sup>-1</sup>	Lamp. halógeno $\lambda > 400$ nm	MO 95% 2,4-DCP 85% en t = 300 min	Leghari y col. [173]
Sol-gel y tratamiento térmico a vacío	Naranja ácido 7 (AO7) Naranja de metilo (MO)	25 mg L <sup>-1</sup>	Lamp. halógeno $\lambda > 420$ nm	AO7 100% a pH=3 MO 100% a pH=4 en t = 300 min	Sajjad y col. [180]
Impregnación	Azul de metileno (MO)	10 a 60 mg L <sup>-1</sup>	Lamp. halógeno 250 W luz visible	TiO <sub>2</sub> = $1 \times 10^{-3}$ min <sup>-1</sup> WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> = $33 \times 10^{-3}$ min <sup>-1</sup> en t = 180 min	Saepurahman y col. [174]
Sol-gel y tratamiento térmico a vacío	Naranja de metilo	40 mg L <sup>-1</sup>	Lamp. halógeno $\lambda > 420$ nm	Muestras calcinadas 25%. Muestras tratadas a vacío 83%	Sajjad y col. [171]
Spray en llama oxígeno-acetileno	Azul de metileno	-----	Lamp. UVA $\lambda = 355-360$ nm	t = 10 min: TiO <sub>2</sub> ≈ 60%; WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ≈ 92% t = 30 min ambos 100%	Akurati y col. [183]
Deposición por láser pulsado	Azul de metileno	-----	Lamp. fluorescente $\lambda > 400$ nm	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ≈ 15 %	Shinguu y col. [184]
Sol-gel	Azul de metileno	12.5 mg L <sup>-1</sup>	Lamp. Na de alta presión $\lambda = 400-800$ nm	TiO <sub>2</sub> ≈ 1.2 % WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ≈ 83% en t = 200 min	Li y col. [179]
Impregnación	Azul de metileno	-----	Lamp. Xe $\lambda > 400$ nm	TiO <sub>2</sub> ≈ 18.2 % WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ≈ 27 %	Kwon y col. [181]

## II.5 Modificación de óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub> con no metales.

De acuerdo con lo comentado en las secciones II.3 y II.4, se ha estudiado también la síntesis de óxidos mixtos dopados con no metales. El objetivo de dichos estudios es aunar las ventajas que confieren al TiO<sub>2</sub> la incorporación de átomos no metálicos, por un lado, y la combinación con otros óxidos, por otro, a fin de compensar las desventajas que tiene el uso de los componentes individuales por separado, mejorar la fotorespuesta a la luz visible, e inducir la eficiente separación de cargas (Tabla 7).

Yeh y *col.* [77] utilizaron el método de síntesis de oxidación por micro arco para incorporar átomos de flúor en la matriz del WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. La introducción de iones flúor en la matriz del TiO<sub>2</sub> resultó en una disminución del ancho de banda prohibida, facilitando la transferencia de carga de la BV a la BC y, en consecuencia, la reducción de Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup>, tras su irradiación con luz visible. Los autores argumentan además que los huecos en la banda de valencia del WO<sub>3</sub> pueden permanecer allí o ser transferidos a la banda de valencia del TiO<sub>2</sub>, huecos que pueden ser atrapados por los OH<sup>-</sup> o el H<sub>2</sub>O adsorbidos sobre la superficie del material para producir radicales hidroxilos HO<sup>•</sup>, comenzando así el proceso de degradación del contaminante. Simultáneamente, el oxígeno molecular del medio actúa como secuestrante de los aceptores de electrones para producir O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>•</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estos intermediarios pueden reaccionar entre si para producir más radicales hidroxilo HO<sup>•</sup> necesarios para la degradación de los compuestos orgánicos recalcitrantes.

Por su parte Li y *col.* [185] realizaron un estudio comparativo de tres óxidos mixtos  $MO_x/ZnO$  ( $M=W, V, Fe$ ) dopados con nitrógeno y preparados por spray pirolisis. Investigaron el efecto de la combinación con diversos óxidos, así como de la incorporación de nitrógeno en la actividad fotocatalítica del ZnO al ser irradiado con luz visible. Los resultados mostraron que la degradación fotocatalítica de acetileno mejoró en gran medida por la introducción de nitrógeno en el ZnO. Dicha actividad se vio ulteriormente mejorada al combinar el sistema ZnO-N con los óxidos  $Fe_2O_3$ ,  $WO_3$  o  $V_2O_5$ , lográndose la mayor actividad en el caso del sistema  $WO_3/ZnO-N$ . Según lo publicado por estos autores, el mejor comportamiento del sistema  $WO_3/ZnO-N$  sería debido a que la combinación del ZnO con el  $WO_3$  aumenta el tiempo de separación de los electrones y los huecos fotogenerados y disminuye la pérdida de átomos de nitrógeno durante el tratamiento térmico, con relación a la concentración inicial agregada durante la síntesis. Al parecer, a mayor cantidad de nitrógeno sustitucional, mayor disminución de la  $E_g$  lo que aumentaría la absorción de fotones de luz visible y explicaría la mayor actividad del sistema  $WO_3/ZnO-N$ .

Wang y *col.* [186] prepararon un óxido mixto  $ZrO_2/TiO_2-N$  usando el método sol-gel. Observaron que la adición de  $ZrO_2$  frena el crecimiento de las partículas de  $TiO_2$  permitiendo incorporar una mayor cantidad de nitrógeno que en el caso del óxido puro. De lo anterior se puede concluir que, si bien es inevitable la pérdida de nitrógeno u otro no metal dopante durante la etapa de preparación y posterior cristalización del material, su combinación con algunos óxidos dificulta la salida del dopante no metálico de la estructura del óxido principal. Sin embargo, niveles de concentración altos del óxido añadido, podrían

provocar que este actúe como un centro de recombinación [174,180,182]. Por lo tanto, para evitar lo anterior, basado en reportes previos de nuestro grupo de investigación [182] y de acuerdo con la revisión del estado del arte descrito de la sección II.3 a II.5, se determinó que el contenido óptimo de  $WO_3$  a incorporar en la superficie del catalizador de dióxido de titanio es 2%p. A pesar del efecto del  $WO_3$  que imposibilita salida del dopante no metálico de la estructura del óxido principal, es imposible evitar una gran pérdida de estas impurezas durante la síntesis y el tratamiento térmico. Consecuentemente los niveles de concentraciones teóricas (2% 14% y 24%) fueron elegidos de acuerdo a la literatura [158,162,187,188].

Además, el método de preparación, la ruta de síntesis y las propiedades químicas de los precursores son parámetros críticos que influyen en las propiedades estructurales, electrónicas y, en consecuencia, en la actividad fotocatalítica de un fotocatalizador [189]. De acuerdo con la revisión del estado del arte, no se han encontrado antecedentes de la síntesis de  $WO_3/TiO_2-C$ . En relación al otro sistema estudiado en el presente trabajo, el óxido mixto  $WO_3/TiO_2-N$ , aunque ya ha sido sintetizado previamente, en este trabajo se han utilizado precursores y una ruta de síntesis sol-gel diferentes a los publicados (Tabla 7). Además, no se tiene constancia de que la eficiencia del  $WO_3/TiO_2-N$  en la degradación fotocatalítica del diclofenaco haya sido estudiada hasta el momento.

Tabla 7. Estudios del uso de óxidos mixtos modificados con nitrógeno en la degradación fotocatalítica (FTC) de contaminantes orgánicos.

Material	Método de síntesis	Precusores de síntesis	Contaminante orgánico	[C] <sub>i</sub> de contaminante	Fuente de luz	Eficiencia FTC: Constante cinética (k) o % Contaminante transformado	Referencia
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N	Sol-Gel	W: Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O N: Urea Ti: Tetraetil ortotitanato Solvente: Etanol	2,4,6-trinitrotolueno	48 mg L <sup>-1</sup>	Luz visible	3x10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	Daous y col. [188]
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N	Sol-Gel	W: Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O N: Urea Ti: Isopropóxido de titanio Solvente: Etanol	Rodamina B	25 µM	Luz visible	1.40 ×10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>	Thind y col. [78]
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N	Micro-emulsión	W:(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> W <sub>12</sub> O <sub>39</sub> H <sub>2</sub> O N: Urea Ti: Tetraetil ortotitanato Solvente: <i>n</i> -Heptano	Tolueno	700 mg L <sup>-1</sup>	Luz visible	3x10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>	Kubacka y col. [190]
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N	Aleado mecánico	W: Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> N: NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> Ti: Tetraisopropóxido de titanio Solvente: Metanol	Azul de metileno	40 mg L <sup>-1</sup>	Luz visible	97.39% en 240 min	Shen y col. [189]
ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -N	Sol-Gel	Zr: Propóxido de zirconio(IV) Ti: Isopropóxido de titanio N: Solución de amoníaco	Etileno	227 mg L <sup>-1</sup> (Flujo: 20 ml min <sup>-1</sup> )	Luz visible	32% en 250 min	Wang y col. [186]
WO <sub>3</sub> /ZnO <sub>2</sub> -N	Spray pirolisis	N, W:(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> Zn: ZnNO <sub>3</sub>	Acetaldehído	790 mg L <sup>-1</sup>	Luz visible	6% en 350 min	Li y col. [185]



## CAPÍTULO III

### HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

#### III.1 Hipótesis.

El dopaje del  $WO_3/TiO_2$  con C o N aumenta la eficiencia del óxido mixto en la degradación fotocatalítica del diclofenaco con luz solar.

#### III.2 Objetivo general.

Evaluar la eficiencia fotocatalítica en la degradación de diclofenaco en disolución acuosa y bajo radiación solar, de catalizadores  $WO_3/TiO_2-A$  ( $A = N, C$ ) sintetizados por el método sol-gel.

##### III.2.1 Objetivos específicos.

- Obtener por el método sol-gel catalizadores  $WO_3/TiO_2-A$  ( $A=N, C$ ) con 2%p de  $WO_3$  y concentraciones de 2, 14, y 26%p teórico de carbono o nitrógeno.
- Determinar el efecto del dopaje con C o N sobre las propiedades fisicoquímicas del  $WO_3/TiO_2$ .
- Estudiar la degradación por fotocatálisis heterogénea de una disolución de diclofenaco usando los catalizadores sintetizados.
- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los semiconductores sintetizados con su actividad fotocatalítica haciendo uso de luz solar como fuente de radiación.

- Determinar las mejores condiciones experimentales para lograr la mayor eficiencia del sistema de reacción fotocatalítico.
- Establecer el mecanismo de transformación del diclofenaco.
- Valorar la aplicabilidad del mejor tratamiento fotocatalítico a escala semipiloto.

## CAPÍTULO IV

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### IV.1 Síntesis de los catalizadores.

En todas las síntesis se utilizaron productos químicos con pureza de grado reactivo sin purificación adicional. El agua para preparar las soluciones fue bidestilada y desionizada (18 MΩ).

Tabla 8. Reactivos usados en la síntesis de los materiales

REACTIVO	MARCA/PUREZA
Tetrabutyl ortotitanato (TBT) ( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ )	Sigma-Aldrich/Reactivo
<i>p</i> -Tungstato de amonio (ApT) [ $(NH_4)_{10} H_2W_{12}O_{42} 4H_2O$ ]	Sigma-Aldrich/Reactivo
2-Butanol ( $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ )	Sigma-Aldrich/HPLC
Agua bidestilada y desionizada	/18 MΩ
Dextrosa monohidratada ( $C_6H_{12}O_6 H_2O$ )	Fisher Scientific
Nitrato de amonio ( $NH_4NO_3$ )	Sigma-Aldrich
Ácido acético glacial ( $CH_3-COOH$ )	JT Backer/HPLC

Se sintetizaron por el método sol-gel fotocatalizadores de  $WO_3/TiO_2-N$  (TWN) o  $WO_3/TiO_2-C$  (TWC) con una concentración del 2%p de  $WO_3$  y 2, 14 o 26%p de N o C (Figura 4). Para obtener 5 g de TWN o TWC, se preparó una mezcla de TBT (14.3 mL) y 2-butanol (56 mL). Después de agitar vigorosamente durante 30 minutos, se añadió a la mezcla ácido acético glacial hasta alcanzar

un pH de 3, dejando la disolución acidificada en agitación constante durante otros 30 min, transcurridos los cuales, se añadió gota a gota una disolución de 2-butanol (31 mL) y agua (0.5 mL), manteniendo la agitación constante de la mezcla prehidrolizada durante 30 min más.

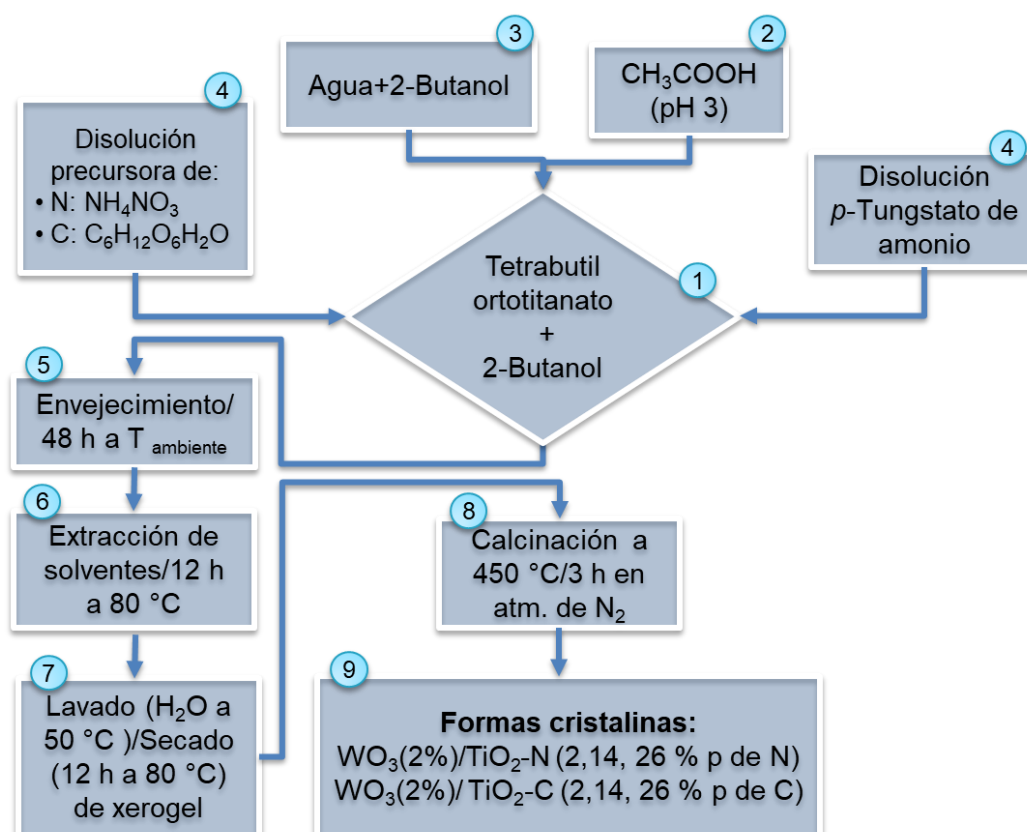


Figura 4. Diagrama de flujo de la obtención de los materiales estudiados mediante síntesis por el método sol-gel.

Finalmente, se adicionó gota a gota a la mezcla anterior una disolución acuosa que contenía 6.5 mL de agua con 90 mg de ApT y 0.29, 2.0 o 3.7 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para obtener TWN2, TWN14 y TWN26. Para la obtención de los catalizadores TWC2, TWC14 o TWC26 se siguió el mismo procedimiento añadiendo a la disolución de ApT (90 mg) en agua (6.5 mL), 0.27, 1.92 o 3.57 g de dextrosa monohidratada, respectivamente. Los geles así formados se dejaron envejecer durante 48 h. Transcurrido este tiempo se realizó la extracción de los

solventes usados durante la síntesis, colocando el gel en un baño maría durante 12 h a 80 °C. Los xerogeles así obtenidos se lavaron con agua caliente a 50 °C y se dejaron secar en una estufa a 80 °C durante 12 h. Finalmente, los xerogeles resultantes se trataron térmicamente en un horno a 450 °C durante 3 h en atmósfera de nitrógeno (velocidad de calentamiento: 2 °C min<sup>-1</sup>). Para la síntesis de los materiales de referencia TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> se siguió un procedimiento similar. En el caso del TiO<sub>2</sub>, la hidrólisis se realizó con agua que no contenía precursores ni de W ni de N o C, mientras que en el caso del óxido mixto (WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>), la disolución añadida para producir la hidrólisis sólo contenía 90 mg de ApT. En la Tabla 9 se recoge la composición y nomenclatura de las distintas muestras preparadas.

Tabla 9. Catalizadores sintetizados y nomenclatura de los mismos.

No.	Clave	Fórmula empírica	Contenido teórico (%p)			Color	
			WO <sub>3</sub>	N	C	Xerogel	Calcinado
1	T	TiO <sub>2</sub>	0	0	0	Blanco	Blanco
2	TW	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	2	0	0	Blanco	Blanco
3	TWN2	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N	2	2	0	Blanco	Amarillo
4	TWN14	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N	2	14	0	Blanco	Amarillo
5	TWN26	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -N	2	26	0	Blanco	Amarillo
6	TWC2	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -C	2	0	2	Marrón rojizo*	Gris
7	TWC14	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -C	2	0	14	Marrón rojizo**	Gris oscuro
8	TWC26	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -C	2	0	26	Marrón rojizo***	Negro

\*Tonalidad baja, \*\*Tonalidad media, \*\*\*Tonalidad alta.

## **IV.2. Caracterización de los catalizadores.**

### **IV.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).**

El análisis cristalográfico de las fases presentes en los materiales sintetizados se realizó mediante DRX para lo que se hizo uso de un difractómetro BRUKER AVANCED con fuente de radiación de cobre (Cu K<sub>α</sub>, λ=1.5418 Å). Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ de 20 a 90°, con tiempo y tamaño de paso de 3.5 s y 0.02°, respectivamente. El tamaño cristalino se calculó mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 4.1) que se muestra a continuación:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

donde  $D$  es el tamaño del cristal,  $K$  es la constante de Scherrer que tiene un valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada,  $B$  es la anchura a la altura media del pico de difracción principal (101) de la fase anatasa y  $\theta$  es el ángulo de Bragg correspondiente al mismo pico.

### **IV.2.2 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRUV-Vis).**

La espectroscopía UV-vis es una técnica que permite obtener información acerca de la estructura electrónica de los materiales y de sus propiedades ópticas. Al exponer un sólido semiconductor a una radiación de longitud de onda adecuada se pueden producir transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción que dan lugar a una banda de absorción en el correspondiente espectro UV-Vis. El borde de absorción correspondiente, producto de la transición fundamental entre las bandas del semiconductor, permite calcular la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de estos materiales.

Los espectros UV-Vis que se presentan en este trabajo se obtuvieron con un espectrómetro Thermo-Fisher Scientific Evolution 300, equipado con un accesorio de reflectancia difusa (esfera de integración). Los espectros se registraron en el intervalo de 200 a 700 nm usando un tiempo de paso de 1 nm y BaSO<sub>4</sub> como referencia.

A partir de los espectros obtenidos, los valores de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se calcularon usando la teoría de Kubelka-Munk (Ecuación 4.2), donde R es la reflectancia difusa en unidades de % [191].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.2)$$

#### **IV.2.3 Análisis textural por fisisorción de nitrógeno.**

La fisisorción y, más concretamente, la adsorción física de N<sub>2</sub>, es una de las técnicas más usadas para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro en materiales porosos. La adsorción física reúne una serie de características que la hacen especialmente adecuada para la caracterización textural: i) implica solamente fuerzas dispersivas, por lo que los calores de adsorción son bajos, del orden del calor latente de vaporización o sublimación del adsorbato, ii) se trata de un fenómeno reversible, pudiéndose estudiar tanto el fenómeno de adsorción como el de desorción, y iii) es además inespecífica, produciéndose en todas las posiciones superficiales; y puede progresar más allá de la monocapa, produciéndose así la adsorción en multicapas.

La representación gráfica de la cantidad de gas adsorbida,  $x$ , en función de la presión relativa,  $P/P_0$ , a temperatura constante se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción-desorción contienen información tanto sobre la superficie específica como sobre la porosidad. La determinación de estos parámetros requiere la interpretación de la isoterma mediante el uso de un modelo más o menos simplificado. Entre ellos el más utilizado para la determinación de superficies específicas es el derivado de la teoría de BET (Brunauer, Emmett y Teller), mientras que uno de los más usados para la determinación del diámetro medio de poros es el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) que son los que se han utilizado en el presente trabajo.

La determinación experimental de las isotermas de adsorción que se presentan en esta Memoria se realizó con un instrumento automático Quantachrome Autosorb-1. Como tratamiento previo a la obtención de las isotermas, las muestras fueron desgasificadas a 350 °C durante 6 h. El adsorbato usado ( $N_2$ ) se mantuvo por debajo de su punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones relativas ( $P/P_0$ ) inferiores a una atmósfera (0.05 a 1.00 atm.).

#### **IV.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (SEM-EDX).**

Para la caracterización morfológica de las muestras preparadas se hizo uso de la microscopía electrónica en su modalidad de barrido (SEM). Esta técnica se basa en el envío de un haz de electrones sobre la muestra y en el registro, haciendo uso de un detector adecuado, del resultado de la interacción de dichos electrones con la superficie del material estudiado. En el momento en que el haz



de electrones choca con la muestra tiene lugar varios fenómenos. Parte de los electrones (dependiendo del espesor y composición de la muestra) son transmitidos o dispersados elásticamente (difractados). La otra parte de los electrones produce interacciones inelásticas con los átomos de la muestra. Si la energía de estos electrones es suficiente para superar la función de trabajo del sólido, se emiten electrones secundarios, y también radiación X. El número de electrones secundarios que salen de la muestra depende del ángulo de incidencia del haz y de la topografía de la superficie del material. Por lo tanto, si se recogen estos electrones secundarios es posible obtener una imagen de la superficie con gran profundidad de campo. Además, también es posible obtener información sobre la composición química de la muestra mediante el análisis de la energía de los rayos X producidos (EDX) [192–194].

El microscopio electrónico de barrido utilizado para obtener las micrografías electrónicas que se presentan en esta Memoria fue un SEM-EDX Nanosem 200 EIF. Para el análisis de la composición se hizo uso de un detector de rayos X EDS acoplado al microscopio.

#### **IV.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).**

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) se basa en los mismos principios que el microscopio óptico, pero utiliza un haz de electrones para visualizar los objetos. Lo que se puede ver con un microscopio óptico está limitado por la longitud de onda de la luz. El TEM utiliza electrones cuya longitud de onda es muy inferior a la de la luz visible lo que permite mejorar la resolución en varios órdenes de magnitud [195].

En el TEM, un cañón de electrones produce un haz monocromático de electrones acelerados que es focalizado por lentes electromagnéticas condensadoras hacia la muestra. Al incidir sobre la muestra parte de los electrones son transmitidos. Esta porción transmitida es focalizada por un lente objetivo en el plano de la imagen y ampliada por una serie de lentes intermedias. La imagen final que ve el usuario se proyecta sobre una pantalla fosforescente, la cual emite una característica luz verdosa de intensidad proporcional a la intensidad del haz de electrones que recibe, permitiendo ver la imagen del material en estudio [195,196].

Las micrografías mostradas es esta Memoria fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H-600 operado a 300 kV. Previo a su análisis, las muestras fueron dispersadas en metanol mediante ultrasonido; una gota de la suspensión resultante fue depositada en una rejilla de cobre recubierta de carbono y finalmente dejada secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

#### **IV.2.6 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR/ATR).**

El espectro infrarrojo (IR) es consecuencia de las transiciones entre los niveles discretos de energía vibracional y rotacional de las moléculas. Las frecuencias de los diferentes tipos de vibraciones dependen de la constante de fuerza de los enlaces entre los átomos que forman la molécula y de sus masas. Ciertos grupos estructurales de átomos dan lugar a bandas vibracionales en la misma región del espectro (frecuencias de grupo características), independientemente de donde esté situado el grupo. En estos casos se puede

asumir que una vibración particular está localizada en este grupo estructural (aunque en un modo normal de vibración cada átomo sufre un desplazamiento periódico, en fase y con la misma frecuencia) y utilizar las frecuencias de grupo para la identificación de los mismos.

La técnica de transformada de Fourier permite mediante una operación matemática, convertir un espectro en dominio del tiempo a un espectro en dominio de frecuencia para la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas. La obtención de espectros IR se puede llevar a cabo a través de las siguientes modalidades de medida: Transmisión, Reflexión y Modo ATR. El modo ATR (Attenuated Total Reflection), es una técnica usada para analizar las muestras sólidas del presente trabajo, es un modo de medida en el que el haz IR se proyecta en un cristal de alto índice de refracción. El haz se refleja en la cara interna del cristal y crea una onda evanescente que penetra en la muestra. Para ello, ésta debe estar en íntimo contacto con el cristal. Parte de la energía de la onda evanescente es absorbida y la radiación reflejada (con la información química de la muestra) es conducida al detector. Se trata de un método muy versátil que permite la medida de muestras líquidas y sólidas sin prácticamente preparación de las mismas [197]. Basándonos en lo anterior se utilizó la espectroscopia IR/ATR para la identificación de grupos funcionales en los materiales sintetizados. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier con ATR Perkin Elmer Paragon 1000PC. Los espectros se registraron en el intervalo de 4500 a 500  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IV.2.7 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS) fue usada para conocer el estado de oxidación y la coordinación de los elementos presentes en los materiales preparados. El espectro XPS se obtiene mediante la irradiación de la muestra a analizar con un haz de rayos X. Al incidir un fotón de energía  $h\nu$  sobre los átomos de la superficie de la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de enlace ( $E_B$ ) igual a:

$$E_B = h\nu - E_k - W \quad (4.3)$$

donde  $h\nu$  es la energía de los fotones de rayos X,  $E_k$  es la energía cinética del fotoelectrón emitido y  $W$  es la función de trabajo del espectrofotómetro.

La energía del fotón de rayos X debe ser mayor que  $E_k$ . Dado que en la naturaleza no existen dos elementos que tengan la misma energía de enlace, la energía cinética con que es liberado el electrón permite obtener información acerca de la composición química de la superficie de la muestra. Por otra parte, la energía de enlace, y, en consecuencia, la energía cinética se ve afectada por el entorno en el que se encuentra el elemento lo que permite usar las variaciones observadas en la energía de enlace para obtener información de dicho entorno [198,199].

Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrofotómetro XPS Thermo Scientific  $K\alpha$ , equipado con sistema de vacío, analizador de energía de electrones y fuente de radiación monocromática Al  $K\alpha$  ( $h\nu=1486.6$  eV). Previamente al

registro de los espectros, las muestras fueron bombardeadas con iones de argón durante 30 s para eliminar contaminantes atmosféricos retenidos en la superficie de las mismas.

#### **IV.2.8 Análisis químico elemental por combustión.**

Esta técnica se usó para la determinación del porcentaje total de nitrógeno o carbono en los fotocatalizadores sintetizados. Las muestras analizadas fueron pesadas, depositadas en cápsulas de estaño e introducidas en un analizador elemental LECO TC-436, en el cual se llevó a cabo la completa e instantánea combustión de las muestras a 1150 °C, empleando oxígeno y helio como gas de acarreo. Los gases resultantes ( $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ ) fueron separados por cromatografía de gases y se analizaron con un detector de conductividad térmica. El porcentaje de cada elemento se obtuvo a través de una curva de calibración, considerando el peso inicial de la muestra.

#### **IV.2.9 Determinación del punto isoeléctrico.**

La eficiencia fotocatalítica de un catalizador puede depender de su carga superficial. El potencial zeta es un importante indicador de la carga superficial en sólidos y su medición ayuda a la comprensión de algunos fenómenos relacionados con dicha carga superficial, tales como la adsorción de especies iónicas en la interfase sólido/líquido [200].

El potencial  $\zeta$  varía en función del pH. El valor de pH para el que el potencial  $\zeta$  es cero (es decir, para el que el número de cargas positivas y negativas en la superficie del catalizador son iguales y, por tanto, la superficie es neutra) se le denomina punto isoeléctrico [201]. Para valores bajos de pH,

menores al punto isoeléctrico, la superficie del catalizador está cargada positivamente mientras que, para valores superiores al punto isoeléctrico, la superficie está cargada negativamente [201].

Con el fin de conocer como variaba la carga superficial y el punto isoeléctrico de los catalizadores preparados, se estudió la variación del  $\zeta$  en función del pH. Para ello se hizo uso de un analizador de potencial Z, Malvern ZETASIZER Nano series-ZSP. Para su análisis, 0.5 mg de cada uno de los catalizadores estudiados fueron suspendidos en 10 mL de una solución tampón de fosfato. Las disoluciones tampón de fosfato fueron preparadas usando fosfato de sodio dibásico anhidro ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) y fosfato de sodio monobásico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Dichas sales se disolvieron en recipientes separados en las cantidades apropiadas de agua para obtener una concentración de 1 mM para, posteriormente, ser mezcladas en diferentes relaciones a fin de obtener disoluciones con distintos valores de pH en un intervalo de 4 a 7. Previo a su análisis, los tubos que contenían las suspensiones del catalizador a diferentes valores de pH fueron sellados y sometidos a ultrasonidos durante media hora para lograr una buena dispersión del sólido.

### **IV.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.**

Los experimentos de degradación fotocatalítica de diclofenaco se realizaron a escala de laboratorio y a escala semi-piloto. En la Tabla 10 se muestran los reactivos usados para el seguimiento de la degradación del diclofenaco por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) y Cromatografía de Intercambio Iónico (CI).

Tabla 10 . Reactivos usados en la evaluación de la actividad fotocatalítica.

<b>Reactivo</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Marca/Pureza</b>
Diclofenaco de sodio (C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub> )	Analito en estudio	Sigma- Aldrich/Reactivo
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	Solvente usado en la fase móvil de HPLC	Sigma- Aldrich/HPLC
Acetato de sodio (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na)	Solvente usado en la fase móvil de HPLC	Sigma- Aldrich/Reactivo
Agua bidestilada/agua desionizada	Solvente usado en la fase móvil de HPLC/ Solvente usado en la fase móvil de CI	/18MΩ
Carbonato de sodio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Sal usada en la fase móvil de CI	Sigma- Aldrich/Reactivo
Bicarbonato de sodio (NaHCO <sub>3</sub> )	Sal usada en la fase móvil de CI	Sigma-Aldrich

#### IV.3.1 Evaluación fotocatalítica a escala de laboratorio.

La evaluación de la actividad fotocatalítica a nivel de laboratorio se llevó a cabo en dos etapas:

##### 1era. etapa:

En la primera etapa se usó luz solar simulada como fuente de energía y se planteó un diseño experimental factorial generalizado para analizar la actividad del WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sin modificar y modificado con C o N (2, 14 y 26%p teórico), en la degradación fotocatalítica del diclofenaco. Los factores considerados en el diseño factorial fueron dos: el tipo de catalizador (**TC**: T, TW, TWN2, TWN14, TWN26, TWC2, TWC14, y TWC26) y la energía acumulada (**EA**: 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, y 400 kJ m<sup>-2</sup>) incidente en el reactor durante el experimento. La significancia de los factores y las diferencias estadísticamente

significativas entre los niveles de cada factor fueron obtenidas a través del análisis ANOVA multifactorial realizado para cada variable respuesta. El nivel de confianza establecido fue del 95% aceptando como significativos aquellos con  $P < 0.05$ . Para el tratamiento de los datos se usó el software estadístico “Statgraphics centurión”, versión 15.2.14.

El método estadístico utilizado para realizar la comparación múltiple de las medias de los niveles de los factores fue el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD). En cada corrida experimental se mantuvo constante la carga de fotocatalizador ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), la concentración inicial de diclofenaco ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ), pH natural ( $\text{pH} \approx 6$ ), temperatura ambiente y agitación constante. Para esta etapa, cada corrida experimental se llevó a cabo en un reactor de cuarzo tipo batch con forma cilíndrica que contenía la disolución de diclofenaco y el fotocatalizador de acuerdo con el tratamiento correspondiente. Para alcanzar el equilibrio de adsorción en la superficie del semiconductor, antes de la irradiación, la suspensión se mantuvo en la oscuridad y con agitación constante durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se inició la irradiación del sistema de reacción fotocatalítico en un simulador solar SUNTEST XLS+ (Figura 5) equipado con una lámpara de arco de xenón (1500 W) y filtros especiales de vidrio que limitaron la transmisión de radiación con longitudes de onda por debajo de 290 nm. Durante los experimentos se mantuvo una intensidad media de irradiancia solar simulada de  $750 \text{ W m}^{-2}$ . La temperatura de la cámara fue regulada por refrigeración con aire presurizado y monitorizada con termopares integrados en el equipo, sin que superara en ningún momento los  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ . La dosis de luz irradiada al sistema fue de  $400 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada.



En cada tratamiento se tomaron alícuotas cada  $50 \text{ kJ m}^{-2}$ , usando para ello filtros de membrana polimérica de  $0.45 \mu\text{m}$ , que fueron posteriormente analizadas mediante TOC, HPLC y CI.



Figura 5. Simulador solar Atlas SUNTEST XLS+.

### **2da. etapa:**

Una vez determinado el fotocatalizador más eficiente, se planteó un diseño experimental factorial que tenía como objetivo encontrar las condiciones óptimas para la degradación de diclofenaco haciendo uso de dicho fotocatalizador y, a diferencia de la etapa anterior, utilizando luz solar natural como fuente de radiación. El diseño multivariado se realizó de acuerdo a la metodología de superficie de respuesta, considerando dos variables de estudio: pH inicial de disolución de diclofenaco (**PHDC**: 5, 6.5 y 8) y carga de fotocatalizador (**CF**: 0.5, 1.0 y  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ ). En el diseño aleatorio de experimentos se consideró una réplica y tres puntos centrales. Las superficies de ecuaciones polinómicas y de respuesta se obtuvieron usando el software “Statgraphics centurión”, versión 15.2.14.

Los experimentos fueron realizados en un reactor tipo batch, manteniendo constante la concentración de diclofenaco ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) y el tipo de catalizador (material que dio los mejores resultados en la primera etapa) (Figura 6). Para modificar el pH de la disolución acuosa se usó ácido nítrico (0.01%) o hidróxido de amonio (0.01%). Antes de iniciar la irradiación de la suspensión, ésta se mantuvo en la oscuridad durante 30 min a fin de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Durante el proceso de degradación fotocatalítica la solución irradiada se mantuvo en agitación constante, sin burbujeo de oxígeno y en ausencia de concentradores solares. La temperatura se mantuvo entre 35-45 °C, la cual fue conveniente debido a que la temperatura óptima en procesos fotocatalíticos generalmente está comprendida entre 20 y 80 °C [152].



Figura 6. Reactor batch usado para experimentos de degradación solar.

La medición de la energía acumulada durante cada corrida experimental es un parámetro esencial para la correcta interpretación de los datos recogidos y para su comparación con otros experimentos fotocatalíticos realizados en días con condiciones ambientales diferentes. Por lo tanto, debido a que la cantidad de radiación proveniente del sol puede variar durante el transcurso de un

experimento, las muestras fueron tomadas cada 50 kJ m<sup>-2</sup> de energía acumulada. La medición de la energía acumulada se realizó usando un radiómetro Mannix UV Light Meter UV-340 (290-340nm, UVA-UVB). Todos los experimentos fueron llevados a cabo en días soleados en un horario de 10:00 am a 16:00 pm en la ciudad de Palma de Mallorca, España. El grado de mineralización se siguió a través de la eliminación del carbono orgánico total.

#### **IV.3.2 Evaluación fotocatalítica a escala semipiloto.**

Las mejores condiciones resultantes del análisis estadístico a escala laboratorio se replicaron en un reactor fotocatalítico CPC (Captador Parabólico Compuesto) irradiado con luz solar (Figura 7), que consiste en 5 tubos de 32 mm de diámetro y 1.4 mm de espesor, dispuestos en 5 hileras sobre colectores de aluminio anodizado de alta reflectancia (80-90%).



Figura 7. Reactor tipo CPC usado para la degradación de diclofenaco a escala semipiloto.

El sistema hidráulico del CPC está constituido por un tanque con capacidad para 50 L y una bomba centrífuga magnética que permite mantener

un flujo turbulento a través del mismo e impide la sedimentación del catalizador, lo que mejora la transferencia de masa. La energía acumulada fue registrada con un radiómetro DELTALOG 9 HD2102.2 (315–4000 nm) con acumulador de radiación UV ( $Q$ ). En todas las corridas experimentales se tomaron alícuotas de la disolución de diclofenaco en tratamiento cada  $50 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada hasta  $Q=300 \text{ kJ m}^{-2}$ . Las muestras separadas del catalizador fueron analizadas en un analizador de carbono orgánico total (COT) para conocer el grado de mineralización.

#### **IV.4. Técnicas analíticas para el seguimiento de la degradación, mineralización y determinación de productos de transformación.**

##### **IV.4.1 Carbono Orgánico Total (COT).**

El seguimiento de la mineralización del diclofenaco se llevó a cabo en un analizador de carbono orgánico total (COT) marca Shimadzu TOC-5000 (Figura 8). El método para determinar el COT se basa en una combustión catalítica a  $680 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Como producto de la combustión se genera  $\text{CO}_2$  que es transportado empleando una corriente de aire de alta pureza y cuya concentración se mide mediante un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). De esta forma se calcula el carbono total (TC).

El carbono inorgánico (IC) incluye básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, y se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma  $\text{CO}_2$ , que es también analizado haciendo uso de un detector NDIR. Finalmente, el COT se establece por diferencia de los dos valores anteriores (TC-IC). La curva de calibración se obtuvo mediante la inyección de estándares ( $1 - 80 \text{ mg L}^{-1}$ ) de ftalato ácido de

potasio. Los datos obtenidos en cada medida son el resultado de la media de tres inyecciones con una variación máxima del 2% entre ellas, lo que llevó a cabo automáticamente el equipo de acuerdo a los límites de variación que le fueron programados.



Figura 8. Analizador de COT usado para el seguimiento de la mineralización del diclofenaco.

#### **IV.4.2 Cromatografía de Intercambio Iónico (CI).**

En la cromatografía de intercambio iónico la fase estacionaria presenta en su superficie cargas electrostáticas fijas que retienen contraiones móviles que pueden intercambiarse por iones de la fase móvil. Cuando la mezcla iónica a separar se pone en contacto con la fase estacionaria, en condiciones adecuadas de fuerza iónica y pH, se produce el intercambio iónico y, en consecuencia, se forman sales o asociaciones iónicas entre la fase estacionaria y los componentes de la fase móvil. A continuación, variando la composición, fuerza iónica y pH del eluyente se pueden debilitar de manera diferencial las interacciones existentes, entre los iones retenidos y la fase estacionaria, consiguiéndose una elución individualizada de los diferentes componentes [202]. Teniendo en cuenta lo anterior, se estudió la mineralización del diclofenaco a  $\text{Cl}^-$  mediante cromatografía de intercambio iónico. Para ello se hizo uso de un cromatógrafo

Dionex ICS-1100 equipado con un detector de conductividad eléctrica. La fase estacionaria utilizada fue una columna de intercambio aniónico AS23 Dionex IONPAC (4 x 250 mm). Como eluente se utilizó un tampón de carbonato/bicarbonato  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  (4.5 mM/0.8 mM) a una velocidad de flujo de  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$ . En tales condiciones experimentales el tiempo de retención para el ion cloruro fue de 6.63 min. Para la cuantificación se realizaron curvas de calibración en un intervalo de concentraciones de 0.2 a  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Los estándares preparados fueron inyectados por triplicado, obteniéndose un coeficiente de regresión de  $r^2=0.9995$ .

#### **IV.4.3 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).**

La degradación fotocatalítica del diclofenaco fue seguida utilizando un equipo de cromatografía líquida de alta resolución YL 9100 equipado con un detector PDA UV. La longitud de onda del detector se fijó en 281 nm para el diclofenaco. La separación se consiguió con una columna Phenomenex 300R C18 de sílice (250 x 4.6 mm, 5 micras) con un volumen de inyección de  $10 \mu\text{L}$  a una velocidad de flujo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . La fase móvil fue preparada mezclando una disolución de acetato de sodio del 0.1% con metanol en una proporción de 25/75 (v/v). Las señales cromatográficas de cada muestra fueron obtenidas por triplicado. En estas condiciones experimentales, el tiempo de retención para el diclofenaco fue de 5.1 min. Para la cuantificación del diclofenaco remanente se realizaron curvas de calibración en un intervalo de concentraciones de 0.2 a  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Los estándares preparados fueron inyectados por triplicado, obteniéndose un coeficiente de regresión de  $r^2=0.9998$ .

#### IV.4.4 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

La GC-MS es una de las herramientas de análisis más utilizada para la identificación de productos de transformación (PT) debido a su alta sensibilidad y eficiencia de separación. Para identificar los principales productos de transformación de la oxidación fotocatalítica del DCF se trabajó con el catalizador que se había demostrado más eficiente en la degradación del diclofenaco durante la etapa 1 (TWN26) y en las condiciones optimizadas durante la etapa 2 (10 mg L<sup>-1</sup> de diclofenaco y 1 g L<sup>-1</sup> del catalizador). En cada corrida experimental se tomaron alícuotas cada 50 kJ m<sup>-2</sup> hasta 300 kJ m<sup>-2</sup> de energía acumulada. Previo a su análisis por GC-MS, cada alícuota extraída fue filtrada con filtros de membrana de 0.45 micras para eliminar las partículas suspendidas. Para los fines antes mencionados se usó un cromatógrafo de gases HP 6890 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) acoplado a un detector selectivo de masas HP 5973 (Figura 9).



Figura 9. GC-MS HP 6890 (Agilent Technologies) acoplado a un detector selectivo de masas (MSD) HP 5973.

Los analitos fueron separados en una columna capilar HP-5MS (30 m, 0.25 mm ID, 0.25  $\mu$ m df). El volumen de inyección fue de 10  $\mu$ L inyectados en

modo splitless a 250° C, presión del impulso inicial de 30 psi (1.5 min), flujo de split 50.0 mL min<sup>-1</sup> y gas portador de helio a un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. El programa de temperatura del horno se inició a 105 °C, temperatura que se mantuvo durante 1 min, y luego se aumentó primero hasta 180 °C con una velocidad de 25 °C min<sup>-1</sup> y después hasta 230 °C con una velocidad de 5 °C min<sup>-1</sup>. Esta última temperatura se mantuvo durante 1 min. La temperatura de la línea de transferencia del espectrómetro de masas fue de 280 °C. Los espectros de masas fueron obtenidos por Impacto Electrónico (EI), en el intervalo de 40 a 640 uma, con una energía de ionización de 70 eV. Las temperaturas de la fuente de ionización y del analizador de cuadrupolo fueron ajustados a 230 °C y 106 °C, respectivamente.

#### **IV.4.5 Pretratamiento de la muestra: Extracción en fase sólida (SPE) y derivatización.**

Antes del análisis por GC-MS las muestras fueron pre-concentradas por SPE usando un regulador de vacío VAC-ELUT (Figura10). Para pre-concentrar se utilizaron minicolumnas Oasis HLB® (divinilbenceno/N-vinilpirrolidona) con una capacidad de 6 mL y que contenían 120 mg de un adsorbente que tiene afinidad con analitos de una amplia gama de polaridades.

El acondicionamiento de los cartuchos se realizó con 2 mL de metanol y 2 mL de agua destilada acidificada a pH 3 con HCl. Posteriormente se agregaron a la mini-columna 10 mL de muestra a una velocidad de flujo de 20 mL min<sup>-1</sup>. Los compuestos fueron eluidos añadiendo 2x4 mL de metanol a una velocidad de flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. Los eluatos obtenidos fueron concentrados por evaporación del disolvente usando una corriente suave de nitrógeno y reconstituidos con 1 mL de acetato de etilo.





Figura 10. Sistema SPE utilizado para la pre-concentración de DCF y sus productos de transformación.

Debido a que el DCF y los posibles productos de transformación no son volátiles podrían no ser determinados mediante GC-MS. Por ello fue necesario derivatizar los extractos pre-concentrados antes de su análisis. Los derivados con silicio son los más usados en aplicaciones de cromatografía de gases. En general se forman por substitución de átomos de hidrógeno activos de alcoholes, tioles, aminas, amidas y cetonas y aldehídos enolizables por grupos TMS (TriMetilSilil). Para la introducción del TMS en el DCF y sus intermediarios se utilizó N-metil-N-(terc-butildimetilsilil) trifluoroacetamida (MTBSTFA) como agente derivatizante. Así, a los extractos reconstituidos en 1 mL de acetato de etilo se les agregó 200  $\mu$ L de MTBSTFA. La mezcla se agitó durante 30 segundos y se calentó a una temperatura de 60 °C durante 60 min. Los extractos derivatizados así obtenidos fueron enfriados a temperatura ambiente antes de su análisis por GC-MS. Debido a la dificultad de obtener estándares analíticos de todos los posibles PT y a que el principal interés de este trabajo fue establecer una posible ruta de degradación del diclofenaco, el método descrito es cualitativo, por lo que no se realizó curva de calibración.

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

#### V.1 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).

Como parte de la caracterización de los materiales sintetizados, el uso de la espectroscopía infrarroja permitió detectar la presencia de bandas de absorción asociadas a grupos funcionales orgánicos en los xerogeles obtenidos antes de su calcinación (muestras frescas) y conocer su evolución después del tratamiento térmico correspondiente. En las Figuras 11 y 12 se presentan los espectros de infrarrojo de los materiales frescos y de los materiales tratados térmicamente. Para el análisis de los mismos nos centraremos en aquellas señales que pueden aportar información sobre la evolución estructural de los materiales preparados.

Los espectros de los materiales frescos (Figura 11) muestran una banda ancha, que cubre la zona entre  $3700$  y  $2500\text{ cm}^{-1}$ , y una señal más estrecha, alrededor de  $1670\text{ cm}^{-1}$ , que se han asignado a las vibraciones de tensión y deformación, respectivamente, de las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie de los mismos. Los espectros presentan además una banda de absorción intensa en torno a  $556\text{ cm}^{-1}$  que se ha asignado a la vibración metal-oxígeno de los enlaces Ti-O o W-O [203,204]. Las restantes bandas de absorción que se observan entre  $1880$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  corresponden a modos de tensión de

grupos C-O y CH<sub>x</sub> que indican la presencia de restos de disolventes orgánicos y precursores usados durante la síntesis.

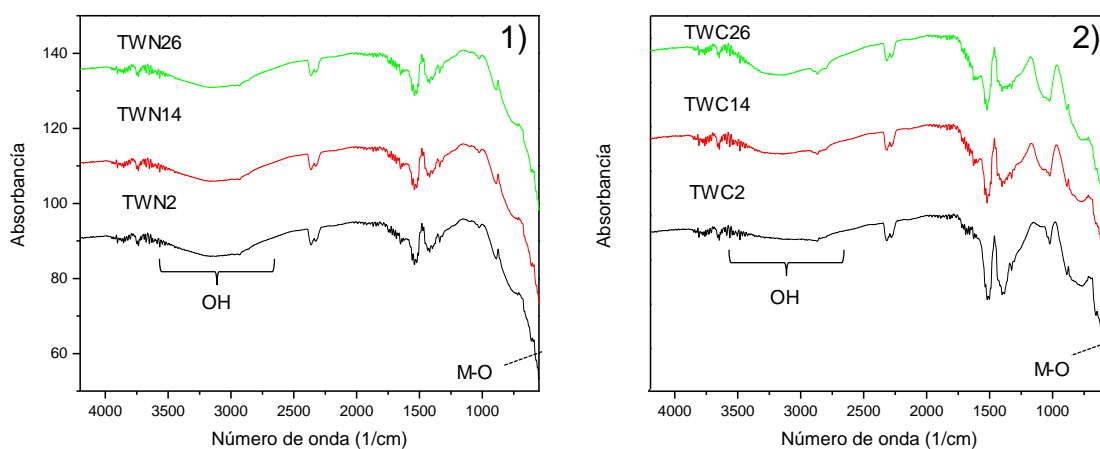


Figura 11. Espectros ATR FTIR de las muestras de WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno (1) y carbono (2) antes de calcinar.

En los espectros de la Figura 12 se puede observar que, para todos los materiales estudiados, después del tratamiento térmico a 450 °C, la mayoría de las bandas a números de onda superior a 1000 cm<sup>-1</sup> prácticamente han desaparecido, lo que es indicativo de que dicho tratamiento elimina la mayor parte del agua y disolventes retenidos en la superficie del catalizador.

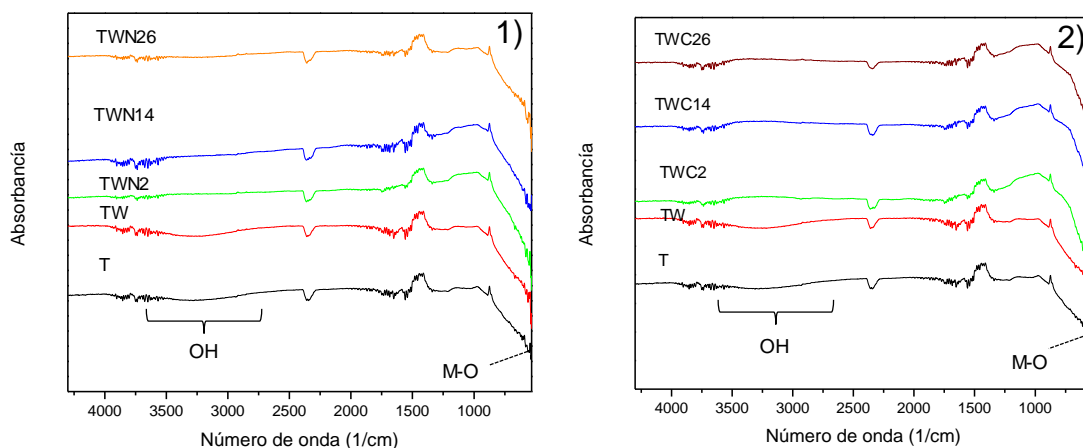


Figura 12. Espectro ATR FTIR de las muestras de WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno (1) y carbono (2) después de su calcinación a 450 °C.

## V.2 Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis cristalográfico de los materiales sintetizados se realizó mediante difracción de rayos X (técnica de polvo microcristalino). En las Figuras 13 y 14 se muestran los difractogramas correspondientes a T, TW, TWN (N = 2, 14 o 26%p) y TWC (C = 2, 14 o 26%p) calcinados a 450°C. En todos los casos se observaron únicamente los picos de difracción correspondiente a la estructura cristalina tetragonal de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> (JCPDS No. 21-1272) [205]. Las reflexiones más intensas fueron registradas a  $2\theta = 25.35^\circ$ ,  $37.95^\circ$ ,  $48.05^\circ$ ,  $54.05^\circ$ ,  $55.10^\circ$  y  $62.85^\circ$ , que son las correspondientes a los planos con índices de Miller (101), (004), (200), (105), (211) y (204) de la fase mencionada.

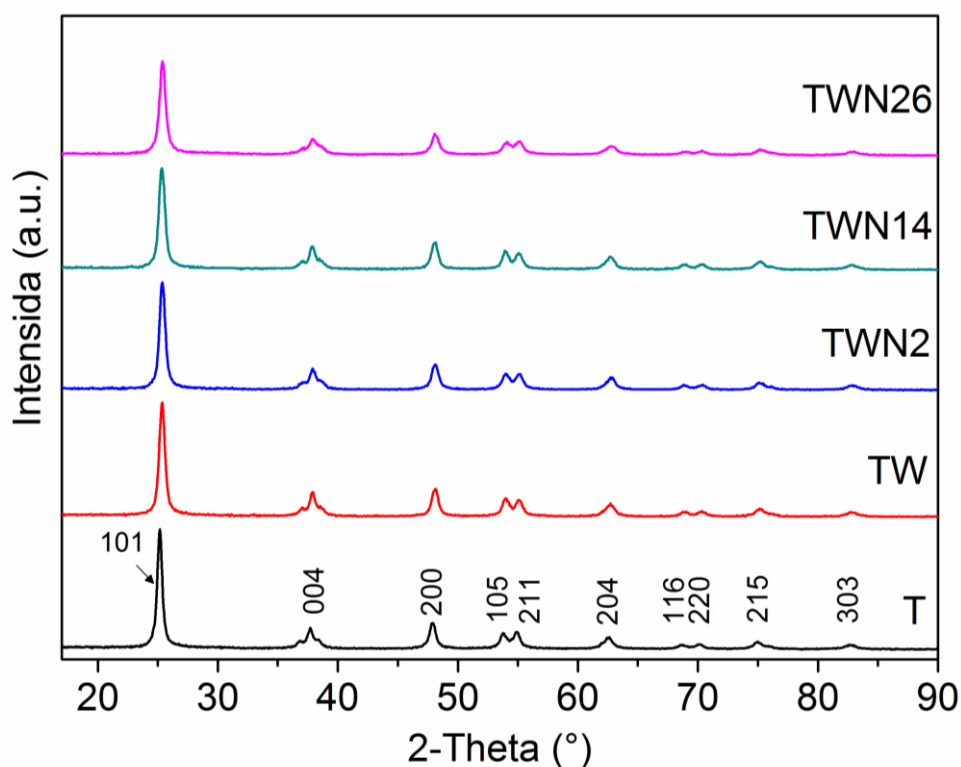


Figura 13. Patrones de DRX de las muestras WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> con diferente contenido de nitrógeno calcinadas a 450 °C.

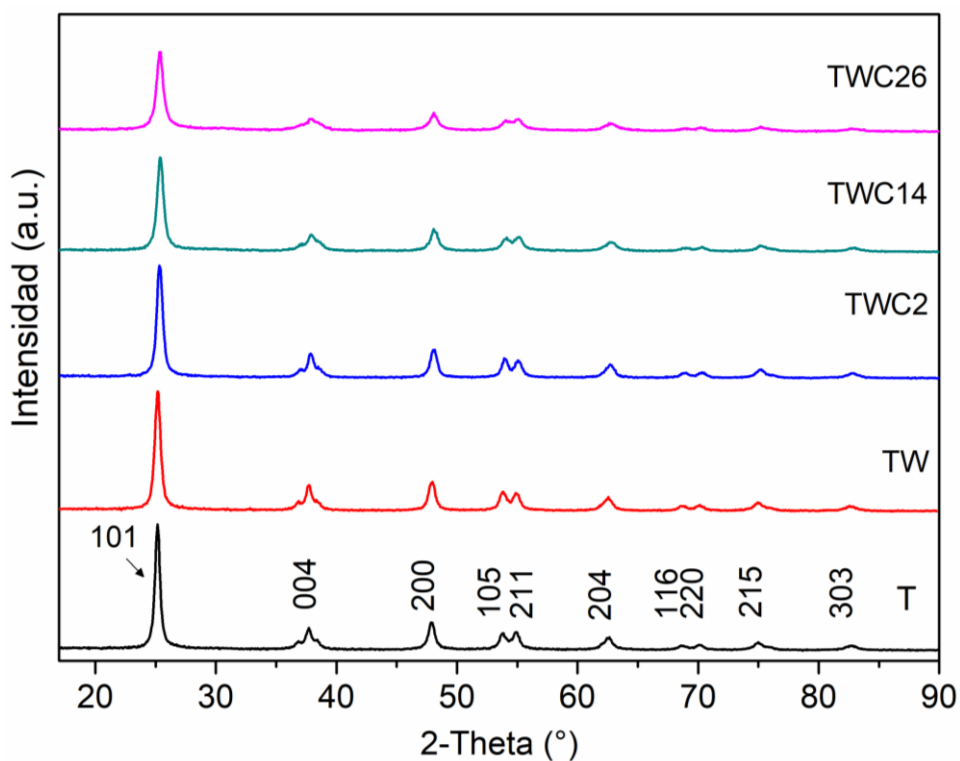


Figura 14. Patrones de DRX de las muestras  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  con diferente contenido de carbono calcinadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por lo tanto, los resultados descritos demuestran que el tratamiento térmico realizado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , con una rampa de temperatura de  $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , permitió en todos los casos la transición del xerogel a la fase cristalina anatasa, evitando la formación de otras formas polimórficas del  $\text{TiO}_2$  como la fase rutilo. Esto resulta conveniente si se considera que la fase anatasa tiene un potencial redox de la banda de valencia suficientemente positivo como para oxidar un gran número de compuestos orgánicos recalcitrantes, además de un potencial redox de la banda de conducción más negativo que la fase cristalina rutilo que la hace más eficiente para reducir oxígeno u otras especies existentes en el medio [206]. No se observaron reflexiones relacionadas con el  $\text{WO}_3$  probablemente debido a que el 2%p de este óxido añadido al  $\text{TiO}_2$  está por debajo del límite de detección del difractómetro de rayos X utilizado.

Sin embargo, de acuerdo con los tamaños de partícula obtenidos haciendo uso de la ecuación de Scherrer (Tabla 11), la presencia del W en los materiales sintetizados causó la disminución del tamaño de partícula del óxido mixto, comparado con el del TiO<sub>2</sub> puro, que pasó de ser de 18.3 nm para el óxido puro a 15.6 nm para el óxido mixto.

Tabla 11. Tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Scherrer

<b>Material</b>	<b><math>\phi</math> (nm)</b>
T	18.3
TW	15.6
TWN2	15.6
TWN14	14.5
TWN26	13.6
TWC2	15.0
TWC14	14.2
TWC26	14.0

Con respecto a lo anterior, Kubacka *y col.* [207] realizaron un estudio comparativo del efecto de óxidos de vanadio, niobio, molibdeno y tungsteno en el tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub>–Anatasa. Dichos autores publicaron que los óxidos de vanadio y niobio provocan un aumento en el tamaño de cristal de la anatasa al incrementar la cantidad del óxido acoplado, mientras que la incorporación de óxidos de molibdeno y tungsteno impide la cristalización y el crecimiento de las partículas de TiO<sub>2</sub> anatasa, dando lugar a una disminución del tamaño del cristal con respecto al del óxido puro. Sajjad *y col.* [171] publicaron que, por sus propiedades químicas (radio iónico, electronegatividad y número de coordinación), el W limita el crecimiento de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> durante el

tratamiento térmico, cuando éste se incorpora como  $\text{WO}_3$  al  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, la disminución del tamaño promedio de cristal observada para TW con respecto a T se puede atribuir a la incorporación de  $\text{WO}_3$  al  $\text{TiO}_2$ .

Con respecto al efecto del carbono y el nitrógeno en el  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , en ambos casos (Figuras 13 y 14) se observó el ensanchamiento y la disminución de la intensidad del pico principal (101) de la fase anatasa a medida que se incrementó el contenido de dopante en el óxido mixto, de 2 a 26%p teórico, indicando que la introducción, tanto del nitrógeno como del carbono, influyen en el crecimiento de los cristales. En ambos casos, disminuyó el tamaño de cristal de 15.6 nm para TW a 13.6 nm y 14.0 nm para TWN26 y TWC26, respectivamente (Tabla 11). Esto se atribuye a que la incorporación de nitrógeno o carbono introduce desorden en la estructura y conduce a la formación de defectos y distorsiones de la estructura cristalina que pueden dificultar el crecimiento de los cristales [190,208]. Dada la coloración oscura de los materiales dopados con diferentes porcentajes de carbono (Figura 16), la inhibición del crecimiento de la partícula también puede estar asociada al multi-dopaje del  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  con especies de carbono causado por reacciones redox entre especies carbonáceas, producidas a partir del precursor de carbono (glucosa), durante el tratamiento térmico [151,162].

### **V.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

Con la finalidad de conocer la morfología de los materiales sintetizados todos ellos fueron analizados por TEM y SEM. En la Figura 15 se muestran las

micrografías electrónicas de transmisión del óxido de titanio puro, el óxido mixto TW y los materiales dopados con un 26%p de nitrógeno y de carbono.

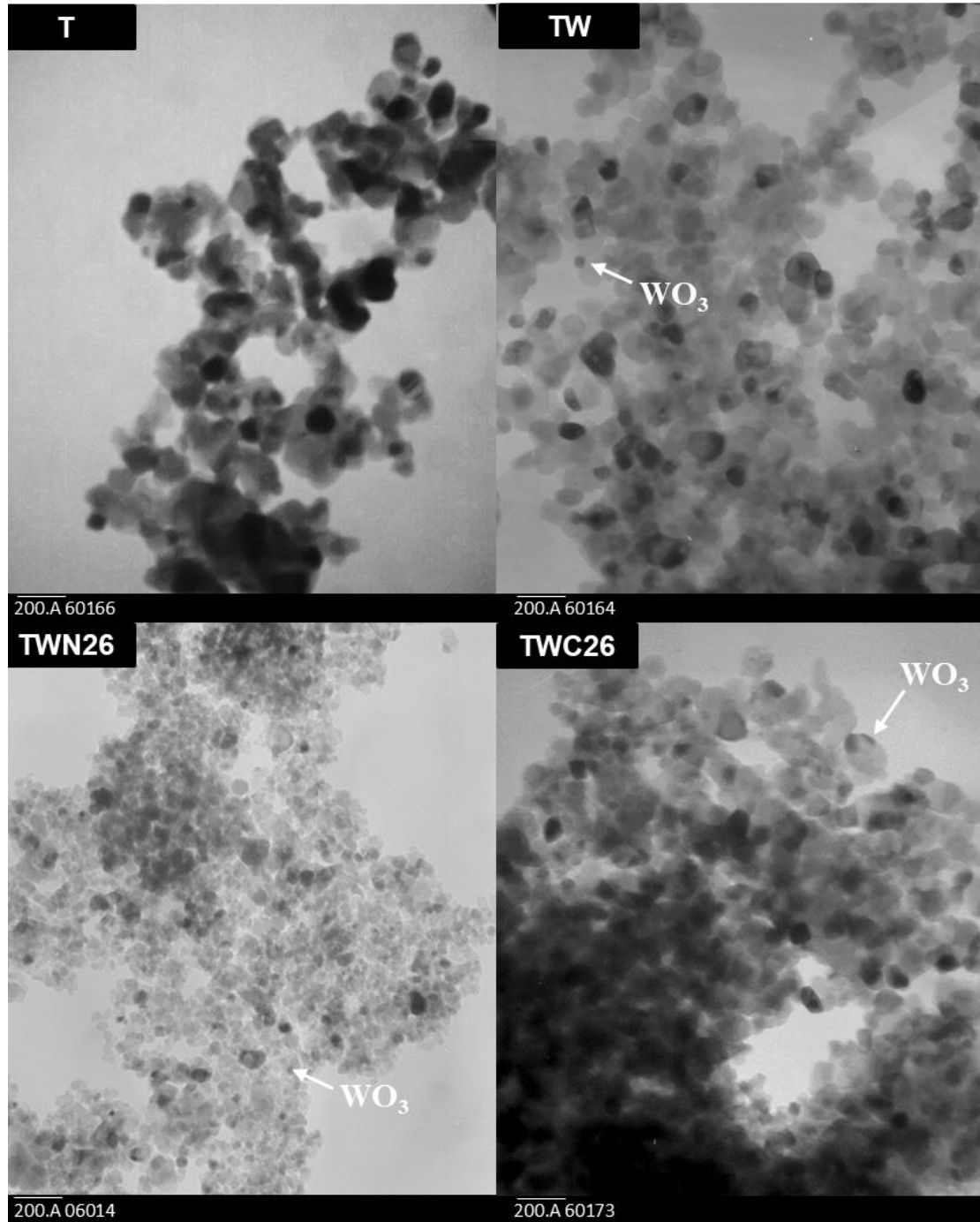


Figura 15. Micrografías electrónicas de transmisión de T, TW, TWN26 y TWC26. Barra de escala, 200 Å



Se puede observar que, en todos los casos, el material está formado por agregados de partículas esféricas con un tamaño promedio de  $\approx 18.8$  nm en el caso de T y algo menor en el caso de TW ( $\approx 15.6$  nm), TWN26 ( $\approx 13.6$  nm) y TWC26 ( $\approx 14.7$  nm). En las micrografías, las partes más oscuras corresponden a compuestos más densos. En algunos estudios previos realizados por TEM se ha descrito a las especies de  $WO_3$  como pequeños aglomerados anclados al  $TiO_2$  cristalino [174,209,210]. De acuerdo con ello las partículas de  $WO_3$  fueron identificadas por contraste correspondiéndose a los pequeños agregados más oscuros que se observan en las Figuras 15b, 15c y 15d.

La estimación estadística del tamaño promedio de partícula se realizó midiendo el tamaño de aproximadamente 100 partículas en las correspondientes micrografías electrónicas de transmisión. Los datos obtenidos fueron procesados con el software Origin Lab 2015. Los tamaños de cristal promedio determinados a partir del análisis de las micrografías electrónicas son consistentes con los obtenidos utilizando la ecuación de Scherrer (Tabla 11), lo que valida los datos obtenidos a través de esta ecuación. Desde el punto de vista de la fotocatalisis es conveniente que las partículas del catalizador sean de dimensiones nanométricas, ya que a menor tamaño de partícula mayor área superficial y, por consiguiente, mayor proporción de sitios activos en la superficie del catalizador. Por lo tanto, de acuerdo con los datos obtenidos a partir de las micrografías TEM y los resultados obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, se puede concluir que el método de síntesis utilizado permite la obtención de óxidos mixtos con tamaños de partícula adecuados ( $\approx 15$  nm) que podrían favorecer su funcionamiento como fotocatalizador.

Las micrografías electrónicas de barrido del óxido de titanio puro, el óxido mixto TW y los materiales dopados con un 26%p de nitrógeno y de carbono, mostradas en la Figura 16 corroboran los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión.

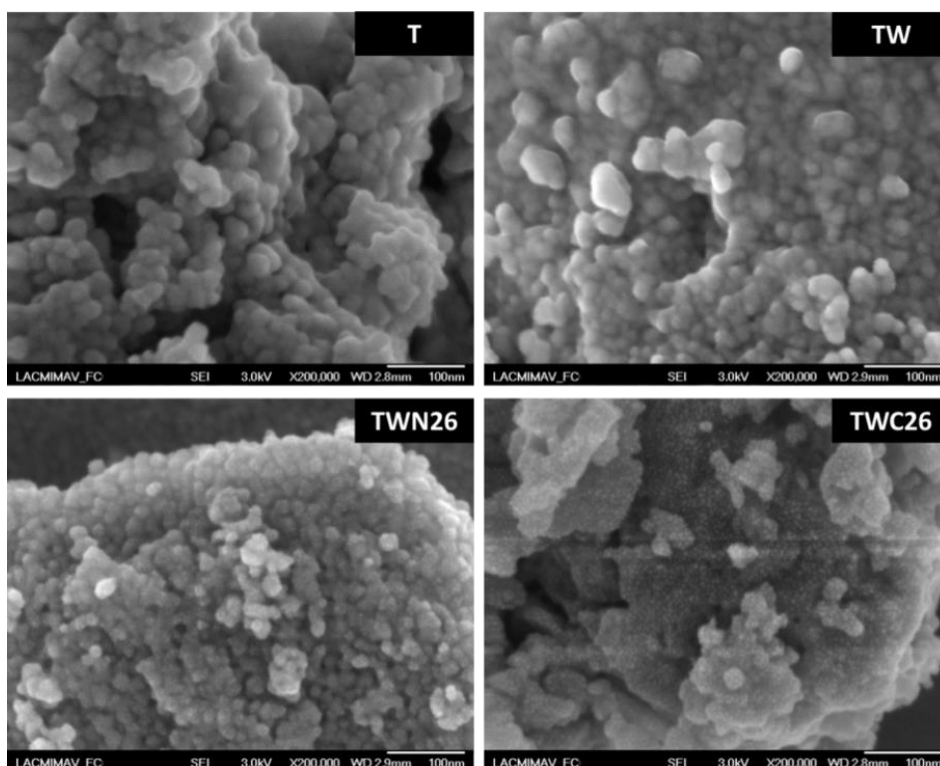


Figura 16. Micrografías electrónicas de barrido de T, TW, TWN26 y TWC26.

Todos los materiales están formados por agregados de partículas esféricas de dimensiones nanométricas, aunque de tamaño y forma más irregular en el caso del catalizador TWC26. Esto último se atribuye a la combustión incompleta de los precursores de carbono que, de acuerdo con la bibliografía, puede influir sobre la morfología y la cristalinidad de las partículas resultantes conduciendo a un material menos homogéneo en tamaño y forma de las partículas [84,151,153].

#### V.4 Análisis textural por fisisorción de nitrógeno.

En la Figura 17 se muestran las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> sobre el óxido de titanio puro y el óxido mixto sin dopar, y dopado con nitrógeno o carbono.

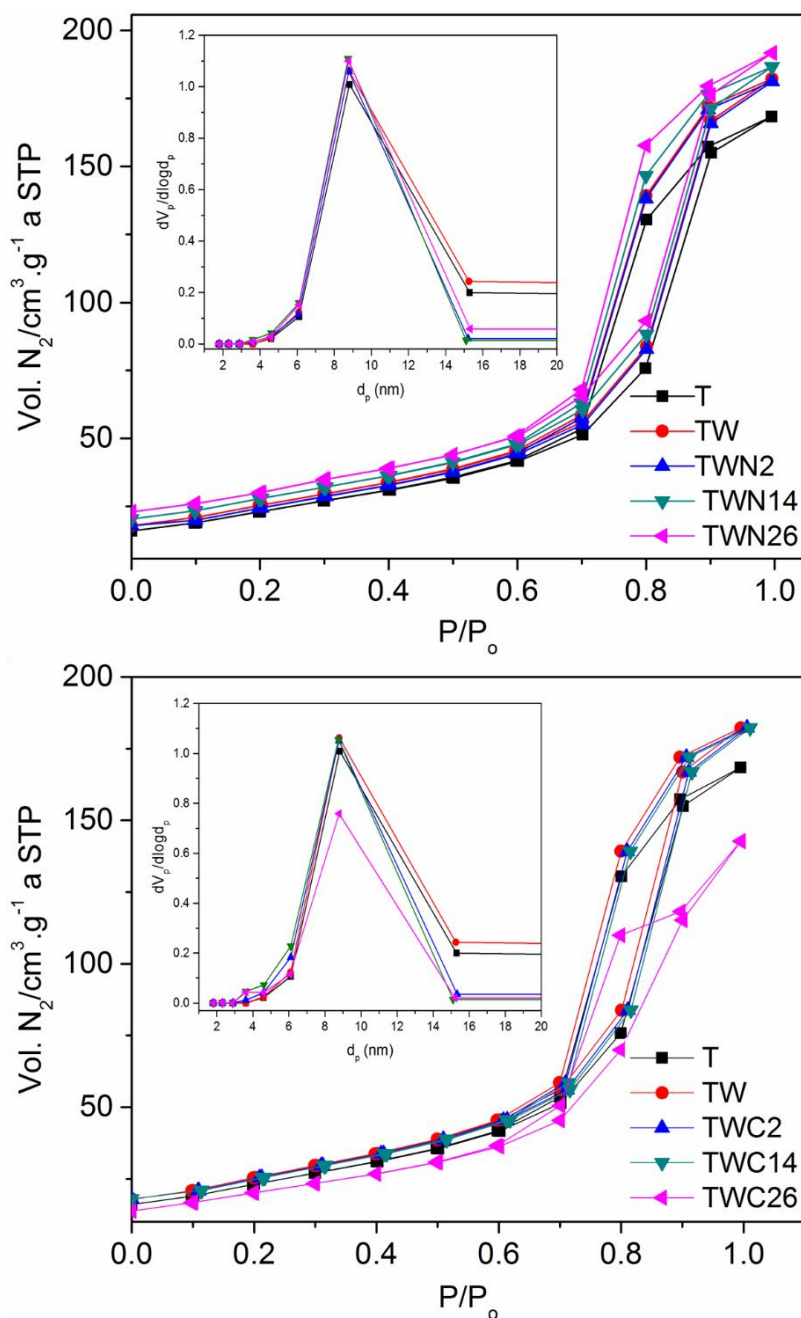


Figura 17. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de las muestras TiO<sub>2</sub> (T), WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (TW) y de los materiales dopados con nitrógeno o carbono. Inset: Curvas de distribución del tamaño de poros obtenidas haciendo uso del método BJH.

En todos los casos las isothermas de adsorción corresponden al tipo V de la clasificación de BDDT [211] y muestran un lazo de histéresis a presión relativa media que sugiere que los materiales sintetizados son fundamentalmente mesoporosos. A partir de las isothermas de adsorción se determinó la superficie específica de cada una de las muestras usando el método BET. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 12. Se puede observar que la superficie específica de los óxidos mixtos es superior a la del óxido de titanio puro y que, para los materiales dopados con nitrógeno se observa un ligero aumento al incrementar el contenido de este elemento. Esta variación está de acuerdo con las diferencias observadas en el tamaño de partícula: a mayor contenido en nitrógeno, menor tamaño de partícula y mayor área superficial. En el caso de los materiales dopados con carbono, el comportamiento fue más irregular siendo especialmente notable la disminución de la superficie específica en el caso del material dopado con un mayor contenido de carbono (TWC26). Dicho comportamiento puede ser debido a la formación de distintas especies de carbono mencionadas anteriormente que ocluyen parte de los poros y los sitios activos en la superficie del catalizador [162,212,213].

Tabla 12. Área superficial BET y tamaño promedio de poro de los sólidos sintetizados.

<b>Material</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamaño promedio de poro (nm)</b>
T	86	8.8
TW	94	8.7
TWN2	94	8.7
TWN14	96	8.7
TWN26	99	8.8
TWC2	93	8.7
TWC14	93	8.6
TWC26	69	9.1

Todas las isotermas presentan un lazo de histéresis de tipo H1, según la clasificación de la IUPAC [214], que se asocia habitualmente a materiales porosos que contienen poros lisos y cilíndricos de tamaño y forma uniforme. La distribución del tamaño de poro se determinó por medio del método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [215]. Todos los materiales preparados presentan distribuciones relativamente estrechas y unimodales, con un tamaño de poro en el intervalo de 8.6 a 9.1 nm (Tabla 14), lo que da un diámetro de poro promedio de 8.7 nm, corroborando que todos ellos son mesoporosos.

### V.5 Análisis elemental por SEM/EDX y por combustión.

Para obtener información semi-cuantitativa sobre la cantidad de W en los materiales sintetizados, las muestras fueron analizadas por SEM/EDX. En la Figura 18 se muestran algunos espectros representativos de las muestras T, TW, TWN26 y TWC26. La señal de aluminio presente en algunos de ellos es debida al portamuestras sobre el que se depositaron los materiales para su análisis.

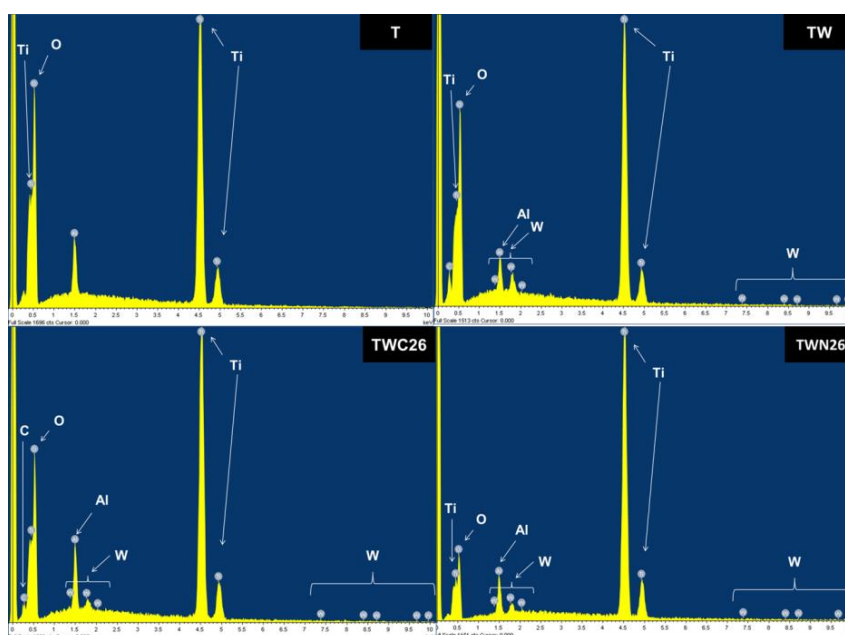


Figura 18. Espectros EDX de las muestras T, TW TWN26, y TWC26 calcinadas a 450 °C.

A fin de obtener valores representativos, para cada muestra se analizaron 4 puntos diferentes. Los resultados indican que los porcentajes de W en los materiales sintetizados varían ligeramente de un punto a otro (Tabla 13) para el óxido mixto puro y dopado con nitrógeno. Estas variaciones pueden deberse a la pequeña área censada por el microscopio en cada punto de la muestra. En el caso del catalizador dopado con carbono las mayores diferencias detectadas sugieren una menor homogeneidad de la composición de esta muestra. No obstante, los valores promedio obtenidos a partir de los 4 puntos analizados se aproximan en todos los casos al valor teórico del 2%p agregado durante la síntesis de los materiales (Tabla 13), lo que demuestra que el método de preparación utilizado permite incorporar prácticamente la totalidad del wolframio introducido en la mezcla de síntesis.

Tabla 13. Contenido en W (%p) obtenido por análisis elemental SEM-EDX.

<b>Elemento</b>	<b>W1*</b>	<b>W2*</b>	<b>W3*</b>	<b>W4*</b>	<b>W**</b>
TW	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
TWN26	2.2	2.2	1.9	2.2	2.1
TWC26	1.8	1.9	2.1	1.9	1.9

\* Contenido de W en los cuatro puntos seleccionados en cada una de las muestras.

\*\* Contenido promedio de W en cada una de las muestras.

La cuantificación del C y del N contenido en el óxido mixto se llevó a cabo mediante análisis elemental por combustión. Los resultados obtenidos (Tabla 14) confirman la incorporación del N o C al óxido mixto. Sin embargo, estos datos, indican que, a diferencia del W, para el que la cantidad incorporada fue similar a la introducida en la mezcla de síntesis (2%p), la cantidad de nitrógeno o carbono presente en TW es muy inferior a la cantidad inicial introducida durante la síntesis. Las diferencias observadas pueden ser el resultado de la volatilización

de parte de los elementos no metálicos dopantes durante la calcinación de los xerogeles a altas temperaturas (450 °C).

Tabla 14. Resultados del análisis elemental por combustión (AEC).

<b>Elemento</b>	<b>Material</b>	<b>(%p)</b>
N	TWN2	0.05
	TWN14	0.10
	TWN26	0.18
C	TWC2	0.10
	TWC14	0.18
	TWC26	2.60

Con excepción de TWC26, estos resultados también podrían explicar que el tamaño de partícula entre los materiales dopados con N o C sea muy parecido. A diferencia de las concentraciones teóricas, la ligera diferencia entre los valores de carbono o nitrógeno incorporados a los sistemas TWC o TWN no provocaron un cambio en la estructura que conduzca a la formación de defectos o distorsiones de los planos cristalinos que modifiquen el tamaño de las partículas [190,208]. Aunado a lo anterior, para TWC2, TWC14 y TWC26, la similitud del tamaño de partícula entre ellas, indica que el efecto del multi-dopaje que produce las especies carbonáceas sobre la superficie del  $WO_3/TiO_2$  no tiene efecto sobre el tamaño de partícula [151,162].

Para TWC26 aunque por debajo de las concentraciones experimentales, una mayor cantidad de carbono depositado en la estructura de  $TiO_2$  comparado con sus similares TWC2 y TWC14, no influyen en el tamaño de partícula pero si ocluyen parte de los poros en la superficie del catalizador [162,212,213], siendo especialmente notable la disminución de la superficie específica (Tabla 12).

## V.6 Espectroscopía Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (DRUV-Vis).

Uno de los parámetros cruciales en la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  es la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) o “band-gap”, ya que corresponde a la longitud de onda de la radiación efectiva para la fotoexcitación del catalizador. Los espectros de absorción de las muestras dopadas y sin dopar se muestran en la Figura 19.

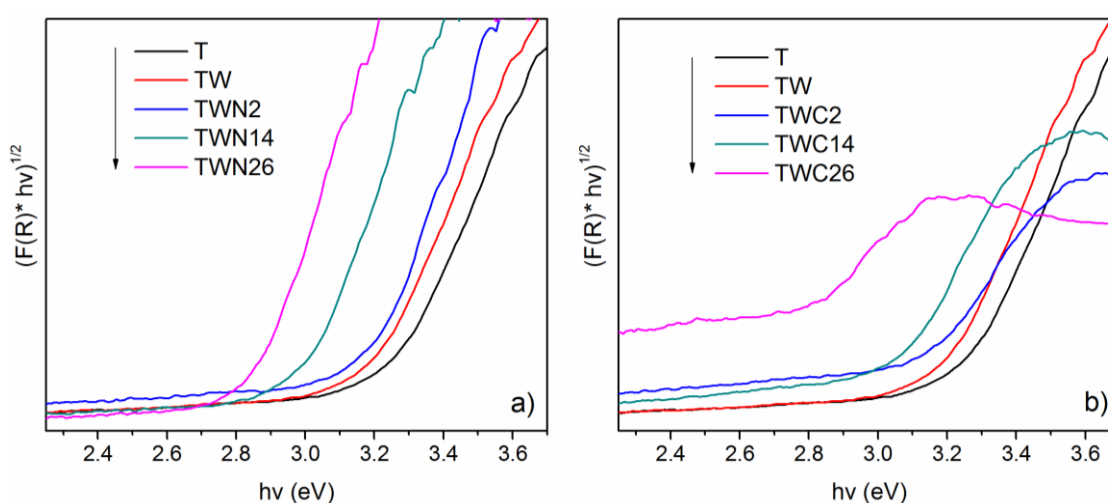


Figura 19. Espectros de DRUV-Vis del óxido de titanio puro y de los óxidos mixtos, sin dopar y dopados con diferentes cantidades de nitrógeno (a) y carbono (b).

De acuerdo con los espectros DRUV-Vis (Figura 19), la incorporación del  $\text{WO}_3$  en el  $\text{TiO}_2$  provocó el desplazamiento del borde de absorción del óxido mixto hacia la región visible del espectro, respecto al del  $\text{TiO}_2$  sin modificar. Se ha mencionado que el desplazamiento hacia el rojo depende en gran medida del método de preparación, la temperatura de calcinación y la naturaleza de los precursores [216]. Puesto que, tanto el método de preparación como la temperatura de calcinación son los mismos para todos los materiales, este efecto podría atribuirse a la presencia de  $\text{WO}_3$  en el óxido mixto. Se sabe que el valor



de la  $E_g$  del  $WO_3$  (2.8 eV) es menor que el del  $TiO_2$  anatasa (3.2 eV) [173,210,217], por lo tanto, la incorporación del  $WO_3$  en el  $TiO_2$  para formar el sistema mixto  $WO_3/TiO_2$ , introduce un nuevo nivel energético en la red cristalina del óxido mixto, disminuyendo así el ancho de banda del mismo [179,209,210,217,218].

A pesar de que, según el análisis por combustión, las cantidades de nitrógeno y carbono incorporadas al óxido mixto son pequeñas, los espectros UV-Vis muestran la existencia de una correlación inversa entre la cantidad de C o N incorporado y los valores de la  $E_g$  (Figura 20).

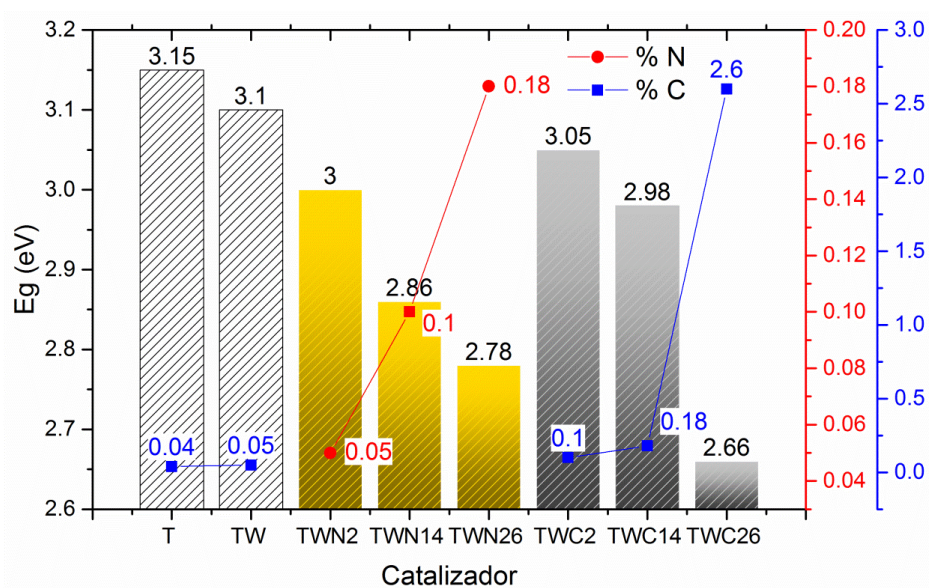


Figura 20. Valores de  $E_g$  y del contenido en C o N de los catalizadores sintetizados.

La disminución progresiva de la  $E_g$  a medida que aumenta la cantidad de N o C en el  $WO_3/TiO_2$  se ha relacionado con la sustitución parcial de átomos de oxígeno del  $TiO_2$  por átomos de C o N, lo que da lugar a la formación de nuevos niveles energéticos localizados ( $N2p$  o  $C2p$ ) por encima de la banda de valencia

del TiO<sub>2</sub> (O 2p), que facilitaría la transferencia de electrones de la BV a la BC cuando el material es irradiado con luz visible [219,220]. Aunque para TWC14 el contenido en carbono es igual que el contenido en nitrógeno en TWN26 (Figura 20), es probable que el número de átomos de oxígeno sustituidos por átomos de dopante sea mayor en el caso del nitrógeno que del carbono dando lugar a una mayor disminución del valor de E<sub>g</sub> con respecto al del óxido mixto sin dopar.

Por otro lado, es probable que en condiciones ricas de carbono (TWC26 = 2.66 %p) la disminución de la E<sub>g</sub> en este material obedezca al multidopaje de especies de carbono causado por reacciones redox de los compuestos formados a partir de la molécula precursora de carbono (glucosa) durante el tratamiento térmico, responsable del incremento de la coloración oscura observada en las muestras a medida que aumenta el porcentaje teórico de carbono dopante. Estas afirmaciones serán analizadas y confirmadas en la siguiente sección, en la que se aporta información acerca del entorno y el estado de oxidación de los átomos presentes que explica el desplazamiento del borde de absorción y la disminución de la E<sub>g</sub> en estos materiales.

## **V.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).**

La composición de la superficie de las muestras (a una profundidad de ~50-70 Å), así como el estado de oxidación y el entorno de coordinación de los elementos presentes en la misma, se estudió mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. La interpretación de los espectros XPS obtenidos requirió la deconvolución de algunos de ellos para lo que se hizo uso del software

PeakFit v4.12. Para el ajuste de las curvas se utilizó el modo gaussiana/lorentziana.

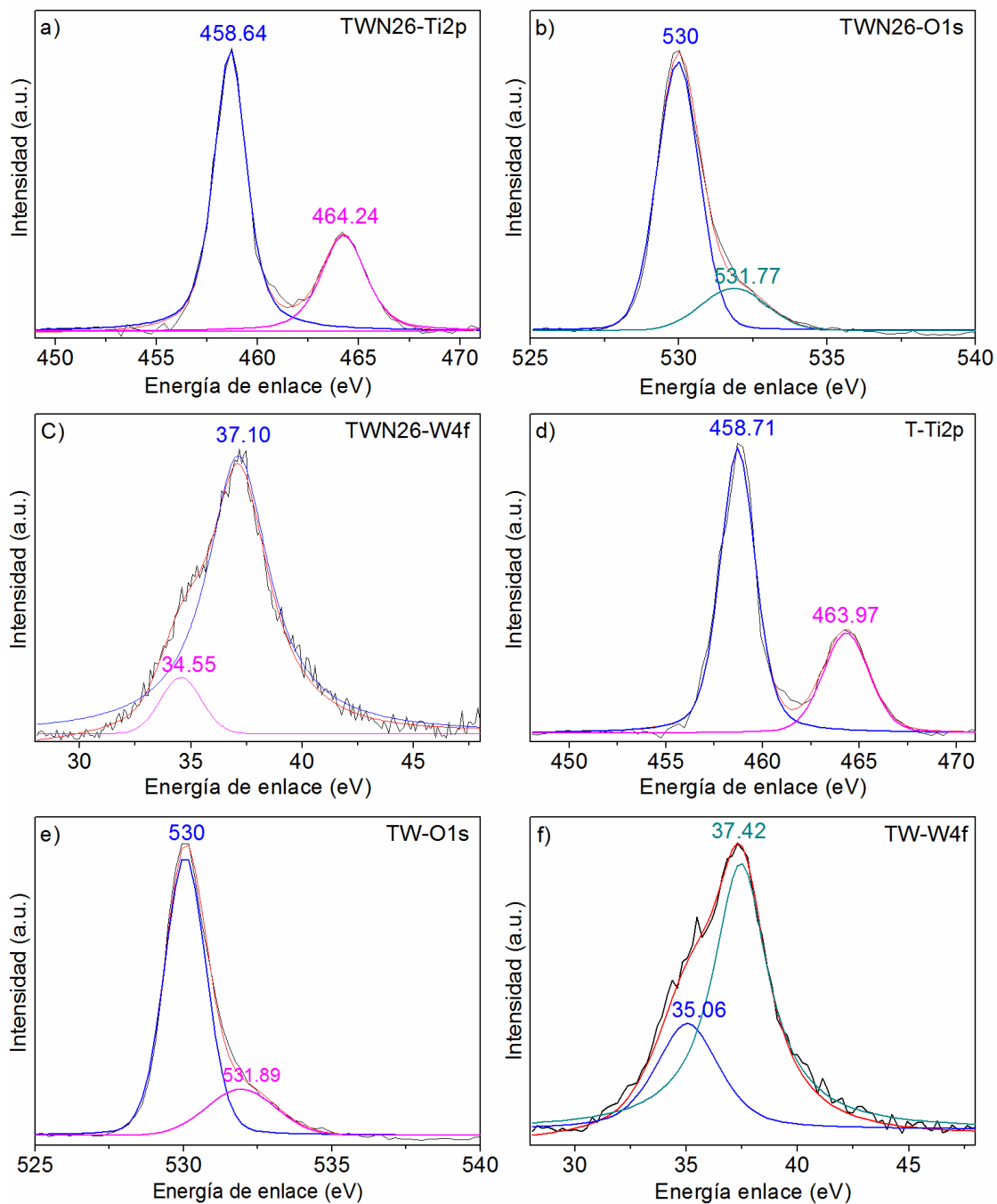


Figura 21. Espectros XPS de alta resolución en la región: Ti 2p para las muestras TWN26 (a) y T (d), W 4f para las muestras TWN26 (c) y TW(f) y, O 1s para las muestras TWN26 (b) y TW (e).

El espectro XPS de la muestra TWN26 en la región Ti 2p (Figura 21a) muestra dos picos, a 464.24 y 458.64 eV, que se han asignado a las señales  $Ti^{4+} 2p_{3/2}$  y  $Ti^{4+} 2p_{1/2}$ , respectivamente, características del  $Ti^{4+}$  enlazado al oxígeno en la red de la fase anatasa [78,221]. La región O 1s del espectro XPS (Figura 21b) de la misma muestra presenta una señal bien definida a 530 eV y un pico mucho más débil centrado a 531.77 eV. El pico más intenso a 530 eV ha sido asignado al oxígeno enlazado al titanio en óxidos de titanio mientras que el pequeño pico, centrado a 531.77 eV, puede atribuirse a la presencia de grupos hidroxilo o moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del  $TiO_2$  [189,221–224]. En cuanto a la región W 4f del espectro (Figura 21c), aparecen dos señales a 34.55 eV y 37.10 eV que se asignan a las energías de enlace de  $W 4f_{5/2}$  y  $W 4f_{7/2}$ , respectivamente. Estas energías de enlace son características de iones  $W^{6+}$  enlazados a átomos de oxígeno ( $WO_x$ ) [189,221,222]. Por tanto, los resultados descritos confirman que el método y la ruta de síntesis utilizados permiten la formación del sistema  $TiO_2/WO_3$ .

Con respecto a la incorporación de átomos de nitrógeno en la estructura del óxido mixto, la existencia de un pico a 397.2 eV en la zona del N 1s (Figura 22) demuestra la presencia de nitrógeno en la muestra. Algunos investigadores han asignado dicha energía de enlace a átomos de nitrógeno que sustituyen parcialmente átomos de oxígeno de la red del óxido [71,225,226]. Sin embargo, picos a 399, 400.7 y 406.5 eV han sido atribuidos, además de a nitrógeno sustitucional (N-Ti) [227,228], a la presencia de átomos de N que ocupan posiciones intersticiales en la estructura del  $TiO_2$  o a especies de nitrógeno quimisorbidas [71,160,229,230]. Gole y col. [228] y Chen y Burda [147], después

de estudiar fotocatalizadores  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  obtenidos a partir de diferentes precursores de nitrógeno, indicaron que la posición de la señal correspondiente al N 1s para átomos de nitrógeno que sustituyen átomos de oxígeno en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  podría depender en gran medida de la naturaleza del precursor usado durante la síntesis.

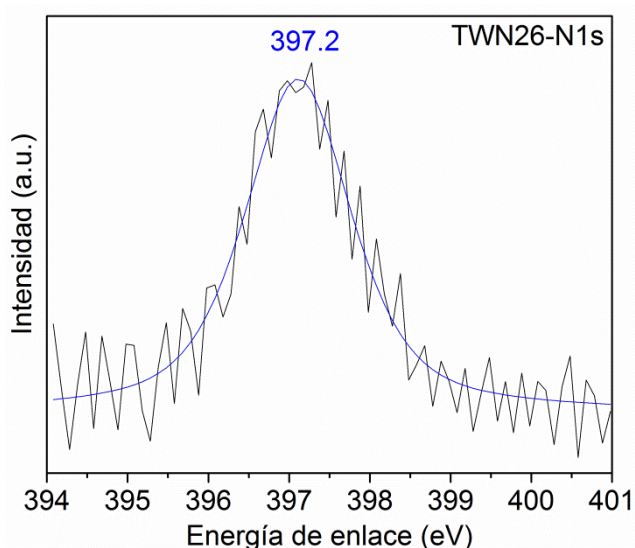


Figura 22. Espectro XPS de la muestra TWN26 en la región N 1s.

Ante esta controversia, se llevó a cabo un análisis más detallado de las distintas regiones del espectro XPS de la muestra TWN26, comparándolas con la región Ti 2p del  $\text{TiO}_2$  (T), y O 1s y W 4f del  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (TW). El análisis reveló que la energía de enlace Ti 2p<sub>3/2</sub> en el TWN26 (Figura 21a) (458.64 eV) es inferior a la correspondiente en el óxido de titanio puro (458.71 eV) (Figura 21d). Este desplazamiento indica que la interacción del Ti con los átomos adyacentes es diferente en ambas muestras. Dado que la electronegatividad del nitrógeno es menor que la del oxígeno, la densidad de los electrones alrededor de los cationes de titanio aumenta causando la disminución de la energía de enlace. El desplazamiento producido en la señal W 4f ( $\approx 0.32$  eV) del TWN26 (Figura 21c),

con respecto a la posición del mismo pico en el caso de la muestra TW (Figura 21f), confirma la presencia del N en la estructura cristalina del óxido mixto, que puede ser sustitucional o intersticial. Para dilucidar el tipo de dopaje del N, sustitucional o intersticial, se analizó la región O 1s del espectro de la muestra TWN26 con respecto al de la muestra TW. La energía similar de enlace (530 eV) obtenida en ambos casos (Figura 21b y Figura 21e) indica que el entorno de oxígeno no se ve afectado por la incorporación del nitrógeno lo que, unido a lo anterior, indica que el nitrógeno no ocupa posiciones intersticiales sino que sustituye parcialmente a átomos de oxígeno en la red del óxido pudiendo, por tanto, asignar la señal a 397.2 eV (Figura 22) en la región de N1s a átomos de N que se encuentran enlazados al Ti formando enlaces N-Ti [74,147]. De acuerdo con lo anterior, la sustitución parcial de átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno crea nuevos niveles electrónicos 2p por encima de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ , dando lugar a una disminución de su ancho de banda prohibida conforme aumenta la cantidad de N en  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (Figura 20), lo que se refleja en el desplazamiento del borde de absorción hacia regiones del visible de los materiales dopados con nitrógeno comparados con el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (Figura 19); esto facilita la transferencia de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción cuando la muestra es irradiada con luz visible [78,190,225,231].

En cuanto a las muestras dopadas con carbono, de acuerdo a los resultados de los análisis de caracterización anteriores, es evidente que concentraciones altas de carbono afectan al área superficial, la morfología de las partículas y la cristalinidad de la muestra. Es por ello que primero se analizarán

distintas regiones del espectro del catalizador TWC14 para después compararlas con las regiones correspondientes del espectro de la muestra TWC26. En la Figura 23 se muestran los espectros XPS correspondientes al óxido mixto TWC14 en las regiones Ti 2p, O 1s, W 4f y C 1s. Los espectros en las zonas Ti 2p, O 1s y W4f son similares a los obtenidos para los materiales dopados con nitrógeno y confirman la formación del óxido mixto  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  [221,232,233].

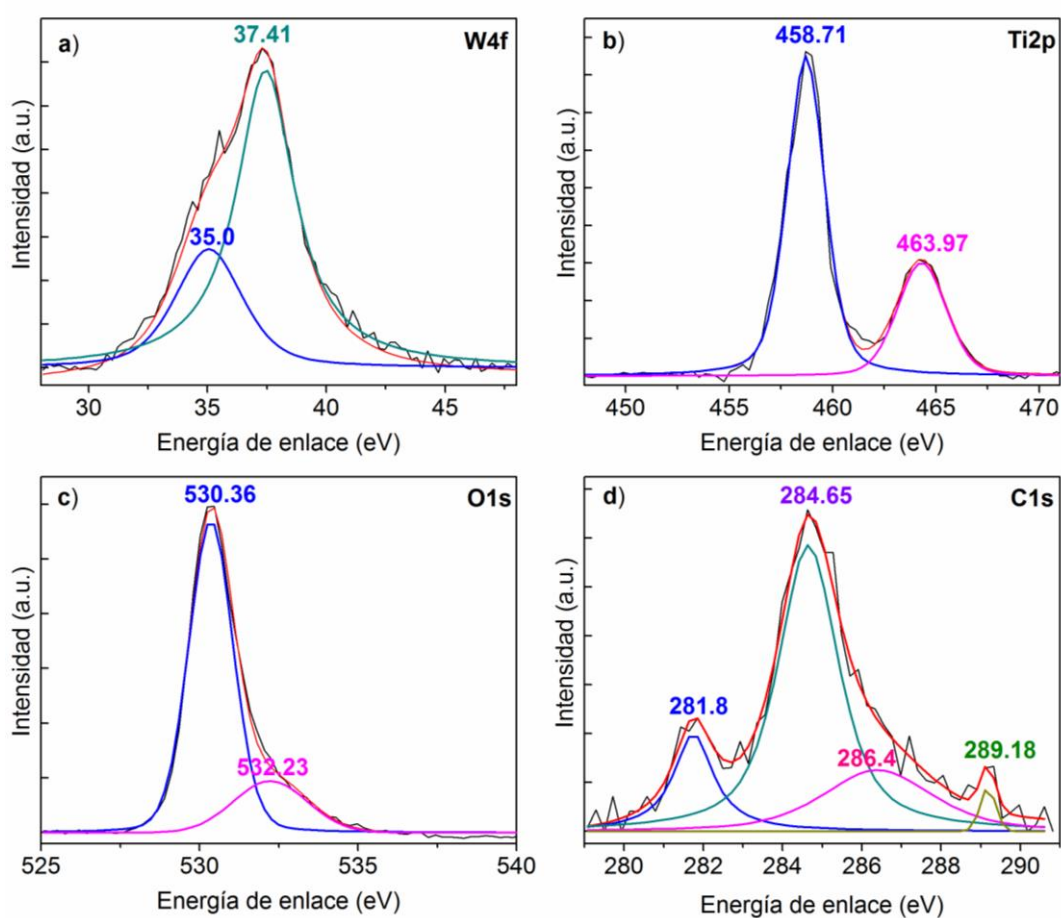


Figura 23. Espectros XPS de la muestra TWC14 en las regiones: Ti2p, O1s, W4f y C1s.

Con respecto a la incorporación de carbono en el  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , en la región C 1s, después de la deconvolución de la curva obtenida en el intervalo 279 - 291 eV (Figura 23d), se observaron cuatro picos a 281.80, 284.65, 286.40 y 289.18 eV

eV. De acuerdo con la bibliografía [234,235], el pico observado a 281.80 eV se asigna a átomos de C que han sustituido parte de los oxígenos de la red del óxido formando enlaces Ti-C-Ti. El pico a 284.65 eV es característico de C en enlaces C-C en lo que se denomina “adventitious carbon”, fina capa superficial de material carbonoso que se forma en la superficie de los materiales cuando son expuestos a la atmósfera antes de su análisis [164,212,236]. Los picos adicionales, a 286.40 y 289.18 eV se asignan a carbono en grupos C-O y C=O, respectivamente. Varios autores también han publicado que la señal a 286.40 eV corresponde a átomos de carbono introducidos en posiciones intersticiales del TiO<sub>2</sub> [153,162,164,213,237–239]. Por lo tanto, la presencia de carbono, tanto sustituyendo el oxígeno en red como ocupando posiciones intersticiales, crea nuevos estados localizados C 2p por encima de la banda de valencia de los niveles O 2p del TiO<sub>2</sub> que provocan el desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores (Figura 19) [28].

Al comparar los espectros en la región C 1s de las muestras TWC14 y TWC26 (Figura 24) se observó que la intensidad del pico a 281.80 eV que representa la formación de enlaces Ti-C (carbono sustitucional) es bastante inferior en el caso de la muestra con mayor contenido de carbono mientras que aumenta el pico a 286.05 eV. Estos resultados indican que, a concentraciones altas de carbono, se inhibe la incorporación del carbono sustitucional en la red del óxido y se propicia la incorporación de C en posiciones intersticiales. Por otro lado, el pico en 289.18 (TWC14-C1s) y 288.37 eV (TWC26-C1s) han sido atribuidos a carbono elemental en la superficie del material. Por lo tanto, al incrementar la cantidad de carbono añadida aumenta el contenido de carbono



en la superficie del fotocatalizador TWC26. Por tanto, uno de los factores que influyen en la mayor absorción de luz visible por parte del catalizador TWC26 (Figura 19b), con respecto al TWC14 se debe principalmente a las especies de carbono depositadas en la superficie de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  y no al C en posiciones sustitucionales en la red cristalina [151,235].

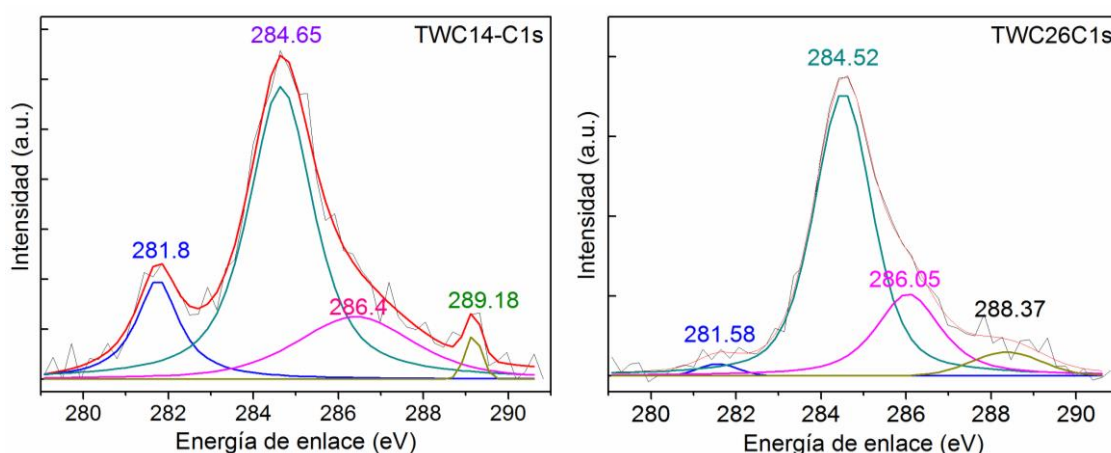


Figura 24. Espectros XPS de las muestras TWC14 y TWC26 en la región C1s.

## V.8 Conclusiones de la caracterización de los materiales.

Los resultados de caracterización confirmaron la formación de  $\text{WO}_3$ , que inhibe el crecimiento de los cristales, obteniendo de esta manera un óxido mixto con un área superficial ligeramente mayor a la del óxido puro. La presencia de W en el  $\text{TiO}_2$  provoca además el desplazamiento del borde de absorción del óxido mixto hacia la región visible. Los resultados de caracterización obtenidos también mostraron que las principales diferencias entre los óxidos mixtos dopados con carbono y los dopados con nitrógeno es la forma en que se incorporan los dopantes a la matriz del soporte. El análisis XPS mostró que los átomos de N se incorporan a la red del óxido de titanio sustituyendo parcialmente

a los átomos de oxígeno, lo que conduce a un mayor desplazamiento hacia el rojo del borde de absorción en comparación con el del  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  sin dopar. Sin embargo, para los materiales TWC, los resultados de XPS demostraron que el carbono puede ocupar tanto posiciones sustitucionales como intersticiales. En el caso de la muestra que contiene 2.6% de carbono (TWC26), se forman además otras especies de carbono sobre la superficie del catalizador que modifican las propiedades superficiales y estructurales del mismo, pudiendo afectar a la actividad fotocatalítica de los óxidos dopados con respecto al óxido puro.

## CAPÍTULO VI

### RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA A ESCALA DE LABORATORIO.

#### VI.1 Fotólisis del diclofenaco.

Antes de llevar a cabo las pruebas fotocatalíticas, se realizaron experimentos de fotólisis para estudiar el efecto de la luz solar sobre la degradación del diclofenaco en medio acuoso. Las condiciones experimentales fueron similares a las de las pruebas fotocatalíticas detalladas en la parte experimental de esta memoria con la única diferencia que no se añadió el catalizador.

Los resultados mostrados en la Figura 25 indican que el diclofenaco se fotodegrada rápidamente durante los primeros  $100 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada, alcanzando una degradación de aproximadamente el 54% y la liberación del 62% del cloro presente en el diclofenaco. A partir de  $100 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada, la velocidad de degradación disminuye lográndose una degradación máxima del 92% del diclofenaco inicial y la liberación completa del cloro a los  $400 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada. A diferencia de la cantidad del fármaco degradado, el contenido de COT sólo disminuyó alrededor de un 10% con respecto a la concentración inicial y se mantuvo relativamente constante a lo largo de todo el tratamiento, lo que indica que los productos de transformación fotogenerados tienen todavía un alto contenido de carbono y son más recalcitrantes que la molécula original. Por lo tanto, la degradación fotoquímica directa del diclofenaco en el ambiente contribuye a su transformación, pero no lo suficiente para

completar su mineralización. La degradación incompleta del diclofenaco provocó un cambio de coloración de la disolución que adquirió un color marrón que se mantuvo hasta el final del tratamiento de fotólisis (Figura 25).

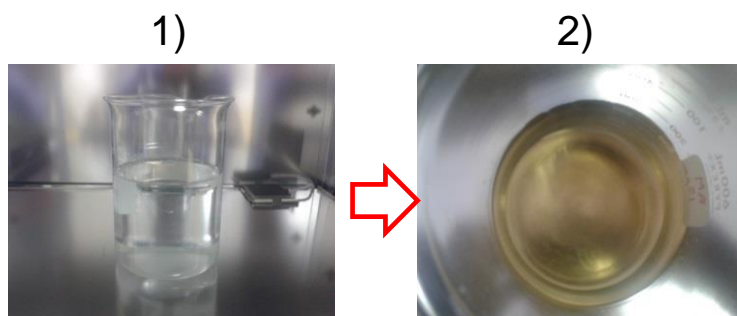
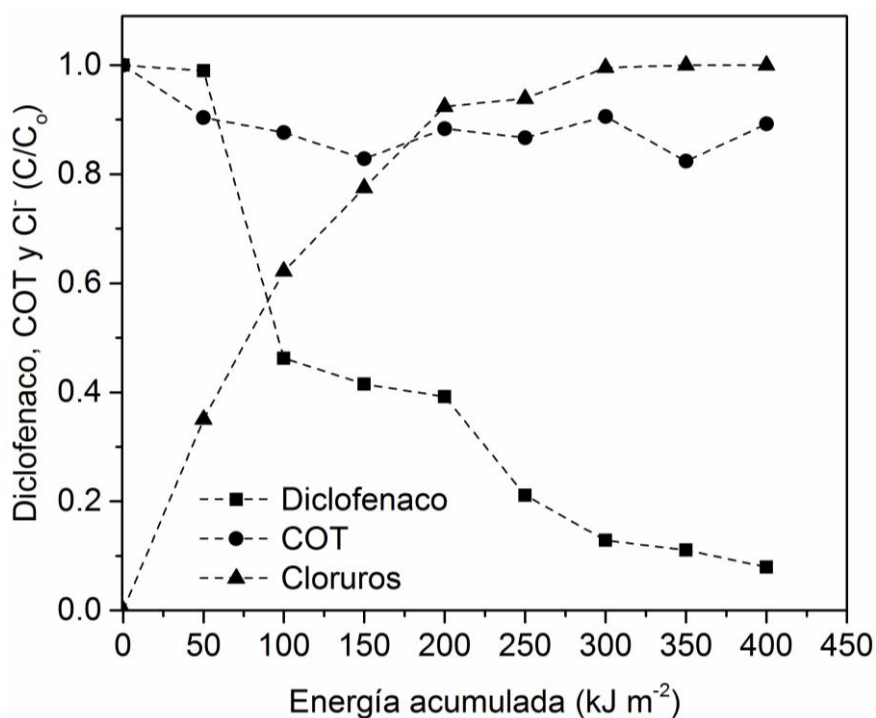


Figura 25. Evolución de cloruros, COT y diclofenaco durante el proceso de degradación por fotólisis. 1) Disolución inicial de diclofenaco. 2) Disolución al final del experimento.

Aunque se ha descrito la formación de moléculas de fenilo y bifenilo como PT del diclofenaco [43,107,109,240] durante la fotólisis, la coloración marrón adquirida por la disolución se asocia, generalmente, con la formación de carbazoles que son compuestos aromáticos tricíclicos consistentes en un anillo

de pirrol con dos anillos de benceno [41,107,109,240]. Durante la fotólisis solar del DCF no se identificaron compuestos de bajo peso molecular que podrían indicar la ruptura del anillo aromático de los productos de transformación generados, lo que evidencia la baja eficiencia de este proceso para mineralizar estas moléculas. Tanto los carbazoles como los bifenilos, así como los posibles derivados de estos compuestos que se puedan producir como resultado de la fotólisis del DCF, representan un riesgo para la biota acuática debido a su toxicidad crónica [241,242], por lo que es importante lograr la mineralización completa del diclofenaco y no sólo su transformación.

## **VI.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica a escala de laboratorio.**

### **VI.2.1 Análisis multifactorial de la actividad fotocatalítica de los sistemas T, TW, TWC y TWN en la descomposición de diclofenaco.**

Para conocer el efecto del catalizador en la degradación y posterior mineralización de diclofenaco se llevó a cabo la fotodegradación del fármaco en presencia de los diferentes catalizadores preparados en las condiciones descritas en la sección experimental. Los resultados de la actividad fotocatalítica mostraron que todos los materiales preparados, el TiO<sub>2</sub> puro (T), el óxido mixto sin dopar (TW) y dopado con carbono (TWC) o con nitrógeno (TWN), presentaron una actividad similar en cuanto a la transformación del DCF (Figuras 26a y 26b). Las curvas obtenidas para todos los fotocatalizadores mostraron una rápida transformación del DCF durante los primeros 100 kJ m<sup>-2</sup> de energía acumulada, lográndose una transformación de DCF del 63.29%, 68.03%, 75.83% y 79.34% cuando se usaron T, TW, TWC14 y TWN26 como catalizadores, respectivamente (Tabla 15).

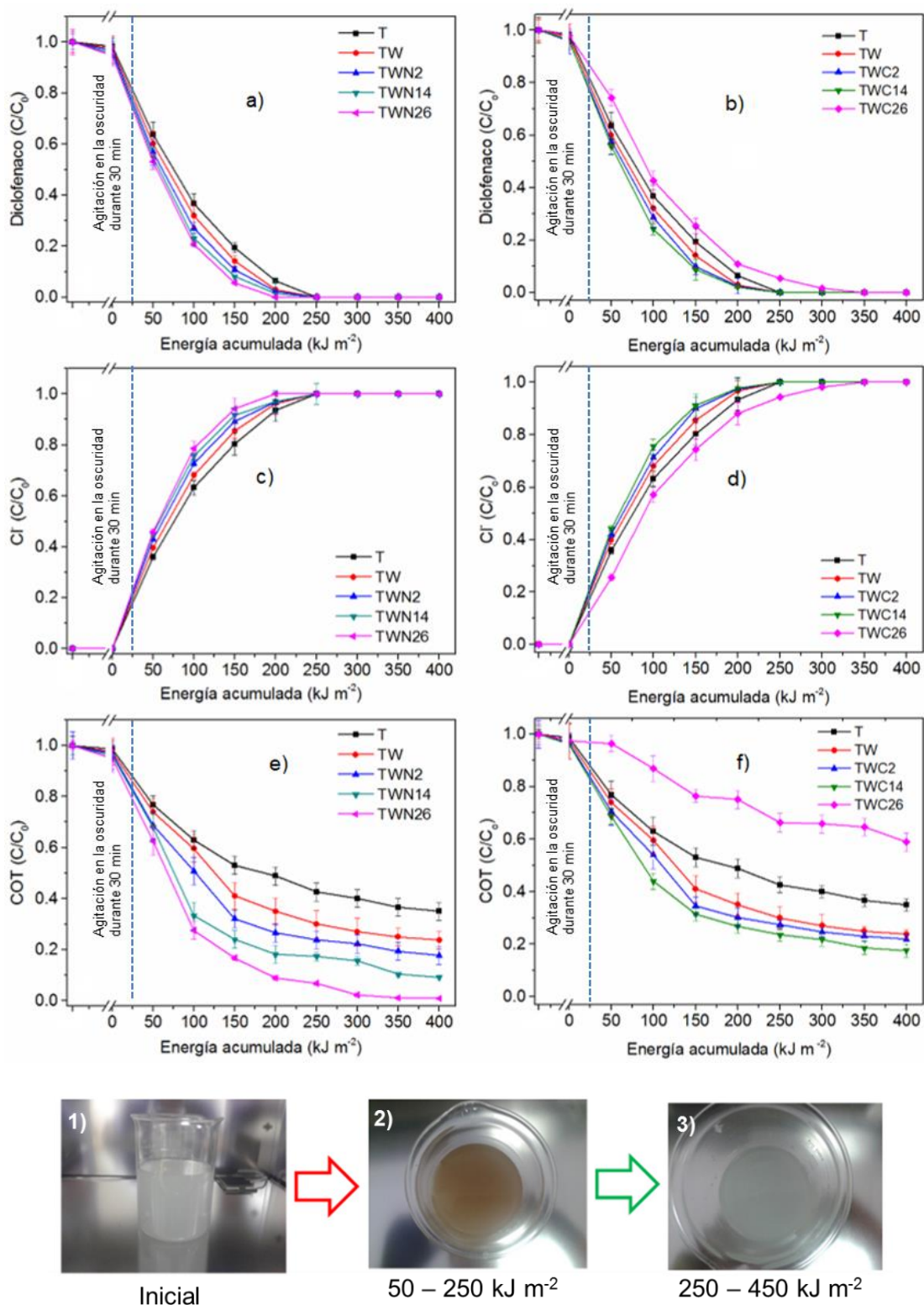


Figura 26. Evolución de la degradación y mineralización de diclofenaco (10 mg L<sup>-1</sup>) por fotocatalisis heterogénea utilizando como catalizadores el óxido de titanio puro (T), el óxido mixto sin dopar (TW) y dopado con nitrógeno (TWN) y carbono (TWC). a) y b): Disminución de la concentración de DCF, c) y d): Liberación de cloruros; e) y f) COT. 1) Antes de irradiar con luz solar, 2) durante el tratamiento y 3) al final del tratamiento.

Tabla 15. Porcentajes de degradación del DCF, liberación de cloruros y reducción del COT haciendo uso de luz solar simulada y de los fotocatalizadores T, TW, TWN, y TWC.

Catalizador	DCF		Cl <sup>-</sup>		COT	
	100	250	100	250	100	400
	$\text{kJ m}^{-2}$	$\text{kJ m}^{-2}$	$\text{kJ m}^{-2}$	$\text{kJ m}^{-2}$	$\text{kJ m}^{-2}$	$\text{kJ m}^{-2}$
T	63.29	100.00	63.22	100.00	36.95	64.96
TW	68.03	100.00	68.06	100.00	40.42	76.20
TWN2	72.92	100.00	72.74	100.00	49.15	82.24
TWN14	76.94	100.00	75.65	100.00	66.70	90.60
TWN26	79.34	100.00	78.59	100.00	72.30	<b>99.12</b>
TWC2	71.34	100.00	71.29	100.00	46.00	78.13
TWC14	75.83	100.00	75.49	100.00	56.00	82.40
TWC26	57.28	94.50	57.11	94.00	22.99	34.15

Paralelamente a la transformación del DCF, y de manera similar, aumentó la concentración de cloruro en el medio alcanzándose valores de entre 63.22% y 78.59% durante los primeros  $100 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada (Figura 26c y 26d y Tabla 15). A partir de los  $100 \text{ kJ m}^{-2}$ , aunque la velocidad de la degradación del DCF disminuyó, se logró su completa transformación al alcanzar los  $\approx 200 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada con el catalizador TWN26 y a los  $\approx 250 \text{ kJ m}^{-2}$  cuando se utilizaron como fotocatalizadores las muestras T, TW y TWC14, mientras que por fotólisis, a esta misma cantidad de energía acumulada ( $\approx 250 \text{ kJ m}^{-2}$ ), se logró sólo una degradación del 80% del diclofenaco inicial (Figura 25). Un comportamiento similar fue observado en la liberación de los iones cloruro vía descomposición fotocatalítica del DCF (Figura 26c y 26d). Estos resultados evidencian que la velocidad de transformación de la molécula aumenta gracias a la presencia del fotocatalizador en comparación con los resultados obtenidos

por fotólisis, lo que demuestra el efecto positivo de los catalizadores en el sistema de reacción.

A diferencia de la transformación de diclofenaco (Figura 26a, 26b, 26c y 26d), los resultados de la reducción de COT que se muestran en las Figuras 26e y 26f, indican que la mineralización fue más lenta y que, dadas las mayores diferencias existentes entre las distintas curvas, se ve más afectada por las características del tipo de catalizador. Esto significa que las primeras reacciones que se producen solamente oxidan parcialmente el fármaco conduciendo a la formación de productos intermedios más recalcitrantes que la molécula original. Algunos investigadores han publicado que la vía de degradación de diclofenaco por FH bajo radiación solar se caracteriza por la oxidación de la molécula y la posterior formación de especies de fenilo, bifenilo e iminoquinona, siendo estas últimas las responsables del color marrón [147,160,230] observado en todas las corridas experimentales entre 50 y 250 kJ m<sup>-2</sup> (Figura 26-2). Los resultados anteriores sugieren, por tanto, que, en el intervalo de 0 a 250 kJ m<sup>-2</sup> de energía acumulada, el diclofenaco se degrada para dar lugar fundamentalmente a la formación de productos quinónicos [7,243].

A partir de 250 kJ m<sup>-2</sup> de energía acumulada la disolución se volvió incolora (Figura 26-3). Packer y col. [43] han descrito que la oxidación del DCF conduce a la formación de clorofenoles, catecoles y quinonas, a partir de los cuales se inicia la liberación de iones cloruros y la formación de ácidos carboxílicos, que por su naturaleza ácida, disminuyen el pH de la disolución. En nuestro caso, independientemente del catalizador utilizado, el pH disminuyó



desde un valor inicial de aproximadamente 6.7 a aproximadamente 3.8. Este resultado, aunado a la disminución del carbono orgánico mostrada en la Figura 28e, indica la mineralización completa (>99%) del diclofenaco y de sus productos de transformación para valores de energía acumulada de entre 350 y 400 kJ m<sup>-2</sup> cuando se utilizó como catalizador la muestra TWN26. Concretamente, la eficiencia de mineralización a 400 kJ m<sup>-2</sup> aumentó en la secuencia TWC26 (34.15%) < T (64.96%) < TW (76.20%) < TWC2 (78.13%) < TWC14 (82.40%) < TWN2 (82.24%) < TWN14 (90.6%) < TWN26 (99.12%) (Tabla 15). El fenómeno que inhibe la actividad fotocatalítica de TWC26 se explica más adelante en esta sección.

Con el objetivo de saber si las diferencias obtenidas entre los catalizadores son estadísticamente significativas se realizó un análisis estadístico multifactorial completo de estos resultados. Los factores y niveles de cada factor, además de la variable respuesta, considerados para el diseño factorial fueron los descritos en la sección experimental. En cada corrida experimental se mantuvo constante la concentración inicial de diclofenaco (10 mg L<sup>-1</sup>), la carga de catalizador (1g L<sup>-1</sup>) y el pH inicial de la disolución (6.7).

De acuerdo con los datos del ANOVA realizado para cada variable de respuesta (Tabla 16), el tipo de fotocatalizador y la energía de luz acumulada tienen efecto estadísticamente significativo en la mineralización del diclofenaco (P<0.05) tanto para la degradación del DCF como para la liberación de cloruros y la reducción del COT.

Tabla 16. Análisis de varianza para la degradación del DCF, la liberación de cloruros y la reducción del COT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) - Suma de cuadrados Tipo III.

<b>Análisis de varianza para la degradación del diclofenaco</b>					
<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Fotocatalizador	5.83347	7	0.833352	8.27	0.0000
B: Energía acumulada ( $\text{kJ m}^{-2}$ )	747.524	8	93.4405	926.81	0.0000
RESIDUOS	5.64587	56	0.100819		
TOTAL (CORREGIDO)	759.003	71			
<b>Análisis de varianza para la liberación de cloruros</b>					
<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Fotocatalizador	0.307067	7	0.0438667	7.36	0.0000
B: Energía acumulada ( $\text{kJ m}^{-2}$ )	45.1295	8	5.64119	945.95	0.0000
RESIDUOS	0.333958	56	0.00596354		
TOTAL (CORREGIDO)	45.7705	71			
<b>Análisis de varianza para la reducción del COT</b>					
<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Fotocatalizador	44.6433	7	6.37762	43.99	0.0000
B: Energía acumulada ( $\text{kJ m}^{-2}$ )	130.442	8	16.3053	112.47	0.0000
RESIDUOS	8.11862	56	0.144975		
TOTAL (CORREGIDO)	183.204	71			

Para el factor B (energía acumulada), la Figura 27 indica que tanto el  $\text{TiO}_2$  sin modificar como los materiales modificados con W y dopados con diferentes concentraciones de C o N, presentan diferencias estadísticas en función de la energía acumulada. Es decir que cada cuanto de energía acumulada en el sistema de reacción influye en las reacciones redox del mecanismo fotocatalítico que hacen posible la transformación y posterior mineralización del DCF, requiriendo un total de aproximadamente  $400 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada para mineralizar el 99% del diclofenaco empleando TWN26 como catalizador.

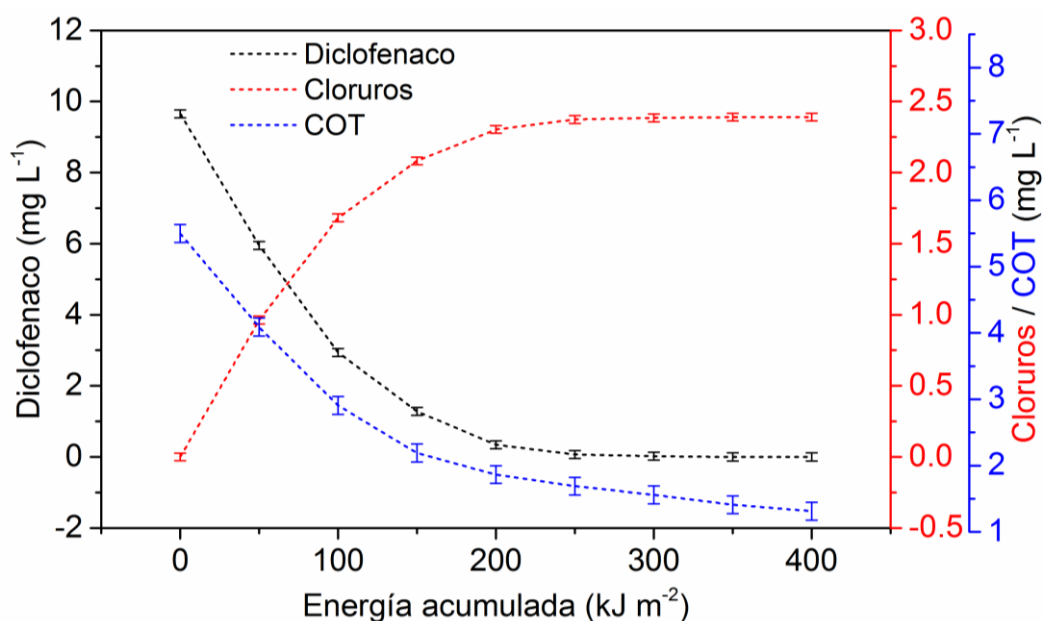


Figura 27. Medias e intervalos de confianza Fisher LSD para la degradación y mineralización de diclofenaco, en función de la energía acumulada con un 95% del nivel de confianza.

En cuanto al factor A (tipo de catalizador) los datos ilustrados en la Figura 28 indican que, aunque TW fue más eficiente que T en la liberación de cloruros y la degradación del diclofenaco, en la comparación múltiple de las medias de este factor, no fueron identificadas diferencias estadísticas significativas entre estos. Sin embargo, tanto en la degradación de DCF (Figura 28a) como en la liberación de cloruros (Figura 28b), se observaron diferencias estadísticas significativas cuando se usó TWC14, TWN14 o TWN26 como fotocatalizador. No obstante, entre los fotocatalizadores TWC14, TWN14 y TWN26, no se observaron diferencias estadísticas significativas. Por lo tanto, con excepción del TWN2, TWC2 y TWC26, tanto la transformación del diclofenaco como la liberación de cloruros se ve favorecida con la incorporación de un 0.1%p (TWN14) o un 0.18%p (TWN26) de N, o un 0.18%p de C (TWC14) en el TW. La eficiencia máxima para ambas variables respuesta se obtuvo con el material TWN26 (Deg:  $1.930 \pm 0.106 \text{ mg L}^{-1}$  y  $\text{Cl}^- = 1.910 \pm 0.026 \text{ mg L}^{-1}$ ) con diferencias

estadísticas significativas tanto con respecto a T (Deg:  $0.563 \pm 0.299 \text{ mg L}^{-1}$  y  $\text{Cl}^- = 0.121 \pm 0.073 \text{ mg L}^{-1}$ ) como con respecto a TW (Deg:  $0.363 \pm 0.299 \text{ mg L}^{-1}$  y  $\text{Cl}^- = 0.076 \pm 0.073 \text{ mg L}^{-1}$ ).

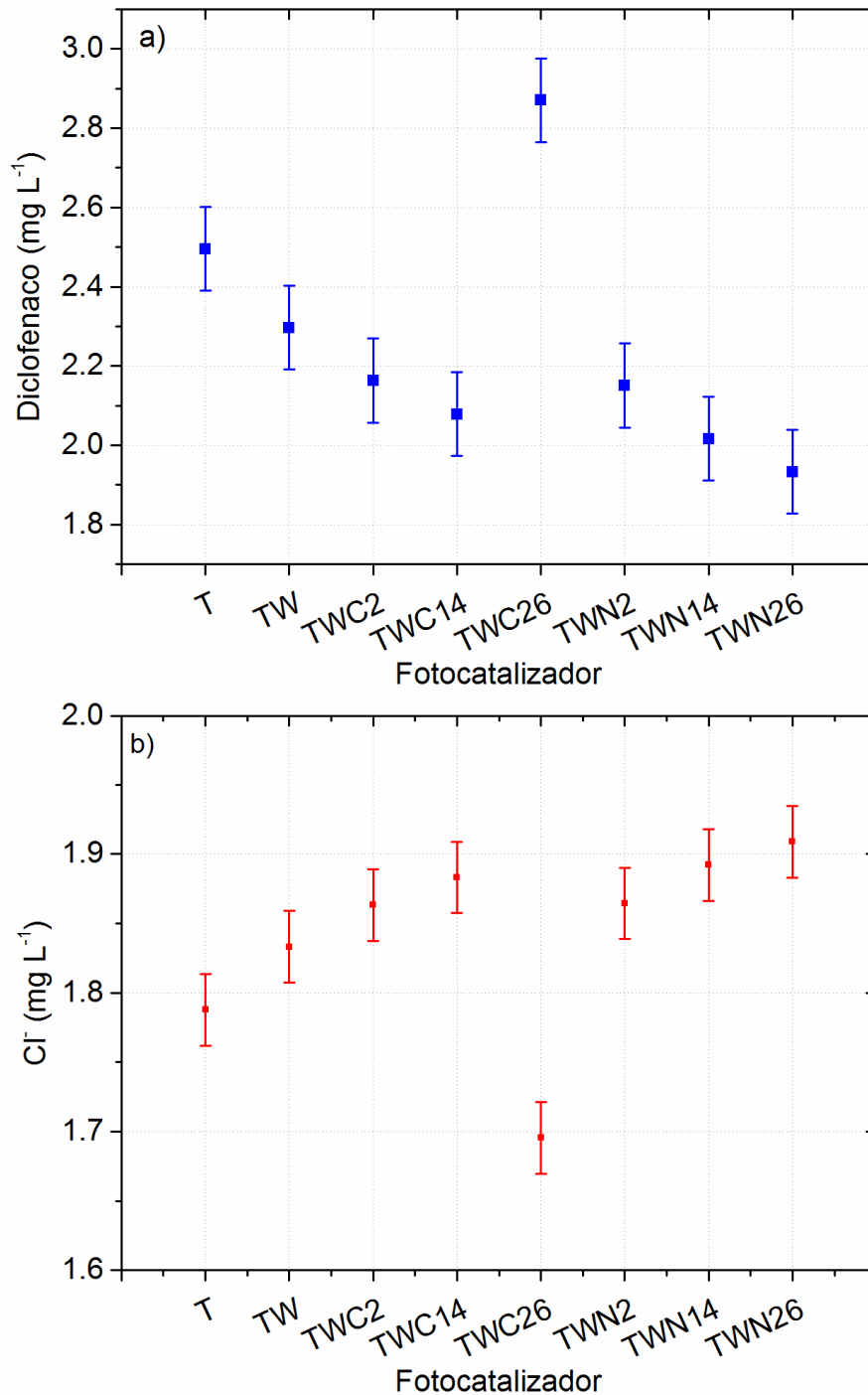


Figura 28. Medias e intervalos de confianza Fisher LSD para la degradación (a) y mineralización de diclofenaco con liberación de cloruros (b) en función del tipo de catalizador.

Con respecto a la reducción del COT, de acuerdo con la Figura 29, el óxido mixto (TW) fue más eficiente que el  $\text{TiO}_2$  con diferencias estadísticas de  $0.517 \pm 0.360 \text{ mg L}^{-1}$ . La mayor eficiencia demostrada por el óxido mixto está relacionada con el desplazamiento hacia el visible del borde de absorción que produce la incorporación del  $\text{WO}_3$  al óxido de titanio, así como a la capacidad del  $\text{WO}_3$  de actuar como trampa de los electrones fotogenerados e inhibir la recombinación de los pares  $e^-/h^+$ .

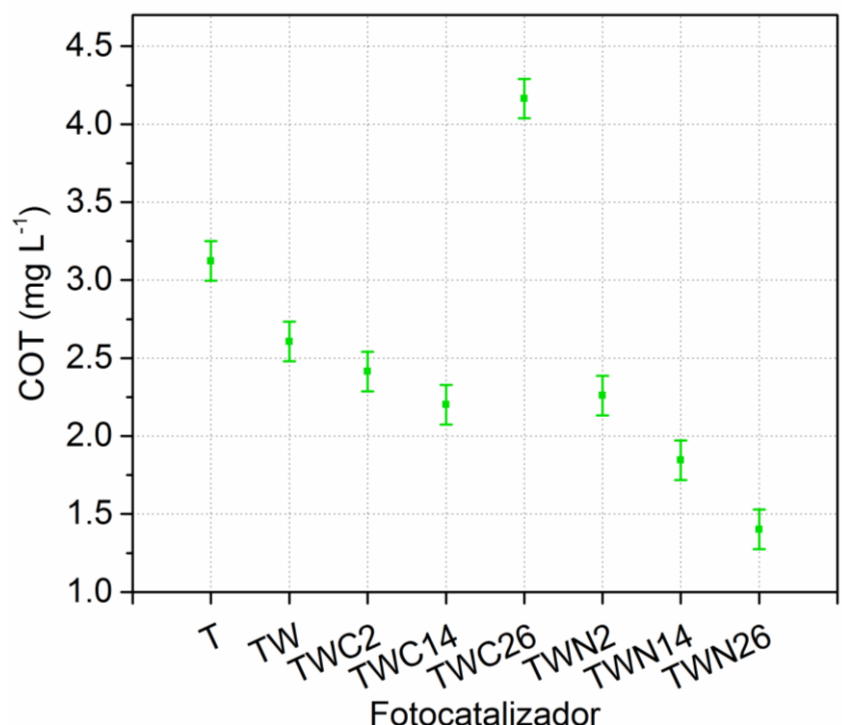


Figura 29. Medias e intervalos de confianza Fisher LSD para la mineralización del DCF con formación de  $\text{CO}_2$  en función del tipo de catalizador.

Sin embargo, la reducción del COT fue superior en el caso de los óxidos mixtos dopados con nitrógeno o carbono con máximas diferencias estadísticas significativas de  $0.406 \pm 0.360 \text{ mg L}^{-1}$  (TWC14) y  $1.206 \pm 0.360 \text{ mg L}^{-1}$  (TWN26), con respecto al óxido mixto. Por lo tanto, se sugiere el siguiente mecanismo secuencial para explicar el efecto sinérgico de la incorporación del no metal

dopante (C o N) y del  $\text{WO}_3$  en las propiedades electrónicas del  $\text{TiO}_2$  anatasa que mejoró el rendimiento fotocatalítico de los sistemas TWN y TWC usando luz solar como fuente de radiación (Figura 30). Cuando átomos de carbono o de nitrógeno se incorporan sustituyendo a algunos átomos de oxígeno de la red del  $\text{TiO}_2$  los orbitales 2p del C o en su caso del N forman una nueva banda por encima de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ . Como resultado, se disminuye el ancho de banda prohibida del óxido. Con la absorción de la luz visible, los electrones son transferidos desde estos niveles de impurezas al estado 3d del Ti (banda de conducción), reduciendo el  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  al mismo tiempo que se forma un hueco positivo en la banda de valencia. Posteriormente, debido a la diferencia de potencial de reducción entre el  $\text{WO}_3$  (-0.03 V) y el  $\text{TiO}_2$  (-0.4 V), el  $\text{Ti}^{3+}$ , previamente producido por reducción, es oxidado por transferencia de electrones a la BC de  $\text{WO}_3$ , que actúa como trampa para los electrones fotogenerados [181]. El  $\text{W}^{6+}$  reducido a  $\text{W}^{5+}$  vuelve a su estado de oxidación inicial por reacción con aceptores de electrones ( $\text{O}_2$ ) adsorbidos en la superficie del catalizador, lo que mejora la separación de los portadores de carga [185,244]. Simultáneamente, donantes de electrones ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorbidos sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  reaccionan con los huecos de la banda de valencia para producir radicales hidroxilo con un alto potencial de oxidación [47,48]. Consecuentemente, a través de estas reacciones redox el efecto cooperativo de  $\text{WO}_3/\text{N}$  o  $\text{WO}_3/\text{C}$  aumenta la capacidad de mineralización de los sistemas TWN o TWC con respecto a TW y T a medida que la cantidad de nitrógeno o carbono incorporado se incrementa hasta 0.18%p para TWC14 y TWN26, lo que se demuestra por la mayor disminución del COT a  $400 \text{ kJ m}^{-2}$ :  $1.400 \pm 0.128 \text{ mg L}^{-1}$  de COT residual para TWN26 y  $2.200 \pm 0.127$

mg L<sup>-1</sup> para TWC14, en comparación con 3.120 ± 0.137 mg L<sup>-1</sup> del óxido puro y 2.600 ± 0.126 mg L<sup>-1</sup> del óxido mixto sin dopar (Figura 29).

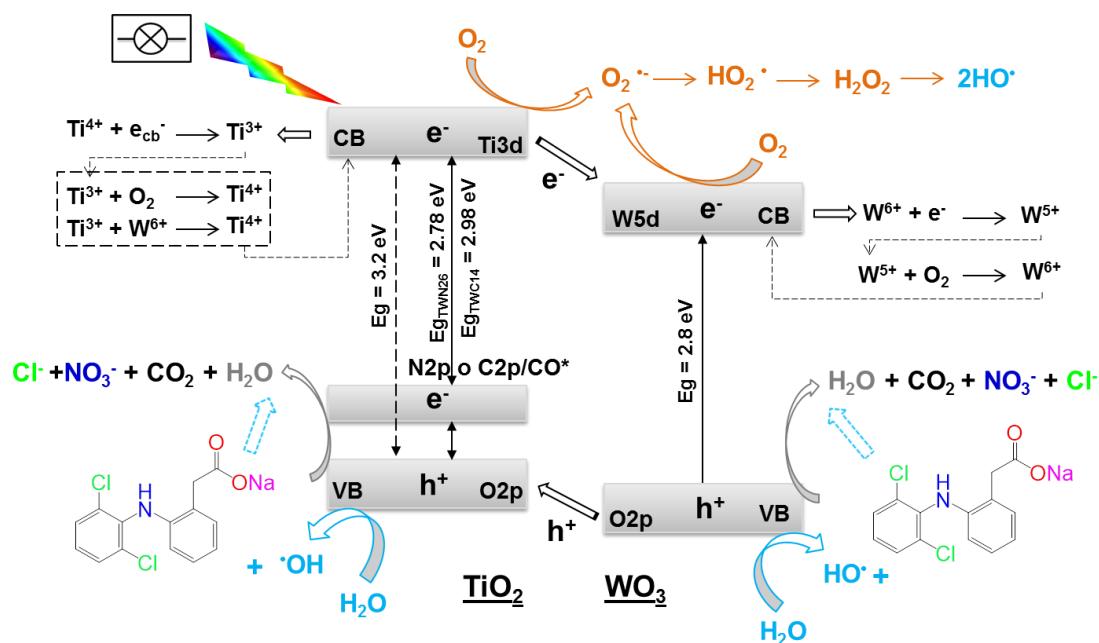


Figura 30. Propuesta de la transferencia y separación de cargas en WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> –A (A=N o C).

El fenómeno descrito fue más evidente en las muestras dopadas con nitrógeno. La eficiencia máxima se obtuvo con el catalizador TWN26 y fue de 1.400 ± 0.128 mg L<sup>-1</sup> de COT residual a 400 kJ m<sup>-2</sup>, seguido del catalizador TWN14 para el que el COT residual fue de 1.850 ± 0.128 mg L<sup>-1</sup> (Figura 29). De acuerdo con los resultados de la caracterización de los materiales, se puede inferir que la mayor eficiencia obtenida con estos dos fotocatalizadores puede ser atribuida a la mayor reducción del ancho de banda ( $E_g$ ) que se produce por la incorporación de un 0.1%p (TWN14) o 0.18%p (TWN26) de nitrógeno a la red del óxido [78,225,245], que permite aumentar la absorción de fotones de la región visible contenidos en la luz solar, favoreciendo así la producción de los radicales  $\cdot OH$  responsables de la oxidación del contaminante.

En cuanto al efecto de la incorporación del carbono al óxido mixto, en las muestras dopadas con carbono también se observó una disminución de la  $E_g$  al aumentar el contenido de C (Figura 19). Sin embargo, de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 29, el efecto positivo de este fenómeno sobre la actividad fotocatalítica sólo se observó hasta la muestra TWC14 (0.18%p de C) ( $2.201 \pm 0.127 \text{ mg L}^{-1}$ ), con diferencias significativas con respecto a TW y no significativas con respecto a TWC2, alcanzando un máximo de 82.4% de mineralización del DCF a  $400 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada. Al incrementar el contenido de carbono del óxido mixto a 2.6%p (TWC26), la actividad fotocatalítica disminuyó ( $\text{COT} = 4.164 \pm 0.127 \text{ mg L}^{-1}$ ) con respecto a TWC14 e incluso con respecto al óxido puro ( $3.123 \pm 0.127 \text{ mg L}^{-1}$ ) y al óxido mixto sin dopar ( $2.607 \pm 0.127 \text{ mg L}^{-1}$ ). Considerando el incremento de la coloración oscura de este material al aumentar la cantidad de carbono dopante, la disminución de la eficiencia de TWC26 puede atribuirse a un exceso de especies de carbono residuales presentes en el material tras el tratamiento térmico a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas especies, además de disminuir la cantidad de carbono incorporado en sustitución de átomos de oxígeno del  $\text{TiO}_2$ , pueden ocluir parte de los sitios activos presentes en la superficie del fotocatalizador. Por otra parte, dada su coloración oscura, el material debe absorber en mayor cantidad la radiación electromagnética que entra en contacto con él, disminuyendo así la cantidad de fotones disponibles para activar el semiconductor. La combinación de los fenómenos mencionados explica la menor actividad fotocatalítica de los materiales dopados con carbono (TWC) con respecto a los materiales dopados con nitrógeno (TWN).



### **VI.2.2 Conclusiones respecto a la degradación de DCF con los diferentes catalizadores.**

Los resultados descritos demuestran que, en el caso de los óxidos mixtos dopados con carbono, el efecto cooperativo del carbono y el  $\text{WO}_3$  en el  $\text{TiO}_2$  fue el responsable de la mayor actividad mostrada por el catalizador TWC14 en la oxidación fotocatalítica del DCF al ser activado con luz solar natural. Sin embargo, en el caso del catalizador TWC26 las especies carbonáceas depositadas sobre la superficie del material envenenan parte de los sitios activos presentes en la superficie y absorben parte de los fotones que inciden sobre la superficie del material impidiendo su eficiente función fotocatalítica.

En el caso de los óxidos mixtos dopados con nitrógeno, la modificación de la configuración electrónica de la estructura anatasa de  $\text{TiO}_2$ , debido al acoplamiento de  $\text{WO}_3$  y a la introducción de 0.18%p de nitrógeno (muestra TWN26), reveló que el efecto sinérgico de ambos factores ( $\text{WO}_3/\text{N}$ ) mejoró su actividad fotocatalítica en la mineralización del DCF usando luz solar simulada como fuente de activación, logrando prácticamente la completa mineralización de este fármaco, en contraste con los resultados obtenidos para  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  y  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3\text{-C}$  para los que, en el mejor de los casos (usando TWC14), se alcanzaron valores de mineralización del 82.40%.

### **VI.2.3 Optimización de la degradación de diclofenaco durante el tratamiento fotocatalítico.**

La optimización del procedimiento fotocatalítico se realizó a partir de un conjunto mínimo de experimentos utilizando la metodología de superficie de respuesta, considerando como variables independientes y variable dependiente las descritas en la sección experimental. El sistema de reacción contenía 10 mg

L<sup>-1</sup> de DCF y una cantidad variable del catalizador que presentó mayor actividad en los estudios anteriores, el etiquetado como TWN26. La Tabla 17 muestra los niveles de las variables (cantidad de TWN26 y el pH inicial de la solución de diclofenaco) consideradas en este estudio además de los resultados experimentales y calculados para el factor de respuesta (Y), que corresponde a la eficiencia de mineralización (%) después de 300 kJ m<sup>-2</sup> de energía acumulada.

Tabla 17. Resultados experimentales del diseño factorial de la mineralización fotocatalítica del diclofenaco.

<b>Carga de TWN26, X<sub>1</sub> (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH inicial de la disolución, X<sub>2</sub></b>	<b>Eficiencia de mineralización, Y<sub>Exp</sub> (%)</b>	<b>Eficiencia de mineralización, Y<sub>Calc</sub> (%)</b>
-1	-1	79.80	80.82
1	-1	80.00	83.30
-1	1	80.90	80.64
1	1	70.20	72.21
-1,41421	0	80.90	86.13
1,41421	0	79.90	82.15
0	-1,41421	86.10	87.64
0	1,41421	76.30	80.20
0	0	90.46	90.42
0	0	91.06	90.42
0	0	89.76	90.42

Debido a que las variables de entrada presentan diferentes unidades dimensionales, estas sólo pueden compararse si se normalizan a una unidad común. Por lo tanto, se usaron variables codificadas durante el procedimiento de modelado. Los valores codificados asignados para realizar los cálculos aparecen en la Tabla 17: X<sub>1</sub> para la carga del catalizador TWN26 y X<sub>2</sub> para el pH inicial de la disolución de diclofenaco. De esta manera las variables de entrada pudieron ser utilizadas en la expresión de la ecuación 6.1. En la tercera columna de la

Tabla 17 se presentan los valores experimentales obtenidos para el factor de respuesta ( $Y_{Exp}$ ) y en la cuarta columna se presentan los valores calculados por medio del procedimiento de modelado ( $Y_{Calc}$ ).

Como solución de la matriz de los datos presentados en la Tabla 17, se obtuvo una expresión polinomial de segundo grado que empíricamente describe la eficiencia del proceso fotocatalítico. Esta expresión matemática (Ecuación 6.1) describe el porcentaje de mineralización fotocatalítica de diclofenaco en las condiciones dadas y no es válida para otro contaminante diferente. Los coeficientes del polinomio representan el peso de cada variable ( $X_1$ ,  $X_2$ ), correspondientes a la carga de TWN26 y al pH inicial de la disolución del diclofenaco, y a la interacción entre ellos:

$$Y = 90.43 - 1.49X_1 - 2.82X_2 - 5.78X_1^2 - 5.38X_2^2 - 2.73X_1 X_2 \quad (6.1)$$

La similitud entre los valores obtenidos por el modelo ( $Y_{calc}$ ) y los datos experimentales ( $Y_{exp}$ ) (Tabla 17) demuestran una estrecha correspondencia entre el modelo matemático y los experimentos ( $p < 0.0001$ ), lo que valida la ecuación propuesta (Ecuación 6.1). Por lo tanto, se puede deducir que teniendo en cuenta sólo el efecto de primer orden en la ecuación 6.1, las condiciones óptimas para la mineralización fotocatalítica de diclofenaco son una carga de catalizador TWN26 ( $X_1$ ) de  $1 \text{ g L}^{-1}$  y un pH inicial de la disolución de diclofenaco ( $X_2$ ) de 6.5, respectivamente, ya que es para estos valores para los que se obtiene un valor numérico más alto de la eficiencia de mineralización ( $Y$ ) aplicando dicha ecuación. Además, aunque ambas variables  $X_1$  y  $X_2$ , afectan al proceso

fotocatalítico,  $X_2$  (el pH inicial de la disolución) tiene una mayor influencia en la mineralización del diclofenaco, ya que el valor de su coeficiente es mayor que el observado para  $X_1$  (la carga del catalizador). También, el incremento simultáneo de  $X_1$  y  $X_2$  inhibe la mineralización del DCF, como lo muestra la disminución del valor del coeficiente del último término de la expresión polinomial. Por otro lado, la diferencia entre los coeficientes de los efectos cuadráticos de  $X_1^2$  (5.78) y  $X_2^2$  (5.38) indica un efecto cuadrático mayor de la cantidad de TWN26 ( $X_1$ ) en la variable respuesta.

La Figura 31 muestra una representación 3D del polinomio obtenido a partir de la solución de la matriz de la Tabla 17. En los ejes horizontales se han representado la carga de TWN26 y el pH inicial de la disolución de DCF, mientras que en el eje vertical se ha representado la eficiencia de mineralización (%) del DCF después de  $300 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada. En dicha gráfica se puede observar que, cuando se hace uso de la mayor cantidad de TWN26 ( $1.0 - 1.5 \text{ g L}^{-1}$ ), la reacción fotocatalítica es dependiente del pH inicial de la solución de diclofenaco.

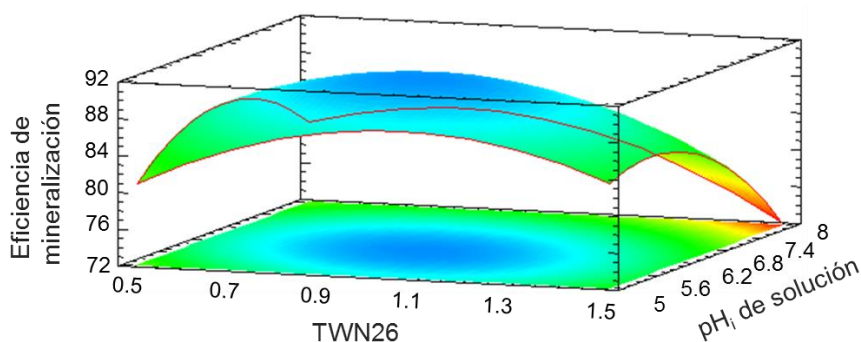


Figura 31. Superficie de respuesta que muestra el efecto de la carga de TWN26 y el pH inicial de la disolución en la eficiencia de mineralización del DCF.

Por otro lado, a medida que el pH inicial aumenta desde 5 hasta 6.5, se produce un aumento de la eficiencia fotocatalítica alcanzándose el porcentaje máximo de 91.06% de mineralización. A partir de este valor la variable respuesta disminuye de forma importante, lo que permite concluir que, en general, la degradación es más eficiente en condiciones ácidas. Este comportamiento puede estar relacionado con la carga de la superficie del sólido y la carga del contaminante, que pueden variar en función del pH de la disolución. Para profundizar sobre ello se determinó el punto isoeléctrico de TWN26 siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental. Los resultados obtenidos (Figura 32) muestran que el punto isoeléctrico (p.i.e.) del  $\text{TiO}_2$  se redujo de 6.5 a 5.0 tras la incorporación de  $\text{WO}_3$  al  $\text{TiO}_2$ , reduciéndose aún más, de 5.0 a 4.9, con la incorporación de pequeñas cantidades de nitrógeno (0.18%p) al óxido mixto.

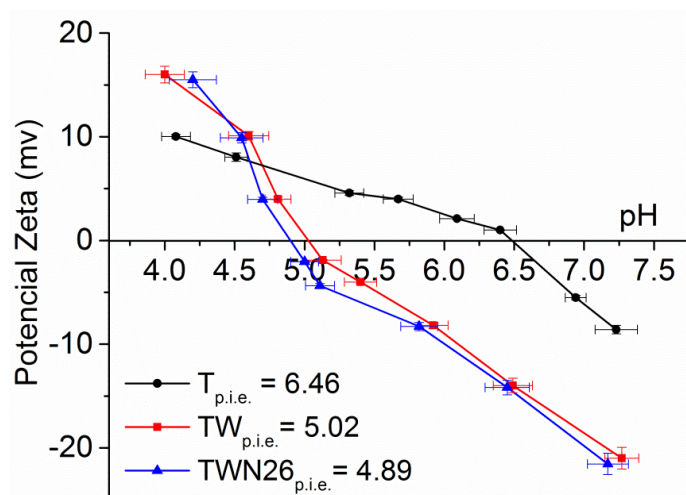


Figura 32. Punto isoeléctrico de  $\text{TiO}_2$  (T),  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (TW) y  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$  (TWN26).

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 32, en disoluciones con un pH menor al valor del punto isoeléctrico, en la superficie del fotocatalizador predominan las cargas positivas mientras que en soluciones con

pH mayor predominan las cargas superficiales negativas. Por lo tanto, en el intervalo de pH inicial evaluado (5-8) el fotocatalizador tendría una superficie donde predominan las cargas negativas. El analito, por su parte, estaría presente en su forma no protonada ( $pK_a = 4.15$ ) (Figura 33), lo que podría inhibir la interacción sustrato/adsorbente y por ende la actividad fotocatalítica. En consecuencia, la mayor eficiencia del catalizador TWN26 no debe estar relacionada con la interacción sustrato/adsorbente pudiendo estarlo con la mayor acidez de fotocatalizador TWN26 con respecto al óxido puro y al óxido mixto sin dopar.

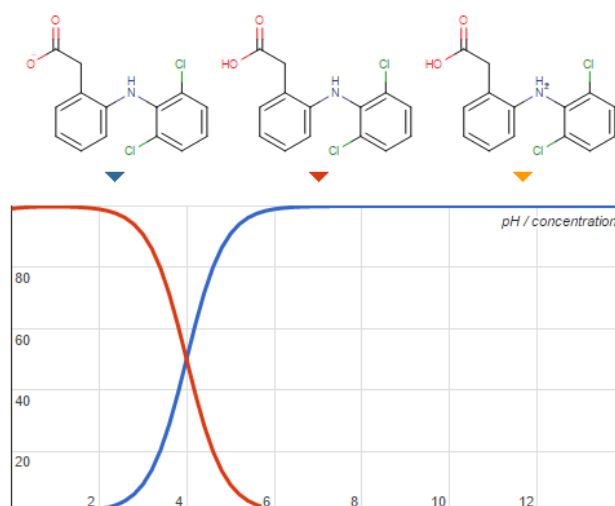


Figura 33. Carga del diclofenaco en función del pH. Fuente: Chemicalize.org

Se ha publicado que el  $WO_3$  es 15 veces más ácido que el  $TiO_2$ , por lo tanto, la incorporación del  $WO_3$  al  $TiO_2$ , además de inhibir la recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , también aumenta significativamente la acidez superficial del soporte [181,183]. De acuerdo con ello y con los valores del p.i.e obtenidos para T (6.5) y TW (5.0), el óxido mixto preparado es más ácido que el óxido puro. Además, al ser el N un no metal con características ácidas, su incorporación (0.18%p) al TW aumentó ligeramente la acidez del óxido mixto dando como

resultado un catalizador TWN con un menor p.i.e (4.9) y, por lo tanto, más ácido. Se ha reportado que superficies ácidas presentan una mayor afinidad por especies con electrones libres, lo que supone un aumento de su capacidad para adsorber grupos OH<sup>-</sup> y moléculas de H<sub>2</sub>O [183]. De este modo, de acuerdo al mecanismo fotocatalítico representado en la Figura 1, se puede favorecer la producción de radicales hidroxilo [246] y mejorar así, de forma significativa, la eficiencia de degradación del DCF cuando se usa TWN26 como fotocatalizador con respecto a T y TW.

El efecto de la cantidad del semiconductor en la mineralización del DCF también fue significativo. A medida que aumentó la cantidad de catalizador la eficacia fotocatalítica se incrementó, como resultado del mayor número de sitios activos disponibles en la superficie del TWN26. Esta tendencia alcanzó su máximo al llegar a 1 g L<sup>-1</sup> y se invirtió a partir de esta cantidad de fotocatalizador, de modo que el porcentaje de mineralización disminuyó cuando la carga del fotocatalizador usada fue de 1.5 g L<sup>-1</sup>, probablemente como consecuencia del impedimento óptico y del aumento de la dispersión de la luz incidente en disoluciones con alto contenido de catalizador. Por lo tanto, de acuerdo con lo previsto mediante la aplicación de la ecuación 6.1, las condiciones óptimas para lograr la máxima eficiencia del sistema fotocatalítico son cantidades intermedias de TWN26 (1 g L<sup>-1</sup>) y un pH de disolución de diclofenaco cercano al valor neutro que corresponde al pH original del fármaco en disolución (pH = 6.5).

#### **VI.2.4 Conclusiones respecto a la optimización de la degradación de diclofenaco.**

Mediante la aplicación de la metodología de superficie de respuesta se establecieron las mejores condiciones para lograr la completa mineralización del

contaminante usando como fuente de radiación la luz solar. Según el análisis estadístico realizado estas condiciones son: 1 g L<sup>-1</sup> de catalizador TWN26 y un pH de disolución de diclofenaco de 6.5. Estas condiciones fueron así empleadas para llevar a cabo el estudio de los PT que se forman durante la oxidación del DCF y fueron el punto de partida para la evaluación del proceso fotocatalítico a escala semipiloto.

### VI.2.5 Formación de intermediarios durante la degradación de diclofenaco.

La evolución del COT remanente en el proceso de transformación del diclofenaco usando TWN26 se muestra en la Figura 34. En ella se puede observar la mineralización total del fármaco en el intervalo de 0 a 300 kJ m<sup>-2</sup> de energía acumulada.

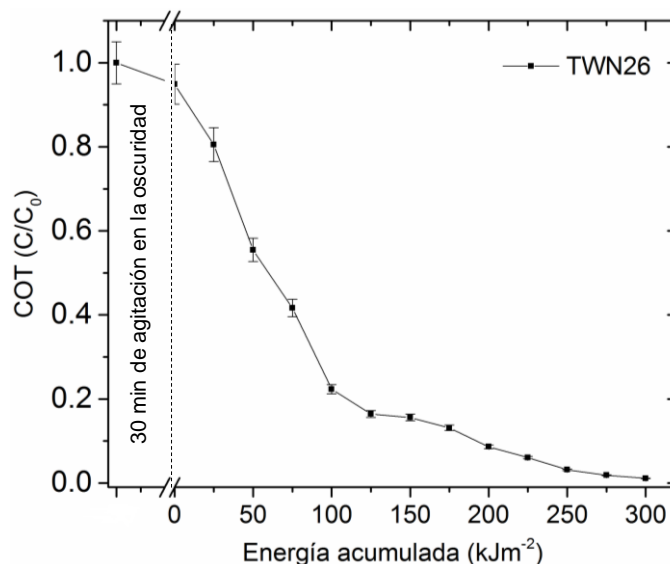


Figura 34. COT remanente de la degradación de diclofenaco ([C<sub>0</sub>]=15 mg L<sup>-1</sup>) usando TWN26 (1 g L<sup>-1</sup>) como fotocatalizador, pH 6.5 y luz solar como fuente de activación.

Para establecer los productos intermediarios que se forman durante el proceso catalítico, los extractos derivatizados, obtenidos a partir de muestras tomadas a diferentes valores de energía acumulada fueron analizados mediante



CG-MS. Todos los picos de los cromatogramas obtenidos fueron analizados, no obstante, sólo se hará referencia a aquellos identificados como posibles productos intermedios de reacción. La identificación estructural de los mismos se realizó por comparación de los espectros de masas obtenidos en modo “full scan” con bases de datos de espectros comerciales (Wiley y NIST) así como con los descritos por diversos investigadores [115,247–250] y mediante el análisis de los patrones de fragmentación. En la Tabla 18 se muestran los datos relacionados con la m/z de los productos intermedios identificados y en el Anexo 1 se muestran los espectros de masas correspondientes a cada uno de ellos.

Tabla 18. Productos intermedios y fragmentos de masa principales correspondientes a los extractos derivatizados e identificados en la degradación fotocatalítica del diclofenaco.

Compuesto	t <sub>r</sub> (min)	Fórmula	EI-MS (m/z)	Abundancia relativa (%)
PT11	6.40	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N	163	71
PT15	10.81	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	296	21
PT12	11.45	C <sub>8</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	295	70
PT13	12.03	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	324	46
PT10	14.05	C <sub>8</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	384	100
PT3	16.09	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Si	366	100
DCF	19.22	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Si	369	73
PT14	19.88	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	433	15
PT2-b	21.11	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	457	78
PT4	23.04	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> Si	383	100
PT2-a	23.60	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	457	78
PT6	25.01	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Si	355	100

Los resultados obtenidos indican que la oxidación fotocatalítica del diclofenaco, usando TWN26 como fotocatalizador y luz solar como fuente de activación, condujo a la formación de 12 productos de transformación (Tabla 18). Debido a la falta de estándares analíticos, no fue posible realizar un estudio cuantitativo de estos intermedios. No obstante, a continuación, se detalla información cualitativa de los compuestos identificados. Estos resultados, unidos a la evolución del COT

mostrada en la Figura 34, sugieren que la mineralización del DCF tienen lugar en varias etapas. En los cromatogramas de las Figuras 35a y 35b se puede observar que, una vez que la disolución fue expuesta a la radiación solar y que la reacción fotocatalítica alcanzara aproximadamente el 60% de mineralización (Figura 35), a valores de energía acumulada (Q) de  $75 \text{ kJ m}^{-2}$ , todo el DCF ya se ha transformado dando lugar a varios PT (Figura 35b).

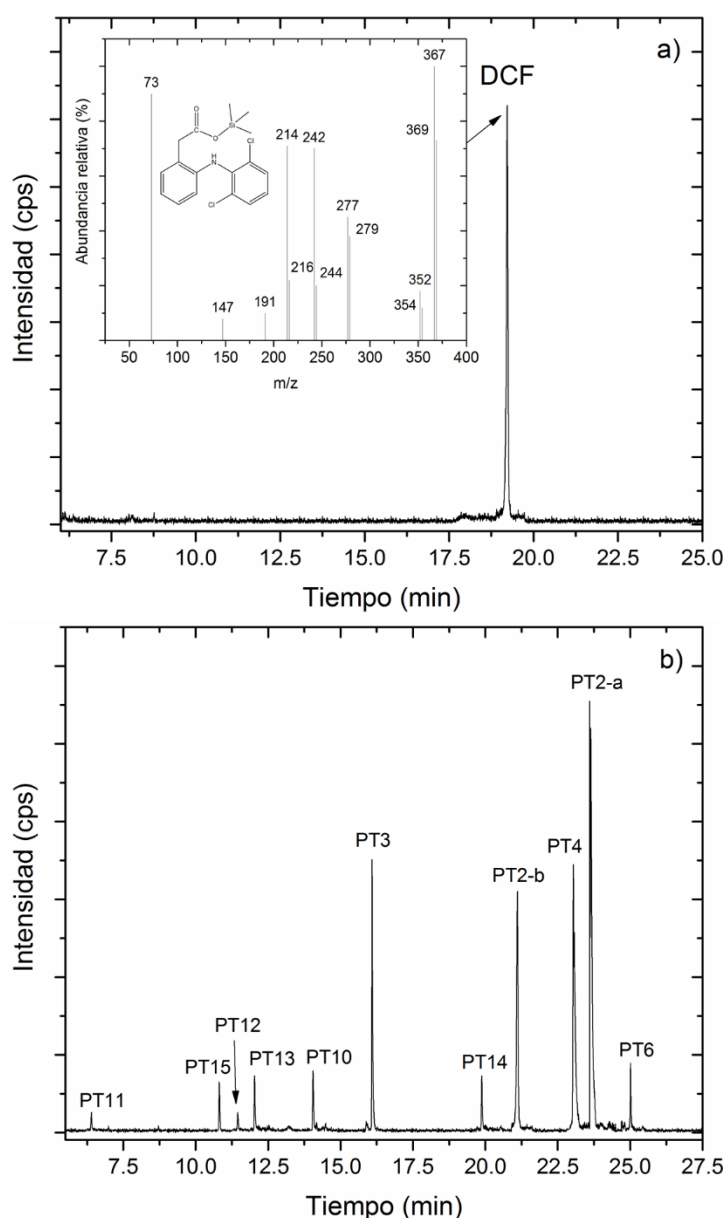


Figura 35. Cromatograma GC-MS de extractos obtenidos usando TWN26 como fotocatalizador y radiación solar como fuente de activación. a) Disolución inicial, antes de iniciar el tratamiento fotocatalítico. Inset: Espectro de m/z del DCF. b) Disolución extraída a  $Q=75 \text{ kJ m}^{-2}$ .

Los posibles PT formados ya no se observan en el cromatograma del extracto tomado a  $Q= 150 \text{ kJ m}^{-2}$  (Figura 36), que corresponde a una mineralización del 85% (Figura 34), lo que sugiere que los únicos productos presentes en ese instante son compuestos alifáticos que no pudieron ser determinados usando el procedimiento de derivatización empleado en este trabajo.

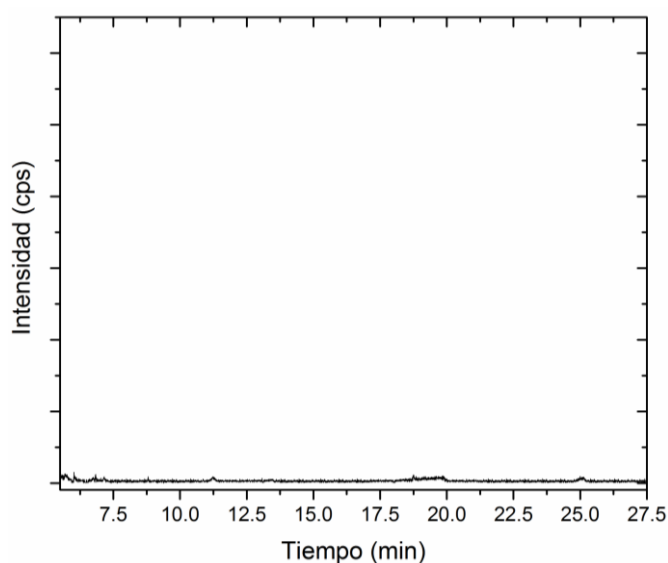


Figura 36. Cromatograma GC-MS del extracto obtenido a  $Q= 150 \text{ kJ m}^{-2}$ , usando TWN26 como fotocatalizador y radiación solar como fuente de activación.

Sobre la base de los productos de transformación detectados (Figura 35b), se describen, a continuación, las posibles rutas de mineralización del DCF en las condiciones de degradación fotocatalíticas y de análisis usadas en este trabajo. Inicialmente, en el cromatograma obtenido del extracto de la muestra tomada antes de iniciar el tratamiento fotocatalítico (Figura 35a), el diclofenaco fue identificado como el compuesto principal (DCF), con un tiempo de retención de 19.22 min y un pico de ion molecular a  $m/z$  369. Iniciado el tratamiento, la formación de derivados monohidroxilados del DCF (PT2-a y PT2-b), eluidos a 23.59 y 21.11 min, respectivamente, fueron confirmados por la presencia de

compuestos cuya fórmula mostró el aumento de un átomo de oxígeno con respecto a la fórmula de DCF. La presencia de ambos compuestos sugiere que la degradación fotocatalítica del diclofenaco se inició con el ataque de radicales  $\bullet\text{OH}$  al anillo aromático que dio lugar a estos derivados monohidroxilados. Ambos componentes de la mezcla de reacción presentan un pico de ion molecular ( $m/z$  457) y patrones de fragmentación muy similares (Anexo 1) que no permiten discernir entre todos los isómeros posibles. Teniendo en cuenta el carácter electrofílico de los radicales  $\bullet\text{OH}$ , la reactividad de las diferentes posiciones activas de la molécula del diclofenaco [247,248,251,252] y los datos publicados sobre la transformación por PAO de este fármaco [115,247–249], se sugiere la formación de los derivados 5'-hidroxy DCF (5'-OH-DCF) (PT2-a) y 4'-hidroxy DCF (4'-OH-DCF) (PT2-b) como la opción más probable durante la primera etapa de la transformación del DCF (Figura 37).

También fueron identificados como productos intermedios primarios otros compuestos (PT14 y PT15) de menor abundancia que provienen de la monohidroxilación de la unidad dihalogenada en C-2 y de la hidroxilación del ácido fenilacético del DCF, dando lugar a los ácidos 2-(2-((2-cloro-6-hidroxifenil)amino)fenil) acético (PT14,  $m/z$ : 433) y 2-hidroxifenilacético (PT15,  $m/z$ : 296). La evolución de la degradación de los productos encontrados sugiere que, de acuerdo a la teoría de los orbitales frontera, los sitios con la densidad electrónica más alta en los orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) determinan la región donde se lleva a cabo el ataque de los radicales  $\bullet\text{OH}$  durante el proceso de hidroxilación del DCF [248,251].

Por lo tanto, el ataque ipso del radical  $\bullet\text{OH}$  a un sitio ocupado con cloro de la unidad dihalogenada del DCF para la formación de PT14 estaría relacionado con la teoría de los orbitales frontera mencionada. No obstante, durante el tratamiento de oxidación fotocatalítica, el proceso de hidroxilación del DCF también dio lugar a otros intermediarios como el 5'-hidroxy DCF (PT2-a) y el ácido 2,5-dihidroxifenilacético (PT10, m/z: 384) (R-1), además de 4'-hidroxy DCF (PT2-b) y la 2,6-diclorohidroquinona (PT13, m/z: 324) (R-2) (Figura 37), lo que indica que el proceso de oxidación del DCF está mediado por radicales  $\bullet\text{OH}$  altamente reactivos y relativamente no selectivos.

Conjuntamente con las rutas de hidroxilación mencionadas (Figura 37), fueron identificadas dos rutas de degradación alternativa para PT2-a (rutas R-1c y R-1d). La ruta R-1d pasa por la formación de 1-(2,6-diclorofenil)-5-hidroxyindolin-2-ona (PT3) con una m/z=366 que corresponde a la deshidratación del DCF hidroxilado (PT2-a). La formación de 5'-hidroxy DCF (PT2-a) como PT ha sido descrita en la mayoría de las investigaciones sobre la degradación del DCF haciendo uso de procesos de oxidación avanzada. Sin embargo, en los artículos publicados hasta el momento, sólo dos de ellos, uno que utiliza sonofotocatálisis y el otro el método foto-Fenton [248] para la degradación del DCF, incluyen la formación de 1-(2,6-diclorofenil)-5-hidroxyindolin-2-ona(PT3) como derivado del 5'-hidroxy DCF (PT2-a).

En cuanto a la posible evolución de PT2-a y PT3, inicialmente la disolución en el reactor era incolora. Una vez que ésta fue expuesta a la radiación solar y se inició la reacción fotocatalítica, las concentraciones de PT2-a y PT3 se

incrementaron y, cuando las concentraciones relativas de estos dos compuestos empezaron a decrecer, la solución se tiñó de un color marrón característico del grupo iminoquinona. De acuerdo con lo anterior, la información analítica obtenida por GC-MS condujo a la identificación de dos derivados iminoquinónicos (PT4, m/z: 383 y PT6, m/z: 355). Por lo tanto, se evidencia que la mayor parte de los compuestos que se forman a partir de PT2-a y PT3 presentan la estructura iminoquinona, sugiriendo que ésta es la principal ruta de degradación fotocatalítica del diclofenaco utilizando TWN26 como catalizador. La degradación posterior de PT2-a y PT3 incluye reacciones de deshidrogenación del grupo amino y descarboxilación del grupo ácido fenilacético para formar iminoquinonas (PT4 y PT6) que son las responsables del color de la solución. De acuerdo a la revisión del estado del arte, a partir de PT4, etapas de oxidación de la cadena alifática gobiernan la degradación de los derivados iminoquinónicos y es a través de la formación de PT5\* que se forma el alcohol correspondiente (PT6) y posterior aldehído (PT7\*). El ataque de los radicales •OH al anillo clorado y a los sitios halogenados del DCF también ha sido descrito por otros investigadores como vía de degradación del derivado iminoquinónico PT4 para formar PT9\* [107,115,247–249,253].

También fueron identificados otros productos de transformación de los compuestos PT2-a y PT2-b, los cuales no pasaron a través de la formación de derivados iminoquinónicos. La hidroxilación de PT2-a en la posición 2 provocó la escisión del enlace C-N lo que condujo a la formación de la 2,6-dicloroanilina (PT11, m/z: 163) y del ácido 2,5-dihidroxifenilacético (PT10, m/z: 384). Del mismo modo, la escisión del enlace C-N de PT2-b llevó a la formación de ácido

2-aminofenilacético (PT12, m/z: 295) y de 2,6-diclorohidroquinona (PT13, m/z: 324).

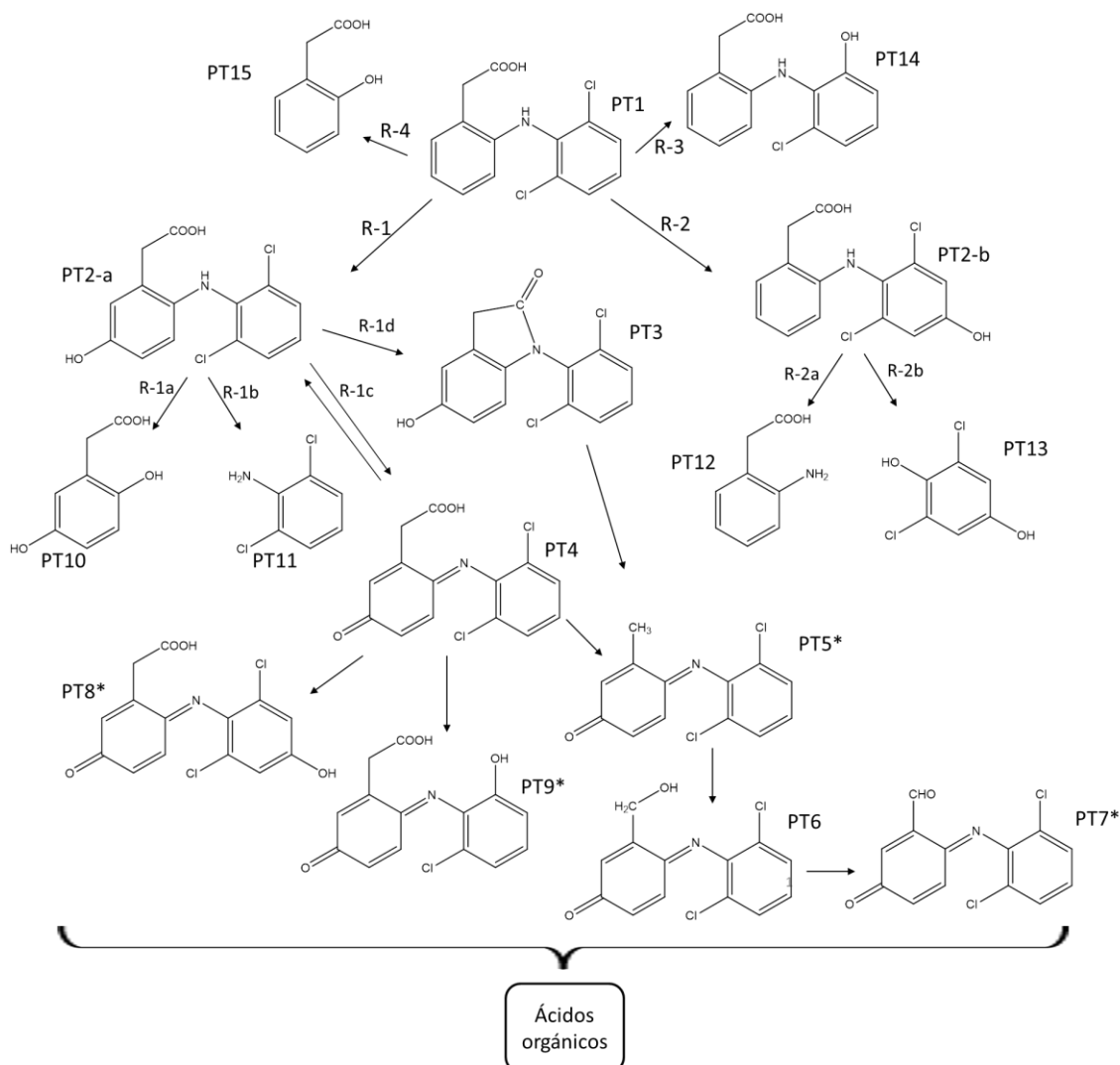


Figura 37. Propuesta de las rutas de transformación del diclofenaco por fotocatalisis heterogenea usando TWN26 como fotocatalizador. PT5\*[180], PT7\*[185], PT8\*[249] y PT9\*[247] se han tomado de referencias bibliográficas.

Los compuestos PT10, PT11, PT12 y PT13 fueron identificados en menor abundancia que los derivados iminoquinónicos lo que sugiere que, a diferencia de las rutas R-1c y R-1d, las rutas R-1a, R-1b, R-2a y R-2b son menos probables en el proceso de oxidación fotocatalítica del DCF descrito en este estudio. Finalmente, estudios previos han referido que el proceso fotocatalítico del DCF

finaliza con la escisión de los anillos aromáticos de compuestos quinónicos lográndose la completa mineralización del fármaco a través de la formación de compuestos alifáticos [248,249]. Por lo tanto, de acuerdo con lo publicado por otros autores y con la evolución del COT durante el tratamiento fotocatalítico (Figura 34), así como la disminución de las abundancias relativas de los PT identificados (35b y 36), y el mecanismo de degradación previamente descrito (Figura 37), se propone la formación de ácidos carboxílicos, como el último paso en el proceso de la completa mineralización del DCF.

#### **VI.2.6 Conclusiones respecto a la formación de productos intermedios durante la degradación de diclofenaco.**

Se ha descrito que la fotólisis del DCF en medio acuoso produce carbazoles como productos de degradación principal de este fármaco [107,243,250,252]. Sobre esta base y los PT identificados, se puede concluir que la mayor parte de la radiación solar incidente en el sistema fue absorbida por el fotocatalizador y que la fotólisis directa del DCF no es una de las vías de reacción principal en las condiciones de reacción usadas en este estudio.

En cuanto a la oxidación fotocatalítica, el mecanismo de degradación propuesto es similar a otros previamente publicados en la literatura. Sin embargo, a pesar de las similitudes, la ruta R-1d sólo ha sido descrita por dos grupos de investigación que utilizan foto-fenton y sonofotocatálisis como proceso de oxidación, y LC/ESI-QToF-MS y UPLC/ESI-QToF-MS como técnicas de análisis, respectivamente. Por lo tanto, las rutas de degradación del DCF, cuando se hace uso de procesos de oxidación avanzada, dependen de las condiciones del tratamiento utilizado. De acuerdo con lo anterior, no es posible establecer



una ruta concluyente sobre la vía de transformación del diclofenaco, sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio permiten establecer que el mecanismo general de transformación del DCF en las condiciones usadas en este trabajo incluye la formación de intermedios hidroxilados, derivados iminoquinónicos y otros productos (2,6-dicloroanilina, y ácido 2-aminofenilacético) provenientes de la ruptura del enlace C-N.

### **VI.3 Degradación de diclofenaco en un reactor tipo CPC a escala piloto.**

Para evaluar la eficiencia fotocatalítica a mediana escala de los materiales sintetizados se llevaron a cabo experimentos en un reactor tipo CPC, localizado en el laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la División de estudios de posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León en la ciudad de Monterrey. Esta ciudad presenta un promedio de insolación anual de 5.42 kWh/m<sup>2</sup>/día [254], un valor óptimo para el tratamiento fotocatalítico solar de aguas residuales.

Las condiciones en las que se llevaron a cabo las corridas experimentales realizadas en el CPC fueron las que se determinaron como óptimas a partir del diseño experimental desarrollado en la sección VI.2.3: pH inicial original ( $\approx 6.5$ ), 10 mg L<sup>-1</sup> de diclofenaco y 1 g L<sup>-1</sup> de catalizador TWN26. A fin de comparar la eficiencia del catalizador TWN26 con el óxido puro sintetizado (T) y el óxido de titanio comercial P25 de Degussa, habitualmente usado como referencia en este tipo de estudios, la degradación del diclofenaco a escala piloto en un reactor tipo CPC se llevó a cabo, además, con esos otros dos catalizadores, T y P25.

En la Figura 38 se muestra los resultados obtenidos de la reducción del COT durante los experimentos de degradación en ausencia de catalizador y en presencia de los tres catalizadores indicados anteriormente: TWN26, T y P25. Se puede observar que la fotólisis del DCF tiene un comportamiento irregular con una mineralización del 13% a los 300 kJ m<sup>-2</sup>, valor ligeramente mayor al obtenido en los experimentos llevados a cabo en el reactor batch (≈3%) irradiado con luz natural.

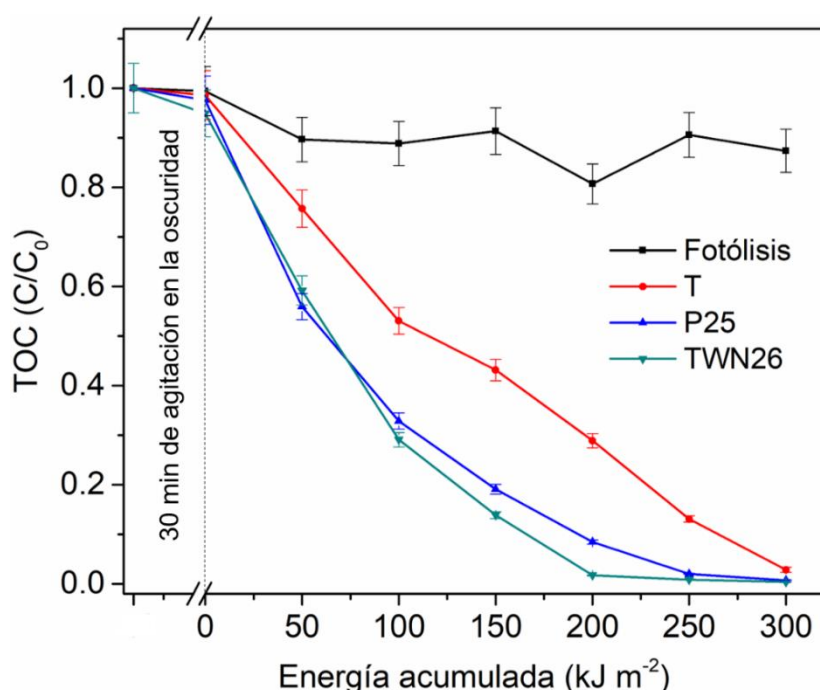


Figura 38. Reducción del COT durante la degradación de diclofenaco en un reactor tipo CPC en ausencia de catalizador (fotólisis) y utilizando 1 g L<sup>-1</sup> de cada catalizador.

Con respecto al comportamiento fotocatalítico, los resultados mostrados en la Figura 38 indican que, a un valor de energía acumulada de 200 kJ m<sup>-2</sup>, se obtuvo un porcentaje de mineralización de prácticamente el 100% con el catalizador TWN26, mayor que el obtenido con los óxidos P25 (91.60%) y T (71.10%), lo que concuerda con los resultados obtenidos en el reactor batch a escala laboratorio que también mostraron que el porcentaje más alto de

mineralización se conseguía en el caso de utilizar el material modificado TWN26 como catalizador. No obstante, al realizar la degradación fotocatalítica del DCF usando TWN26 como catalizador en el reactor semipiloto se logró la mineralización total a un valor de energía acumulada inferior ( $200 \text{ kJ m}^{-2}$ ) al que se necesitó en el caso de llevar a cabo la reacción en un reactor batch ( $300 \text{ kJ m}^{-2}$ ). Esta diferencia es debida a que los concentradores solares con los que cuentan los reactores tipo CPC están diseñados de tal manera que la radiación solar puede ser dirigida al tubo de borosilicato que contiene la solución sin importar el ángulo de incidencia, lo que hace que en este tipo de reactores sea mayor la radiación incidente que llega al sistema de reacción, aumentando así la eficiencia fotónica del fotocatalizador y la velocidad de mineralización del contaminante.

Por otro lado, algunos estudios fotocatalíticos realizados en reactores tipo CPC refieren que los porcentajes máximos de degradación se logran con concentraciones de catalizador entre  $0.3$  y  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , mientras que concentraciones fuera de este intervalo inhiben la eficiencia de la degradación. De acuerdo con lo anterior, se decidió evaluar la mineralización de diclofenaco en el reactor CPC usando 4 concentraciones distintas de TWN26 ( $0.3$ ,  $0.5$ ,  $0.8$  y  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ). Para el resto de las condiciones se mantuvieron los valores establecidos como óptimos a partir del estudio descrito en la sección VI.2.3: concentración de diclofenaco de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH inicial de la disolución de DCF de  $\approx 6.5$  (pH natural) y sin burbujeo de  $\text{O}_2$  u otro agente oxidante adicional al proporcionado por el medio ambiente.

En la Figura 39 se muestran los resultados obtenidos. Como se puede observar, en el caso de utilizar  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador TWN26, la mineralización total del DCF se logró a  $\approx 175 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada, mientras que, para las restantes concentraciones de catalizador,  $0.3$ ,  $0.5$  o  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ , se tuvieron que alcanzar valores iguales o superiores a  $200 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada.

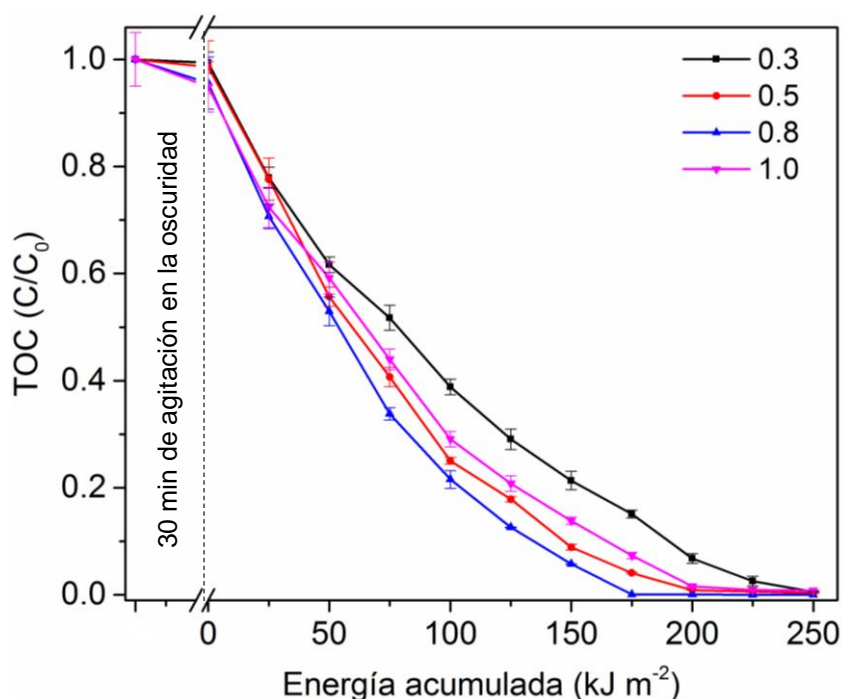


Figura 39. Evolución de la mineralización de diclofenaco usando diferentes cargas de TWN26 en un reactor semipiloto tipo CPC.

Lo anterior indica que, en las condiciones establecidas, para cargas de catalizador por encima de  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ , el efecto de apantallamiento impide el contacto de los fotones incidentes con buena parte del catalizador en la solución lo que disminuye la velocidad de la mineralización. Mientras que cargas del catalizador por debajo de  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  probablemente dan lugar a un contacto ineficiente entre la radiación incidente y las partículas suspendidas, lo que se refleja en bajos rendimientos cuánticos y déficit de producción de radicales

hidroxilo y, por tanto, en una disminución de la velocidad de la reacción de mineralización [255].

#### **VI.4 Conclusiones del Capítulo.**

Los resultados de la degradación fotocatalítica del diclofenaco en un reactor semipiloto haciendo uso de los fotocatalizadores T, TWN26 y P25, indicaron que los tres materiales tuvieron buen desempeño en la mineralización del fármaco. No obstante, fue con el catalizador TWN26 con el que se obtuvo el menor tiempo de vida media en las condiciones que se establecieron como óptimas: pH  $\approx$  6.5 y carga de catalizador de 0.8 g L<sup>-1</sup>. El catalizador TWN26 demostró además un buen desempeño no sólo para la degradación de la molécula de diclofenaco, sino también para sus principales productos intermedios, lo que sugiere que puede ser utilizado a nivel de industria mediana para la mineralización de esta molécula o como coadyuvante en trenes de tratamiento de aguas residuales.

## CONCLUSIONES GENERALES

La ruta de síntesis elegida permitió la obtención de materiales basados en TiO<sub>2</sub> con tamaños de partículas de dimensiones nanométricas que mostraron, en todos los casos, actividad fotocatalítica en la degradación y mineralización de diclofenaco en medio acuoso al ser irradiados con luz solar simulada.

La degradación del DCF por fotólisis directa fue rápida, sin embargo, este proceso no condujo a su mineralización, sino a la formación de intermedios más persistentes y tóxicos que la molécula original, lo cual representa un riesgo al permanecer en el medio ambiente.

A diferencia de la fotólisis, la fotocatalisis heterogénea empleando los catalizadores sintetizados y luz solar permitió la completa mineralización del DCF como se demostró a partir de la reducción del COT.

En este contexto los materiales TWC14, TWN14 y TWN26 mostraron diferencias estadísticas significativas con respecto a T y TW para la variable de respuesta COT, en el siguiente orden: TWN26 > TWN14 > TWC14 > TW > T. Según los resultados de caracterización, el efecto sinérgico de la incorporación de WO<sub>3</sub> (2%p) y N (0.18%p) al óxido de titanio mejoró su foto-respuesta con luz solar, aumentando su actividad fotocatalítica y por lo tanto la reducción del COT, alcanzando un máximo de 99.11% de mineralización del DCF. Esto es probablemente debido a que, como mostraron los análisis XPS, el nitrógeno se incorpora en la estructura cristalina del óxido de titanio aumentando la acidez de la superficie del TW, además de provocar mayor desplazamiento hacia el visible

del borde de absorción con respecto a los demás materiales. Para los materiales dopados con carbono, los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador TWC14 con el cual se logró una mineralización del 82.24%. En condiciones ricas de carbono, como fue el caso del catalizador etiquetado como TWC26, las especies de carbono sobre la superficie del fotocatalizador inhibieron su actividad fotocatalítica logrando solamente un 34.15% de mineralización.

Haciendo uso del catalizador que mostró mayor actividad fotocatalítica (TWN26), se optimizaron las condiciones de reacción utilizando como variables la carga de catalizador y el pH inicial de la solución de diclofenaco. Las variaciones de ambas variables fueron sistemáticamente evaluadas irradiando el sistema con luz solar natural y haciendo uso de la metodología de superficie de respuesta. Los resultados de optimización en batch a nivel laboratorio indicaron que la máxima mineralización del fármaco se logra con una carga de fotocatalizador de  $1 \text{ g L}^{-1}$  y al pH original de la disolución acuosa de DCF de aproximadamente 6.5.

El análisis por CG-MS de los productos de transformación demostró que la degradación fotocatalítica del diclofenaco, usando luz solar natural como fuente de radiación, TWN26 como catalizador y pH de la disolución del fármaco de 6.5, tiene lugar a través de dos rutas principales de transformación, las cuales incluyen reacciones de hidroxilación, descarboxilación del grupo ácido fenilacético, y deshidrogenación del grupo amino para formar iminoquinonas. Las etapas de oxidación de la cadena alifática y la escisión subsiguiente del enlace C-N gobiernan la degradación posterior de los derivados iminoquinónicos para formar sus correspondientes ácidos orgánicos.

Para la degradación de diclofenaco a escala semipiloto, el catalizador TWN26 demostró un buen desempeño en un reactor solar tipo CPC no sólo para destruir la molécula de diclofenaco, sino también sus principales intermedios, alcanzando la completa mineralización del fármaco a  $\text{pH} \approx 6.5$  y  $175 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada con carga de catalizador de  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ , lo que sugiere que puede ser utilizado a nivel industrial en los lugares de descarga principalmente para la mineralización de esta molécula o como coadyuvante en trenes de tratamiento de aguas residuales.



## REFERENCIAS

- [1] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere* 93 (2013) 1268–1287.
- [2] S. Sauvé, M. Desrosiers, A review of what is an emerging contaminant, *Chem. Cent. J.* 8 (2014) 15-23.
- [3] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. Van der Ploeg, C.J. Ritsema, Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (2015) 57–65.
- [4] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2015) 3–27.
- [5] Y. Yang, Y.S. Ok, K.H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Sci. Total Environ.* 596 (2017) 303–320.
- [6] M. Petrovic, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 685–696.
- [7] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 239 (2009) 229–246.
- [8] D. Taylor, T. Senac, Human pharmaceutical products in the environment. The “problem” in perspective, *Chemosphere* 115 (2014) 95–99.
- [9] W.C. Li, Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environ. Pollut.* 187 (2014) 193–201.
- [10] E. Archer, B. Petrie, B. Kasprzyk-Hordern, G.M. Wolfaardt, The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters, *Chemosphere* 174 (2017) 437–446.
- [11] K. Kümmerer, *Pharmaceuticals in the environment*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2008).
- [12] C. Jiménez-Cartagena, Emerging organic pollutants in environment: pharmaceutical products, *Rev. Lasallista Investig.* 8 (2016) 143–153.
- [13] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 473 (2014) 619-641.
- [14] B. Halling-Sørensen, S. Nors-Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten-Lützhøft, S.E. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review, *Chemosphere*.

- 36 (1998) 357–393.
- [15] J.B. Ellis, Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters, *Environ. Pollut.* 144 (2006) 184–189.
  - [16] F. Baquero, J.L. Martínez, R. Cantón, Antibiotics and antibiotic resistance in water environments, *Curr. Opin. Biotechnol.* 19 (2008) 260–265.
  - [17] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review, *J. Environ. Manage* 182 (2016) 620–640.
  - [18] R.S. Al-Farsi, M. Ahmed, A. Al-Busaidi, B.S. Choudri, Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review, *Emerg. Contam.* In press (2018) 1-6.
  - [19] F.A. Caliman, M. Gavrilescu, Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment: A review, *Clean-Soil, Air, Water* 37 (2009) 277–303.
  - [20] K. Kümmerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use present knowledge and future challenges, *J. Environ. Manage* 90 (2009) 2354–2366.
  - [21] M.D. Celiz, J. Tso, D.S. Aga, Pharmaceutical metabolites in the environment: analytical challenges and ecological risks, *Environ. Toxicol. Chem.* 28 (2009) 2473–2484.
  - [22] L. Lonappan, S.K. Brar, R.K. Das, M. Verma, R.Y. Surampalli, Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity. A review, *Environ. Int.* 96 (2016) 127–138.
  - [23] D. Stülten, S. Zühlke, M. Lamshöft, M. Spiteller, Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents, *Sci. Total Environ.* 405 (2008) 310–316.
  - [24] S.D. Richardson, T.A. Ternes, Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.* 86 (2014) 2813–2848.
  - [25] C. Björkblom, P.E. Olsson, I. Katsiadaki, T. Wiklund, Estrogen and androgen-sensitive bioassays based on primary cell and tissue slice cultures from three-spined stickleback (*Gasterosteus aculeatus*), *Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol.* 146 (2007) 431–442.
  - [26] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W.J. Cooper, W. Song, Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments, *Water Res.* 47 (2013) 1909–1918.
  - [27] V. Acuña, A. Ginebreda, J.R. Mor, M. Petrovic, S. Sabater, J. Sumpter, D. Barceló, Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example, *Environ. Int.* 85 (2015) 327–333.
  - [28] Poseidon, 2006. Poseidon final report: Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse. Contract No. EVK1-CT-2000-00047, (2006).

- [29] N. Hashim, S. Thakur, M. Patang, F. Crapulli, A.K. Ray, Solar degradation of diclofenac using Eosin-Y-activated TiO<sub>2</sub>: cost estimation, process optimization and parameter interaction study, *Environ. Technol.* 38 (2017) 933–944.
- [30] T.A. Ternes, N. Herrmann, M. Bonerz, T. Knacker, H. Siegrist, A. Joss, A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K<sub>d</sub>) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge, *Water Res.* 38 (2004) 4075–4084.
- [31] J.B. Quintana, S. Weiss, T. Reemtsma, Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor, *Water Res.* 39 (2005) 2654–2664.
- [32] K. Kimura, H. Hara, Y. Watanabe, Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 3708–3714.
- [33] A. Joss, S. Zabczynski, A. Göbel, B. Hoffmann, D. Löffler, C.S. McArdell, T.A. Ternes, A. Thomsen, H. Siegrist, Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme, *Water Res.* 40 (2006) 1686–1696.
- [34] Chemicalize.org, Diclofenac sodium, ChemAxon. (2016). <http://www.chemicalize.org/structure/#!mol=diclofenac&source=fp>.
- [35] T. Sosiak, A., Hebben, A preliminary survey of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in treated municipal wastewaters and receiving rivers of alberta, (2005). Publist.cfm%3E.
- [36] D. Kanakaraju, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemöller, TiO<sub>2</sub> photocatalysis of naproxen: effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates, *Chemosphere* 139 (2015) 579–588.
- [37] D. Kanakaraju, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Solar photolysis versus TiO<sub>2</sub>-mediated solar photocatalysis: a kinetic study of the degradation of naproxen and diclofenac in various water matrices, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 17437–17448.
- [38] H.R. Buser, T. Poiger, M.D. Müller, Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface wwaters: Rapid photodegradation in a lake, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3449–3456.
- [39] T. Poiger, H.R. Buser, M.D. Müller, Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: Pathway, field measurements, and mathematical modeling, *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (2001) 256–263.
- [40] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Müller, Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1061–1068.
- [41] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere* 50 (2003) 1319–1330.
- [42] L.A. Pérez-Estrada, M.I. Maldonado, W. Gernjak, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, M.M. Ballesteros, S. Malato, Decomposition of diclofenac

- by solar driven photocatalysis at pilot plant scale, *Catal. Today*. 101 (2005) 219–226.
- [43] J.L. Packer, J.J. Werner, D.E. Latch, K. McNeill, W.A. Arnold, Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen, *Aquat. Sci. Res. Across Boundaries* 65 (2003) 342–351.
- [44] N. Zhang, J.M. Li, G.G. Liu, X.L. Chen, K. Jiang, Photodegradation of diclofenac in aqueous solution by simulated sunlight irradiation: kinetics, thermodynamics and pathways, *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 2163–2170.
- [45] M. Kovacic, D. Juretic Perisic, M. Biosic, H. Kusic, S. Babic, A. Loncaric Bozic, UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, degradation pathway and environmental aspects, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 14908–14917.
- [46] S. Encinas, F. Bosca, M.A. Miranda, Photochemistry of 2,6-dichlorodiphenylamine and 1-chlorocarbazole, the photoactive chromophores of diclofenac, meclofenamic acid and their major photoproducts, *Photochem. Photobiol.* 68 (1998) 640–645.
- [47] B. Czech, K. Rubinowska, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water, *Adsorption* 19 (2013) 619–630.
- [48] K. Fischer, M. Kühnert, R. Gläser, A. Schulze, Photocatalytic degradation and toxicity evaluation of diclofenac by nanotubular titanium dioxide–PES membrane in a static and continuous setup, *RSC Adv.* 5 (2015) 16340–16348.
- [49] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environ. Int.* 75 (2015) 35–51.
- [50] J. Choina, H. Kosslick, C. Fischer, G.U. Flechsig, L. Frunza, A. Schulz, Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 129 (2013) 589–598.
- [51] E. Mugunthan, M.B. Saidutta, P.E. Jagadeeshbabu, Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts, *Environ. Technol.* 104 (2017) 1–13.
- [52] S. Lacombe, N. Keller, Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 3651–3654.
- [53] L.M. Peter, Chapter 1 Photoelectrochemistry: From Basic Principles to Photocatalysis, *Photocatal. Fundam. Perspect.*, RSC Adv. (2016) 1–28.
- [54] R. Broséus, S. Vincent, K. Aboulfadl, A. Daneshvar, S. Sauvé, B. Barbeau, M. Prévost, Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment, *Water Res.* 43 (2009) 4707–4717.
- [55] D. Klauson, J. Babkina, K. Stepanova, M. Krichevskaya, S. Preis, Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin, *Catal. Today* 151 (2010) 39–45.

- [56] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2229–2246.
- [57] J.E. Burgess, S.A. Parsons, R.M. Stuetz, Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review, *Biotechnol. Adv.* 19 (2001) 35–63.
- [58] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4043-4051.
- [59] B.P. Uberuaga, X.M. Bai, Defects in rutile and anatase polymorphs of TiO<sub>2</sub>: kinetics and thermodynamics near grain boundaries, *J. Phys. Condens. Matter.* 23 (2011) 1-11.
- [60] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry and the environment, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 1067-1082.
- [61] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Solid Films* 351 (1999) 260–263.
- [62] T.K. Tseng, Y.S. Lin, Y.J. Chen, H. Chu, A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal, *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 2336–2361.
- [63] A.C. Martins, A.L. Cazetta, O. Pezoti, J.R.B. Souza, T. Zhang, E.J. Pilau, T. Asefa, V.C. Almeida, Sol-gel synthesis of new TiO<sub>2</sub>/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4411–4418.
- [64] X. Guo, L. Rao, P. Wang, C. Wang, Y. Ao, T. Jiang, W. Wang, Photocatalytic properties of P25-doped TiO<sub>2</sub> composite film synthesized via sol-gel method on cement substrate, *J. Environ. Sci.* In press (2017) 1-11.
- [65] W. Fang, M. Xing, J. Zhang, Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 32 (2017) 21–39.
- [66] X.Z. Shen, Z.C. Liu, S.M. Xie, J. Guo, Degradation of nitrobenzene using titania photocatalyst co-doped with nitrogen and cerium under visible light illumination, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1193–1198.
- [67] W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai, Efficient degradation of toxic organic pollutants with NiO/TiO<sub>2</sub> B under visible irradiation, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2–4.
- [68] F. Riboni, M.V. Dozzi, M.C. Paganini, E. Giamello, E. Selli, Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> mixed oxides in formic acid oxidation, *Catal. Today* 287 (2017) 176–181.
- [69] C. Wang, X. Cai, Y. Chen, Z. Cheng, P. Lin, Z. Yang, S. Sun, Improved hydrogen production by glycerol photoreforming over Ag<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> nanocomposite mixed oxide synthesized by a sol-gel method, *Energy Procedia* 105 (2017) 1657–1664.
- [70] M. Long, W. Cai, Visible light responsive TiO<sub>2</sub> modification with nonmetal

- elements, *Front. Chem. China* 6 (2011) 190–199.
- [71] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 2000–2007.
- [72] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, Formation of  $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$  compounds in fluorine-implanted  $\text{TiO}_2$ , *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) 33–35.
- [73] J.C. Yu, Effects of F-Doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  powders, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3808–3816.
- [74] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  powders, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 5483–5486.
- [75] S. Sakthivel, S.U. Geissen, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, A. Vogelpohl, Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  and CdS deposited on ZnO, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148 (2002) 283–293.
- [76] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 42 (2003) 4908–4911.
- [77] C.W. Yeh, K.R. Wu, C.H. Hung, H.C. Chang, C.J. Hsu, Preparation of porous  $\text{F-WO}_3/\text{TiO}_2$  films with visible-light photocatalytic activity by microarc oxidation, *Int. J. Photoenergy.* 2012 (2012) 1–9.
- [78] S.S. Thind, G. Wu, A. Chen, Synthesis of mesoporous nitrogen–tungsten co-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts with high visible light activity, *Appl. Catal. B Environ.* 111 (2012) 38–45.
- [79] C.D. Metcalfe, X.S. Miao, B.G. Koenig, J. Struger, Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower great lakes, Canada, *Environ. Toxicol. Chem.* 22 (2003) 2881–2889.
- [80] E. Commission, Water scarcity and droughts in the European Union, Environment. (2015). <http://ec.europa.eu/environment/water/quantity/about.htm>.
- [81] E.U.E.E. Protection, Contaminant Candidate List 3 - CCL 3, Water Contam. Candidate List Regul. Determ. (2012). <http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/dws/ccl/ccl3.cfm#chemical> (accessed December 17, 2015).
- [82] B.M. Peake, R. Braund, A.Y.C. Tong, L.A. Tremblay, B.M. Peake, R. Braund, A.Y.C. Tong, L.A. Tremblay, Impact of pharmaceuticals on the environment, *Life-Cycle Pharm. Environ.* 112 2016 109–152.
- [83] M.R. Siddiqui, Z.A. AlOthman, N. Rahman, Analytical techniques in pharmaceutical analysis: A review, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 1409–1421.
- [84] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angew. Chemie Int.* 42 (2003) 4908–4911.
- [85] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinou, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–417.

- [86] N.H. Tran, M. Reinhard, K.Y.H. Gin, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review, *Water Res.* 133 (2018) 182–207.
- [87] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G. Tushara Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundw. Sustain. Dev.* 6 (2018) 169–180.
- [88] N. Vieno, M. Sillanpää, Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant. A review, *Environ. Int.* 69 (2014) 28–39.
- [89] B. Quinn, F. Gagné, C. Blaise, An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*, *Sci. Total Environ.* 389 (2008) 306–314.
- [90] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez, Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO<sub>2</sub> and simulated solar irradiation, *Water Res.* 42 (2008) 585–594.
- [91] T.A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.* 32 (1998) 3245–3260.
- [92] B. Morasch, Occurrence and dynamics of micropollutants in a karst aquifer, *Environ. Pollut.* 173 (2013) 133–137.
- [93] Y. Cabeza, L. Candela, D. Ronen, G. Teijon, Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain), *J. Hazard. Mater.* 239 (2012) 32–39.
- [94] R. López-Serna, A. Jurado, E. Vázquez-Suñé, J. Carrera, M. Petrović, D. Barceló, Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain, *Environ. Pollut.* 174 (2013) 305–315.
- [95] L. Wolf, C. Zwiener, M. Zemmann, Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks, *Sci. Total Environ.* 430 (2012) 8–19.
- [96] N.H. Tran, J. Li, J. Hu, S.L. Ong, Occurrence and suitability of pharmaceuticals and personal care products as molecular markers for raw wastewater contamination in surface water and groundwater, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21 (2014) 4727–4740.
- [97] D.R. Dietrich, A. Prietz, Fish embryotoxicity and teratogenicity of pharmaceuticals, detergents and pesticides regularly detected in sewage treatment plant effluents and surface waters, *Toxicologist.* 48 (1999) 151-157.
- [98] M. Cleuvers, Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59 (2004) 309–315.
- [99] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R.D. Negele, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout, *Aquat. Toxicol.* 68 (2004) 141–150.

- [100] R. Triebkorn, H. Casper, A. Heyd, R. Eikemper, H.-R. Köhler, J. Schwaiger, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Aquat. Toxicol.* 68 (2004) 151–166.
- [101] B. Ferrari, N. Paxéus, R. Lo Giudice, A. Pollio, J. Garric, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 359–370.
- [102] O. Jones, N. Voulvoulis, J. Lester, Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals, *Water Res.* 36 (2002) 5013–5022.
- [103] N. Laville, S. Aït-Aïssa, E. Gomez, C. Casellas, J.M. Porcher, Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes, *Toxicology* 196 (2004) 41–55.
- [104] Y. Liu, L. Wang, B. Pan, C. Wang, S. Bao, X. Nie, Toxic effects of diclofenac on life history parameters and the expression of detoxification-related genes in *Daphnia magna*, *Aquat. Toxicol.* 183 (2017) 104–113.
- [105] F. Gröner, C. Höhne, W. Kleiner, W. Kloas, Chronic diclofenac exposure affects gill integrity and pituitary gene expression and displays estrogenic activity in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*), *Chemosphere* 166 (2017) 473–481.
- [106] ONU, Status of ratifications of the Stockholm convention, (2001). <http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatoires/t/abid/4500/Default.aspx> (accessed February 17, 2017).
- [107] D. Kanakaraju, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Photolysis and TiO<sub>2</sub>-catalysed degradation of diclofenac in surface and drinking water using circulating batch photoreactors, *Environ. Chem.* 11 (2014) 51–62.
- [108] P. Avetta, D. Fabbri, M. Minella, M. Brigante, V. Maurino, C. Minero, M. Pazzi, D. Vione, Assessing the phototransformation of diclofenac, clofibrac acid and naproxen in surface waters: Model predictions and comparison with field data, *Water Res.* 105 (2016) 383–394.
- [109] A. Agüera, L.A. Pérez Estrada, I. Ferrer, E.M. Thurman, S. Malato, A.R. Fernández-Alba, Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight, *J. Mass Spectrom.* 40 (2005) 908–915.
- [110] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. d'Ischia, Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone, *Water Res.* 38 (2004) 414–422.
- [111] Y. Deng, R. Zhao, Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment, *Curr. Pollut. Reports.* 1 (2015) 167–176.
- [112] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 769–776.
- [113] S. Stasinakis, Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment. A mini review, *Glob. Nest J.* 10 (2008) 376–385.



- [114] A. Matilainen, M. Sillanpää, Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere* 80 (2010) 351–65.
- [115] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. D'Ischia, Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone, *Water Res.* 38 (2004) 414–422.
- [116] K.H. Hama Aziz, H. Miessner, S. Mueller, D. Kalass, D. Moeller, I. Khorshid, M.A.M. Rashid, Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 1033–1041.
- [117] J. Madhavan, P.S.S. Kumar, S. Anandan, M. Zhou, F. Grieser, M. Ashokkumar, Ultrasound assisted photocatalytic degradation of diclofenac in an aqueous environment, *Chemosphere* 80 (2010) 747–752.
- [118] J. Hartmann, P. Bartels, U. Mau, M. Witter, W. V Tümping, J. Hofmann, E. Nietzschmann, Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts, *Chemosphere* 70 (2008) 453–461.
- [119] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501–551.
- [120] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, M. Mezcua, M.D. Hernando, P. Letón, E. García-Calvo, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a biotreated municipal wastewater., *Water Res.* 42 (2008) 3719–3728.
- [121] M.J. Quero-Pastor, M.C. Garrido-Perez, A. Acevedo, J.M. Quiroga, Ozonation of ibuprofen: a degradation and toxicity study., *Sci. Total Environ.* 466–467 (2014) 957–964.
- [122] K.H. Hama Aziz, H. Miessner, S. Mueller, A. Mahyar, D. Kalass, D. Moeller, I. Khorshid, M.A.M. Rashid, Comparative study on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor, *J. Hazard. Mater.* 343 (2018) 107–115.
- [123] N.F.F. Moreira, C.A. Orge, A.R. Ribeiro, J.L. Faria, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater, *Water Res.* 87 (2015) 87–96.
- [124] M. M. Huber, S. Canonica, P. Gun-Young, U. V. Gunten, Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1016–1024.
- [125] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno, Degradation of diclofenac by TiO<sub>2</sub> photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *Water Res.* 43 (2009) 979–988.
- [126] L. Das, S.K. Barodia, S. Sengupta, J.K. Basu, Aqueous degradation kinetics of pharmaceutical drug diclofenac by photocatalysis using nanostructured titania–zirconia composite catalyst, *Int. J. Environ. Sci.*

Technol. 12 (2014) 317–326.

- [127] S. Mozia, D. Darowna, J. Przepiórski, A.W. Morawski, Evaluation of performance of hybrid photolysis-DCMD and photocatalysis-DCMD systems utilizing UV-C radiation for removal of diclofenac sodium salt from water, *Polish J. Chem. Technol.* 15 (2013) 51–60.
- [128] A. Aguinaco, F.J. Beltrán, J.F. García-Araya, A. Oropesa, Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables, *Chem. Eng. J.* 189 (2012) 275–282.
- [129] C. Martínez, M. Canle, M.I. Fernández, J.A. Santaballa, J. Faria, Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 110–118.
- [130] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 53–59.
- [131] O.K. Dalrymple, D.H. Yeh, M.A. Trotz, Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 121–134.
- [132] J. Wen, X. Li, W. Liu, Y. Fang, J. Xie, Y. Xu, Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO<sub>2</sub> nanomaterials, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 2049–2070.
- [133] H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi, Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 15 (2013) 1–20.
- [134] J. Low, B. Cheng, J. Yu, Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: a review, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 658–686.
- [135] J.M. Fontenla, P.C. Stancil, E. Landi, Solar spectral irradiance, solar activity, and the near-ultra-violet, *Astrophys. J.* 809 (2015) 157–205.
- [136] B. Diffey, Solar spectral irradiance and summary outputs using excel, *Photochem. Photobiol.* 91 (2015) 553–557.
- [137] V. Tatsiankou, K. Hinzer, J. Haysom, H. Schriemer, K. Emery, R. Beal, Design principles and field performance of a solar spectral irradiance meter, *Sol. Energy* 133 (2016) 94–102.
- [138] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6 (2005) 186–205.
- [139] S. Yadav, G. Jaiswar, Review on undoped/doped TiO<sub>2</sub> nanomaterial; synthesis and photocatalytic and antimicrobial activity, *J. Chinese Chem. Soc.* 64 (2017) 103–116.
- [140] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669–13679.
- [141] M.A. Aramendía, V. Borau, J.C. Colmenares, A. Marinas, J.M. Marinas, J.A. Navío, F.J. Urbano, Modification of the photocatalytic activity of

- Pd/TiO<sub>2</sub> and Zn/TiO<sub>2</sub> systems through different oxidative and reductive calcination treatments, *Appl. Catal. B Environ.* 80 (2008) 88–97.
- [142] J.C. Colmenares, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems, *Appl. Catal. A Gen.* 306 (2006) 120–127.
- [143] I. V Lightcap, T.H. Kosel, P. V Kamat, Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide, *Nano Lett.* 10 (2010) 577–583.
- [144] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, Preparation of polycrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalysts impregnated with various transition metal ions: Characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-Nitrophenol, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 637–645.
- [145] T. Umebayashi, T. Yamakki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2016) 454–456.
- [146] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, K. Asai, Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5156–5160.
- [147] X. Chen, C. Burda, Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 15446–15449.
- [148] J.T.Y.J. A. Diwald, O. Thompson, T.L. Zubkov, T. Goralski, G. Scott, D. Walck, Photochemical activity of nitrogen-doped rutile TiO<sub>2</sub>(110) in visible light, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 6004–6008.
- [149] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A Gen.* 265 (2004) 115–121.
- [150] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experiment, *Chem. Phys.* 339 (2007) 44–56.
- [151] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Theory of carbon doping of titanium dioxide, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6656–6665.
- [152] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today* 53 (1999) 115–129.
- [153] X. Lin, F. Rong, X. Ji, D. Fu, Carbon-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> film and its photocatalytic activity, *Microporous Mesoporous Mater.* 142 (2011) 276–281.
- [154] A.M. Abdullah, N.J. Al-Thani, K. Tawbi, H. Al-Kandari, Carbon/nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>: New synthesis route, characterization and application for phenol degradation, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) 229–237.
- [155] S. Guan, L. Hao, H. Yoshida, Y. Lu, X. Zhao, A safe and efficient approach to fabricate black carbon-doped rutile titania by substitution of oxygen at carbon sites in titanium carbide film, *Mater. Express.* 7 (2017) 509–515.

- [156] B. Tryba, A.W. Morawski, T. Tsumura, M. Toyoda, M. Inagaki, Hybridization of adsorptivity with photocatalytic activity-carbon-coated anatase, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 167 (2004) 127–135.
- [157] X. Chen, C. Burda, The electronic origin of the visible-light absorption properties of C, N and S-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5018–5029.
- [158] N.C. Birben, C.S. Uyguner-Demirel, S. Sen-Kavurmaci, Y.Y. Gurkan, N. Turkten, Z. Cinar, M. Bekbolet, Comparative evaluation of anion doped photocatalysts on the mineralization and decolorization of natural organic matter, *Catal. Today* 240 (2014) 125–131.
- [159] N.T. Nolan, D.W. Synnott, M.K. Seery, S.J. Hinder, A. Van Wassenhoven, S.C. Pillai, Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO<sub>2</sub>, *J. Hazard. Mater.* 211 (2012) 88–94.
- [160] Y. Wang, C. Feng, M. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, Visible light active N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different precursors: Origin of the visible light absorption and photoactivity, *Appl. Catal. B Environ.* 104 (2011) 268–274.
- [161] Y. Yalçın, M. Kiliç, Z. Çinar, The role of non-metal doping in TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *J. Adv. Oxid. Technol.* 13 (2010) 281–296.
- [162] Y. Liu, X. Liu, D. Lu, P. Fang, R. Xiong, J. Wei, C. Pan, Carbon deposited TiO<sub>2</sub>-based nanosheets with enhanced adsorption ability and visible light photocatalytic activity, *J. Mol. Catal. A Chem.* 392 (2014) 208–215.
- [163] Y.T. Lin, C.H. Weng, Y.H. Lin, C.C. Shiesh, F.Y. Chen, Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO<sub>2</sub> catalyst, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 114–123.
- [164] V. Etacheri, G. Michlits, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, A highly efficient TiO<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub> nano-heterojunction photocatalyst for visible light induced antibacterial applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 1663–1672.
- [165] X.X. Zou, G.D. Li, J. Zhao, J. Su, X. Wei, K.X. Wang, Y.N. Wang, J.S. Chen, Light-driven preparation, microstructure, and visible-light photocatalytic property of porous carbon-doped TiO<sub>2</sub>, *Int. J. Photoenergy* 2012 (2012) 1–9.
- [166] S.G. Kumar, K.S.R.K. Rao, Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and ZnO), *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 124–148.
- [167] M.G. Kang, H.E. Han, K.J. Kim, Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 125 (1999) 119–125.
- [168] R.A. Doong, C.H. Chen, R. Maithreepala, S.M. Chang, The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions, *Water Res.* 35 (2001) 2873–2880.
- [169] A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, A.J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, Nanosize Ti–W mixed oxides: Effect of doping level in the photocatalytic degradation of

- toluene using sunlight-type excitation, *J. Catal.* 212 (2002) 1–9.
- [170] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [171] A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, One step activation of  $WO_x/TiO_2$  nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 397–405.
- [172] J. Yang, X. Zhang, H. Liu, C. Wang, S. Liu, P. Sun, L. Wang, Y. Liu, Heterostructured  $TiO_2/WO_3$  porous microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties, *Catal. Today* 201 (2013) 195–202.
- [173] S.A.K. Leghari, S. Sajjad, F. Chen, J. Zhang,  $WO_3/TiO_2$  composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 906–915.
- [174] Saepurahman, M.A. Abdullah, F.K. Chong, Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation., *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 451–458.
- [175] H. Yang, R. Shi, K. Zhang, Y. Hu, A. Tang, X. Li, Synthesis of  $WO_3/TiO_2$  nanocomposites via sol–gel method, *J. Alloys Compd.* 398 (2005) 200–208.
- [176] M. Ismail, L. Bousselmi, O. Zahraa, Photocatalytic behavior of  $WO_3$ -loaded  $TiO_2$  systems in the oxidation of salicylic acid, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 222 (2011) 314–322.
- [177] F. Riboni, L.G. Bettini, D.W. Bahnemann, E. Selli,  $WO_3-TiO_2$  vs.  $TiO_2$  photocatalysts: Effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides, *Catal. Today* 209 (2013) 28–34.
- [178] Z. Ma, W. Hua, Y. Tang, Z. Gao, Catalytic decomposition of CFC-12 over solid acids  $WO_3/M_xO_y$  ( $M=Ti, Sn, Fe$ ), *J. Mol. Catal. A Chem.* 159 (2000) 335–345.
- [179] X. Li, F. Li, C. Yang, W. Ge, Photocatalytic activity of  $WO_x-TiO_2$  under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 141 (2001) 209–217.
- [180] A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient  $WO_x/TiO_2$  photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 781–791.
- [181] Y. Tae Kwon, K. Yong Song, W. In Lee, G. Jin Choi, Y. Rag Do, Photocatalytic behavior of  $WO_3$ -loaded  $TiO_2$  in an oxidation reaction, *J. Catal.* 191 (2000) 192–199.
- [182] N.A. Ramos-Delgado, M.A. Gracia-Pinilla, L. Maya-Treviño, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzman-Mar, A. Hernández-Ramírez, Solar photocatalytic activity of  $TiO_2$  modified with  $WO_3$  on the degradation of an organophosphorus pesticide, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 36–44.
- [183] K.K. Akurati, A. Vital, J.-P. Delleman, K. Michalow, T. Graule, D. Ferri, A.

- Baiker, Flame-made WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 53–62.
- [184] H. Shinguu, M.M.H. Bhuiyan, T. Ikegami, K. Ebihara, Preparation of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> multilayer thin film by PLD method and its catalytic response to visible light, *Thin Solid Films* 506 (2006) 111–114.
- [185] D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, S. Hishita, Y. Yoshikawa, Synthesis of nanosized nitrogen-containing MO<sub>x</sub>-ZnO (M = W, V, Fe) composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition, *Catal. Today* 93 (2004) 895–901.
- [186] X. Wang, J.C. Yu, Y. Chen, L. Wu, X. Fu, ZrO<sub>2</sub>-Modified mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> as efficient visible light photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2369–2374.
- [187] Y.N. Tan, C.L. Wong, A.R. Mohamed, An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO<sub>2</sub> in the degradation of organic pollutants, *ISRN Mater. Sci.* 2011 (2011) 1–18.
- [188] M. Daous, V. Iliev, L. Petrov, Gold-modified N-doped TiO<sub>2</sub> and N-doped WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> semiconductors as photocatalysts for UV–visible light destruction of aqueous 2,4,6-trinitrotoluene solution, *J. Mol. Catal. A Chem.* 392 (2014) 194–201.
- [189] Y. Shen, T. Xiong, T. Li, K. Yang, Tungsten and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> nano-powders with strong visible light response, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 177–185.
- [190] A. Kubacka, B. Bachiller-Baeza, G. Colón, M. Fernández-García, Doping level effect on sunlight-driven W,N-co-doped TiO<sub>2</sub>-anatase photo-catalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 93 (2010) 274–281.
- [191] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1–7.
- [192] J.F. Moulder, J. Chastain, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp, (1992).
- [193] C.D. Wagner, G.E. Muilenberg, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., (1979). <https://books.google.com.mx/books?id=oY5TAAAYAAJ>.
- [194] V.I. Nefedov, X-ray photoelectron spectroscopy of solid surfaces, Taylor and Francis, (1988). <https://books.google.com.mx/books?id=it4vB0ToU7cC>.
- [195] D.B. Williams, C.B. Carter, The Transmission Electron Microscope, *Transm. Electron Microsc.*, Springer US, Boston, MA, (2009) 3–22.
- [196] D.B. Williams, C.B. Carter, Diffraction in TEM, *Transm. Electron Microscope*, Springer US, Boston, MA, (2009) 197–209.
- [197] PerkinElmer, FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR),

- PerkinElmer Life Anal. Sci. (2005) 1–5.  
[http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR\\_FTIR.pdf](http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf).
- [198] J.F. Watts, J. Wolstenholme, An introduction to surface analysis by XPS and AES, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, UK, (2003) 20-45.
- [199] Electron Spectroscopy: Some Basic Concepts, An introd. to surf. anal. by XPS AES, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, UK, (2005) 1–15.
- [200] I. Aranberri, A. Bismarck, Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo, An. Quim. 103 (2007) 23–27.
- [201] R.J. Hunter, Zeta potential in colloid science : principles and applications, ISBN: 978-0-12-361961-7 (1988) 1-386.
- [202] A. Williams, V. Frasca, A. Williams, V. Frasca, Ion-Exchange Chromatography, Curr. Protoc. Protein Sci., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (1999) 8.2.1-8.2.30.
- [203] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Spectroscopic investigation of the anatase to rutile transformation of Sol-Gel synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 16151–16157.
- [204] D.C.L. Vasconcelos, V.C. Costa, E.H.M. Nunes, A.C.S. Sabioni, M. Gasparon, W.L. Vasconcelos, Infrared spectroscopy of titania Sol-Gel coatings on 316L stainless steel, Mater. Sci. Appl. 2 (2011) 1375–1382.
- [205] Powder Diffraction File, in: Jt. Comm. Powder Diffr. Stand. Int. Cent. Diffr. Data, Swarthmore, PA (USA), (1997).
- [206] K. Kato, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan, K. Niihara, TiO<sub>2</sub> coating photocatalysts with nanostructure and preferred orientation showing excellent activity for decomposition of aqueous acetic acid, J. Mater. Sci. Lett. 15 (1996) 913–915.
- [207] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO<sub>2</sub>–anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts, Catal. Today 143 (2009) 286–292.
- [208] P. Anil Kumar Reddy, P. Venkata Laxma Reddy, V. Maitrey Sharma, B. Srinivas, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, Photocatalytic degradation of isoproturon pesticide on C, N and S doped TiO<sub>2</sub>, J. Water Resour. Prot. 2 (2010) 235–244.
- [209] V. Iliev, D. Tomova, S. Rakovsky, A. Eliyas, G.L. Puma, Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts under UV and visible light irradiation, J. Mol. Catal. A Chem. 327 (2010) 51–57.
- [210] N.A. Ramos-Delgado, L. Hinojosa-Reyes, I.L. Guzman-Mar, M.A. Gracia-Pinilla, A. Hernández-Ramírez, Synthesis by sol-gel of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide, Catal. Today 209 (2013) 35–40.
- [211] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der waals adsorption of gases, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723–1732.
- [212] X. Wu, S. Yin, Q. Dong, C. Guo, T. Kimura, J. Matsushita, T. Sato,

- Photocatalytic properties of Nd and C codoped TiO<sub>2</sub> with the whole range of visible light absorption, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 8345–8352.
- [213] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 69 (2007) 138–144.
- [214] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [215] J.H. de Boer, Adsorption phenomena, 2nd ed., New York, (1956).
- [216] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders, *Appl. Catal. A Gen.* 210 (2001) 181–191.
- [217] K. Lv, J. Li, X. Qing, W. Li, Q. Chen, Synthesis and photo-degradation application of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow spheres, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 329–335.
- [218] Y. He, Z. Wu, L. Fu, C. Li, Y. Miao, L. Cao, H. Fan, B. Zou, Photochromism and size effect of WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> aqueous sol, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4039–4045.
- [219] A.V. Emeline, V.N. Kuznetsov, V.K. Rybchuk, N. Serpone, Visible-light-active titania photocatalysts: The case of N-doped TiO<sub>2</sub>-Properties and some fundamental issues, *Int. J. Photoenergy* 2008 (2008) 1–19.
- [220] F. Spadavecchia, G. Cappelletti, S. Ardizzone, M. Ceotto, L. Falciola, Electronic structure of pure and N-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals by electrochemical experiments and first principles calculations, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 6381–6391.
- [221] M. Daous, V. Iliev, L. Petrov, Gold-modified N-doped TiO<sub>2</sub> and N-doped WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> semiconductors as photocatalysts for UV-visible light destruction of aqueous 2,4,6-trinitrotoluene solution, *J. Mol. Catal. A Chem.* 392 (2014) 194–201.
- [222] R. Hock, T. Mayer, W. Jaegermann, p-Type doping of spiro-MeOTAD with WO<sub>3</sub> and the Spiro-MeOTAD/WO<sub>3</sub> interface investigated by synchrotron-induced photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 18146–18154.
- [223] A. Kubacka, M. FernandezGarcia, G. Colon, Nanostructured Ti–M mixed-metal oxides: Toward a visible light-driven photocatalyst, *J. Catal.* 254 (2008) 272–284.
- [224] J.A. Rengifo-Herrera, E. Mielczarski, J. Mielczarski, N.C. Castillo, J. Kiwi, C. Pulgarin, Escherichia coli inactivation by N, S co-doped commercial TiO<sub>2</sub> powders under UV and visible light, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 448–456.
- [225] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>, *Science*. 297 (2002) 2243–2250.
- [226] G. Li Puma, Modeling of thin-film slurry photocatalytic reactors affected by radiation scattering, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5783–5791.



- [227] H. Li, J. Li, Y. Huo, Highly active TiO<sub>2</sub>N photocatalysts prepared by treating TiO<sub>2</sub> precursors in NH<sub>3</sub>/ethanol fluid under supercritical conditions, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 1559–1565.
- [228] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, Highly efficient formation of visible light tunable TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> photocatalysts and their transformation at the nanoscale, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 1230–1240.
- [229] N.C. Saha, H.G. Tompkins, Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 3072–3079.
- [230] S. Sato, R. Nakamura, S. Abe, Visible-light sensitization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by wet-method N doping, *Appl. Catal. A Gen.* 284 (2005) 131–137.
- [231] Y. Ma, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, L. Wang, Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO<sub>2</sub> with highly visible light activity, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 386–393.
- [232] F. Jia, Z. Yao, Z. Jiang, C. Li, Preparation of carbon coated TiO<sub>2</sub> nanotubes film and its catalytic application for H<sub>2</sub> generation, *Catal. Commun.* 12 (2011) 497–501.
- [233] P.M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, *Thin Solid Films* 358 (2000) 122–130.
- [234] X. Yang, C. Cao, L. Erickson, K. Hohn, R. Maghirang, K. Klabunde, Photocatalytic degradation of Rhodamine B on C, S, N, and Fe-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 657–662.
- [235] X. Wang, S. Meng, X. Zhang, H. Wang, W. Zhong, Q. Du, Multi-type carbon doping of TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Chem. Phys. Lett.* 444 (2007) 292–296.
- [236] Y.J.W. C. X. Dong, XPS investigation of carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *World Autom. Congr.* 24–28 (2012) 1–4.
- [237] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, Z. Si, X. Tan, Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles suspension, *Sol. Energy* 82 (2008) 706–713.
- [238] X. Wang, T.T. Lim, Effect of hexamethylenetetramine on the visible-light photocatalytic activity of C-N codoped TiO<sub>2</sub> for bisphenol A degradation: Evaluation of photocatalytic mechanism and solution toxicity, *Appl. Catal. A Gen.* 399 (2011) 233–241.
- [239] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> powders as a visible-light sensitive photocatalyst, *Chem. Lett.* 32 (2003) 772–773.
- [240] O.S. Keen, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.D. Dotson, K.G. Linden, Dimer formation during UV photolysis of diclofenac., *Chemosphere* 93 (2013) 1948–1956.
- [241] US EPA National Center, Health and environmental effects profile for carbazole, (2015). <http://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recorddisplay.cfm?deid=34385&CFID=52521595&CFTOKEN=40037275> (accessed December 6, 2015).
- [242] U.E.N.C. for E. Assessment, Recommendations for and documentation of

- biological values for use in risk assessment, (2015). <http://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=34855> (accessed December 6, 2015).
- [243] L.A.P. Estrada, Tesis de doctorado. Degradación fotoquímica de contaminantes emergentes mediante procesos solares. Evaluación analítica, Universidad de Almería, Almería, España (2008).
- [244] S. Girish Kumar, K.S.R. Koteswara Rao, Tungsten-based nanomaterials ( $\text{WO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 939–958.
- [245] T. Ihara, Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *Appl. Catal. B Environ.* 42 (2003) 403–409.
- [246] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [247] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R. Fernández-Alba, Photo-Fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8300–8306.
- [248] I. Michael, A. Achilleos, D. Lambropoulou, V.O. Torrens, S. Pérez, M. Petrović, D. Barceló, D. Fatta-Kassinos, Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 1015–1027.
- [249] P. Calza, V. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis, Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 197–205.
- [250] P. Bartels, W. von Tümpling, Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters, *Sci. Total Environ.* 374 (2007) 143–155.
- [251] D.E. Moore, S. Roberts-Thomson, D. Zhen, C.C. Duke, Photochemical studies on the antiinflammatory drug diclofenac, *Photochem. Photobiol.* 52 (1990) 685–690.
- [252] J. Eriksson, J. Svanfelt, L. Kronberg, A photochemical study of diclofenac and its major transformation products, *Photochem. Photobiol.* 86 (2010) 528–532.
- [253] R. Jcu, Photochemical and solar degradation of pharmaceuticals in water. PhD thesis, James Cook University, Queensland, Australia (2013).
- [254] J.B.A. R. Almanza S. , E. Cajigal R., Reportes de insolación de México, Southwest Technology Development Institute, NMSU (2006).
- [255] N. Suaterna-Ortíz, C. Insignares-Rendón, M. Mueses, R. Camargo, Fotodegradación solar heterogénea a escala piloto de 4-clorofenol en un reactor cilindro parabólico compuesto, *Inf. Tecnol.* 23 (2012) 13–24.

# ANEXOS

## 1. Espectros m/z de los PT del diclofenaco, obtenidos por GC-MS.

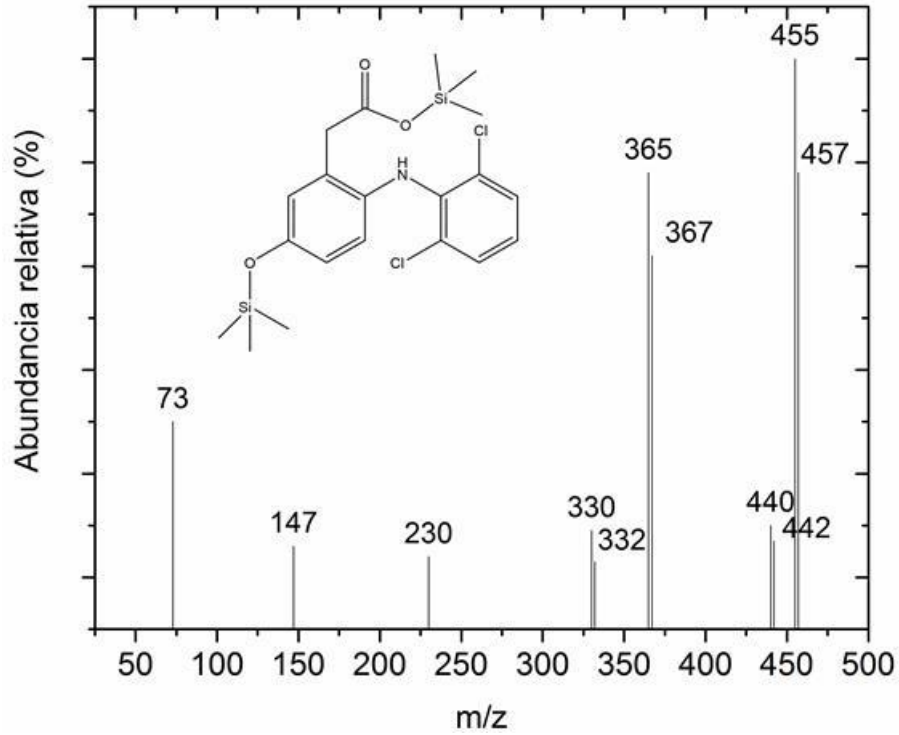


Figura 40. Espectro de masas de 5'-hidroxy DCF (PT2-a).

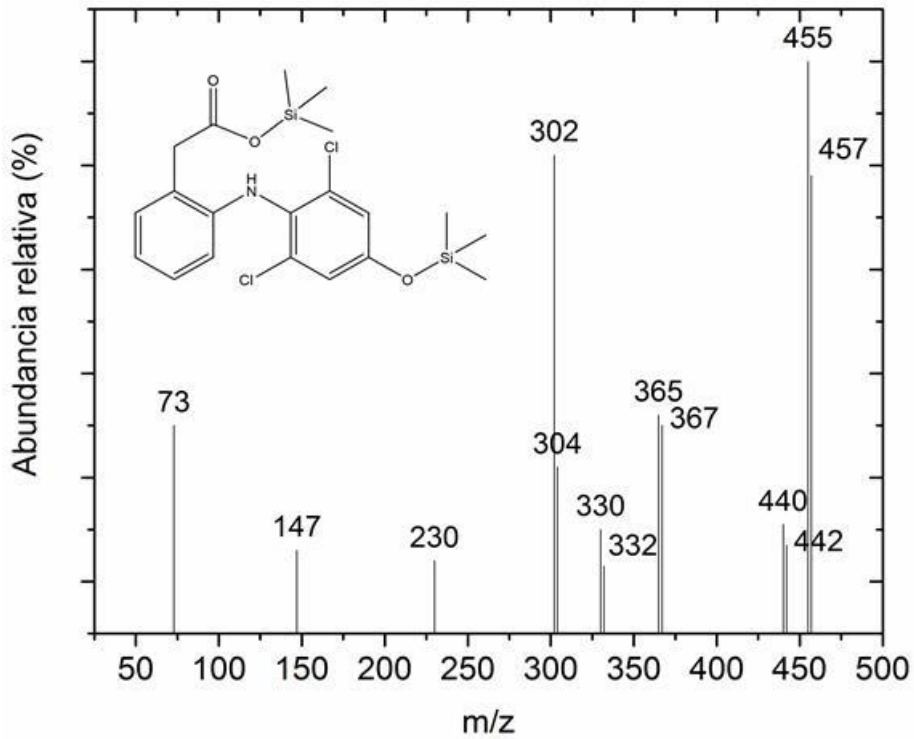


Figura 41. Espectro de masas de 4'-hidroxy DCF (PT2-b).

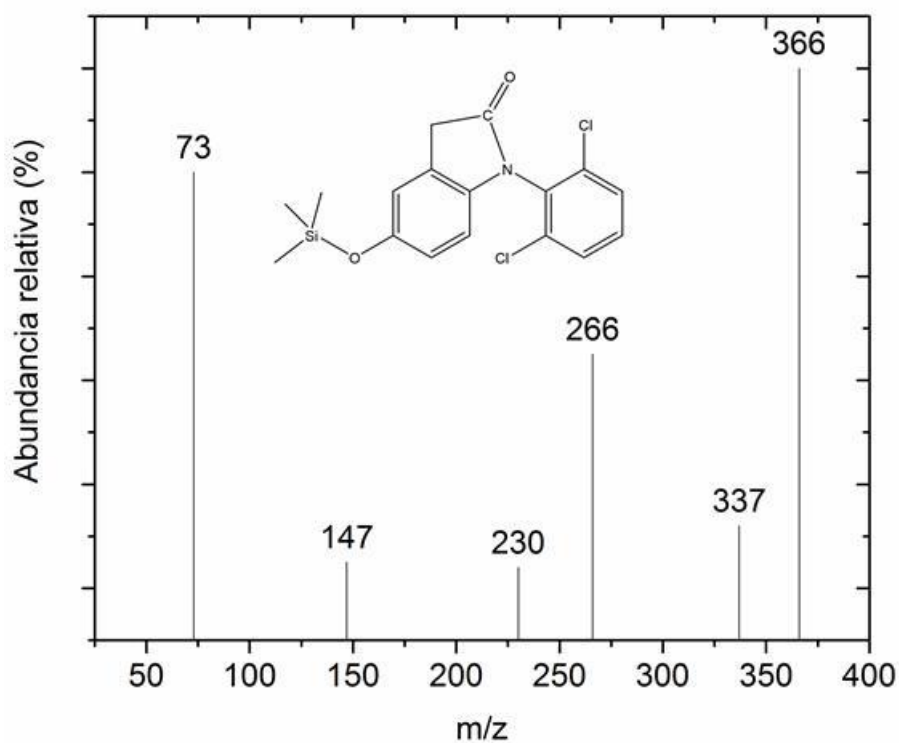


Figura 42. Espectro de masas de 1-(2,6-diclorofenil)-5-hidroxyindolin-2-ona (PT3).

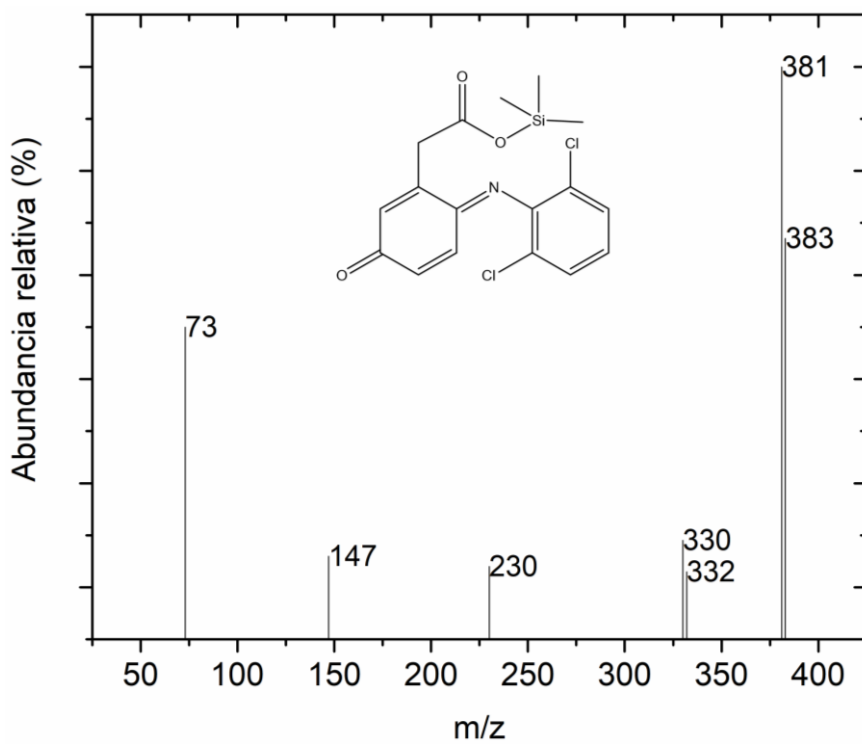


Figura 43. Espectro de masas de (E)-2-(6-((2,6-diclorofenil) imino) -3-oxociclohexa-1,4-dien-1-il) ácido acético (PT4).

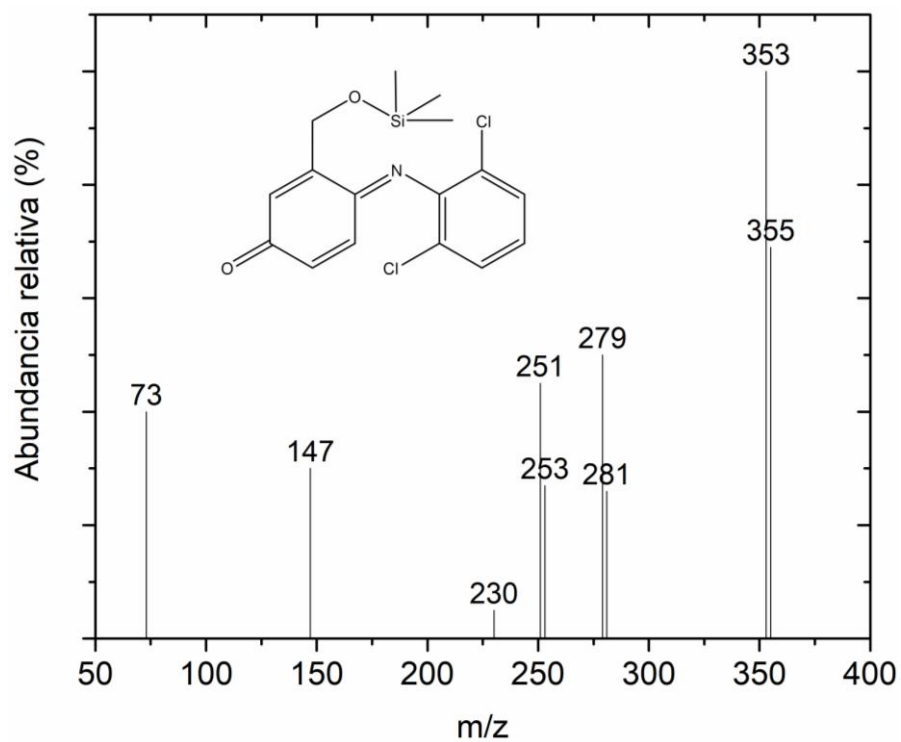


Figura 44. Espectro de masas de (E)-4-((2,6-diclorofenil) imino)-3-(hidroximetil) ciclohexa-2,5-dien-1-ona (PT6).

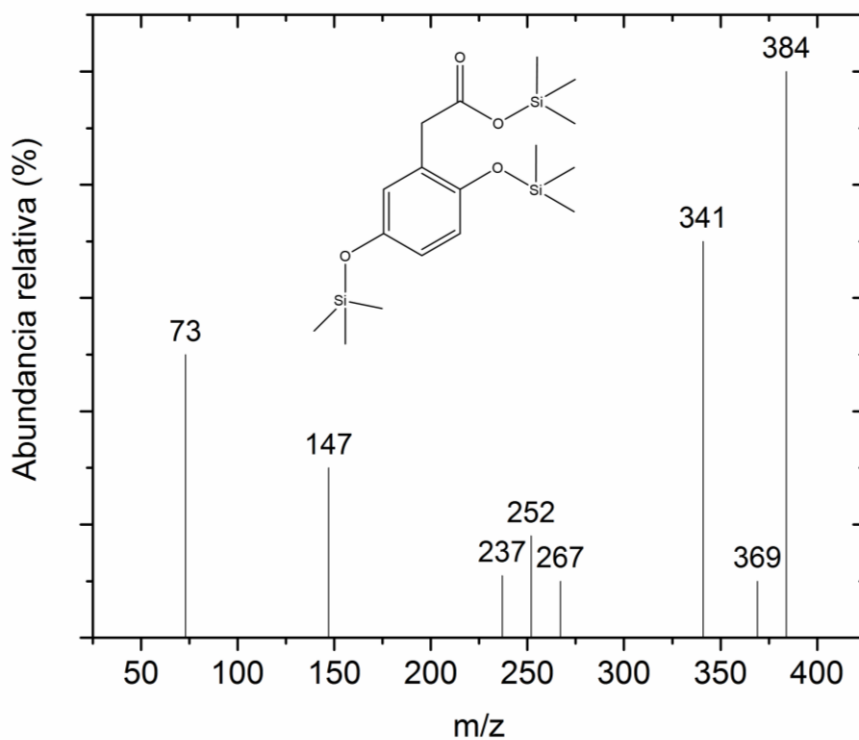


Figura 45. Espectro de masas del ácido 2,5-dihidroxifenilacetico (PT10).

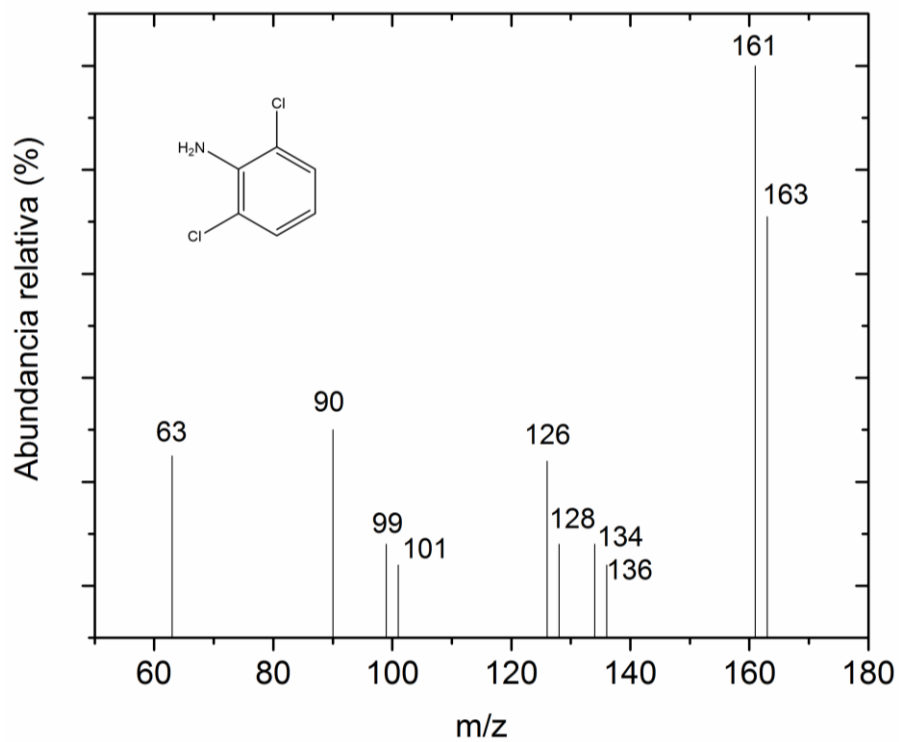


Figura 46. Espectro de masas de 2,6-dicloroanilina (PT11).

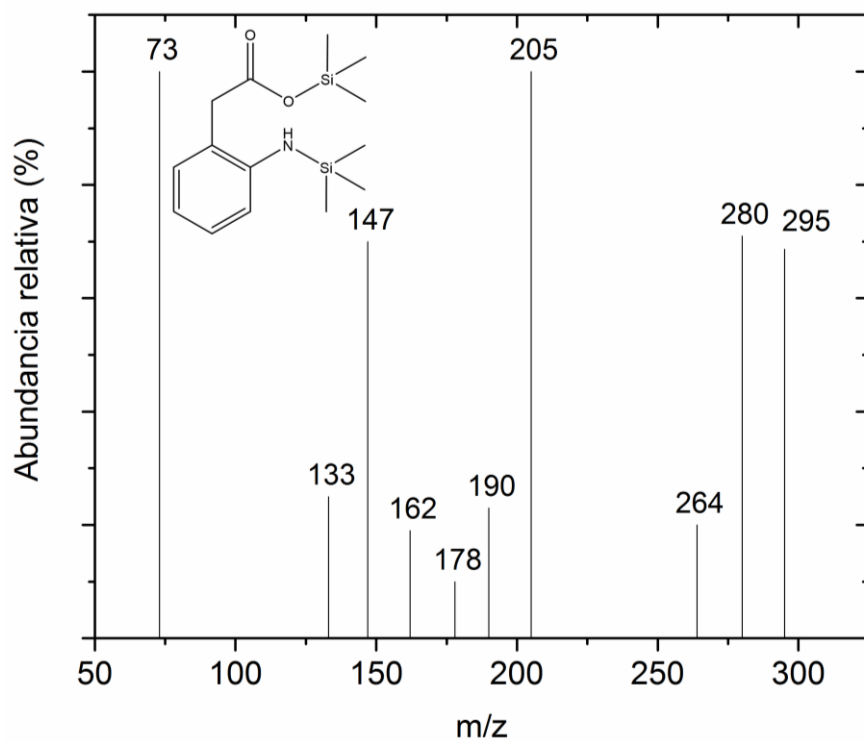


Figura 47. Espectro de masas del ácido 2-aminofenilacético (PT12).

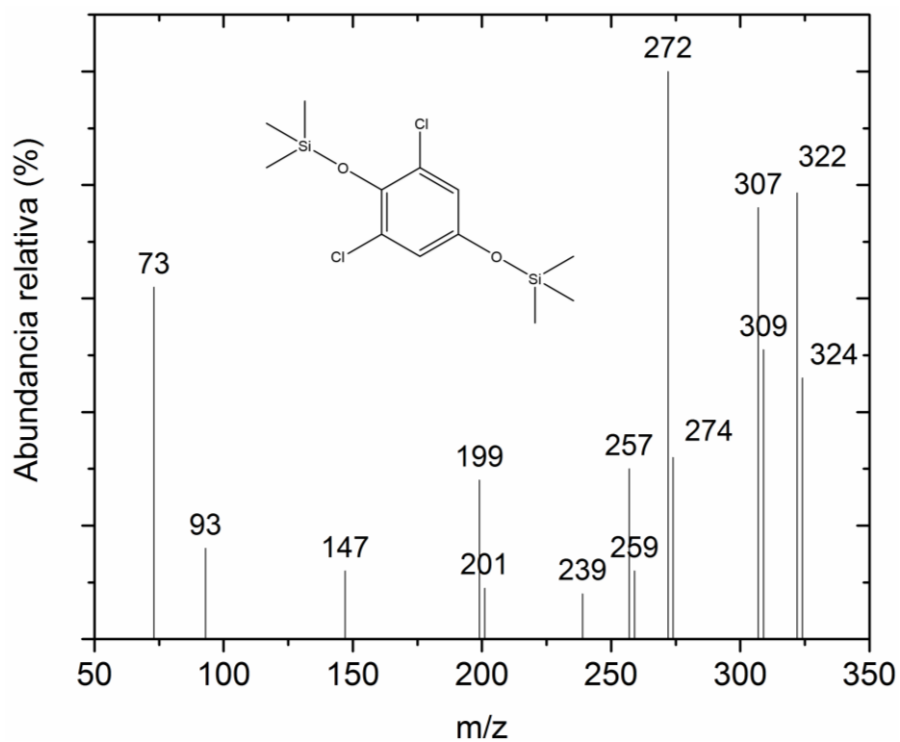


Figura 48. Espectro de masas del 2,6-diclorobenceno-1,4-diol (PT13).

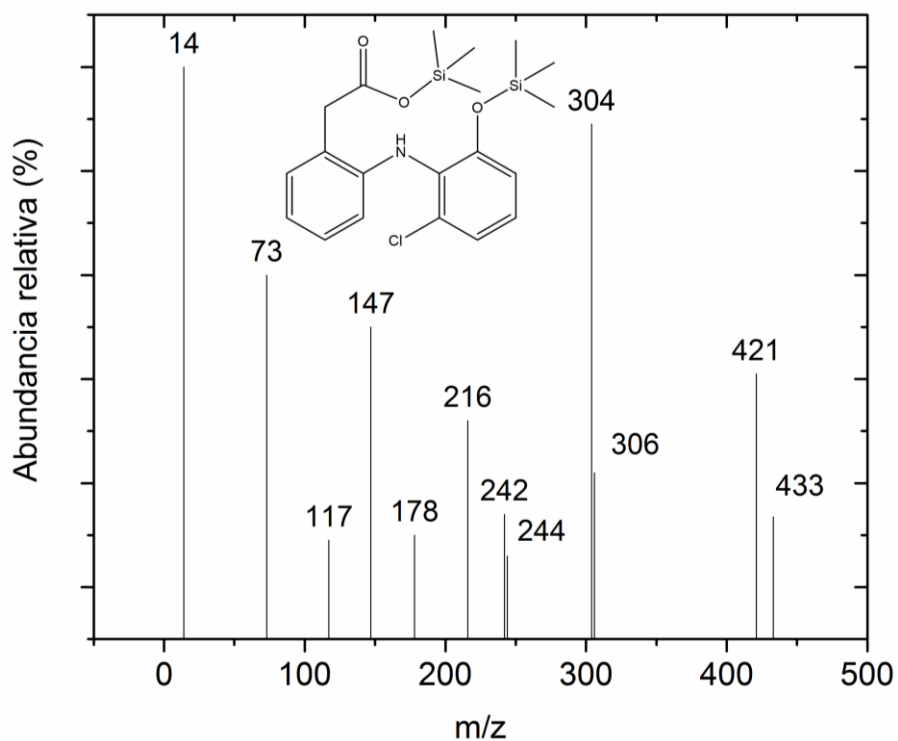


Figura 49. Espectro de masas del ácido 2-(2-((2-cloro-6-hidroxifenil) amino) fenil) acético (PT14).

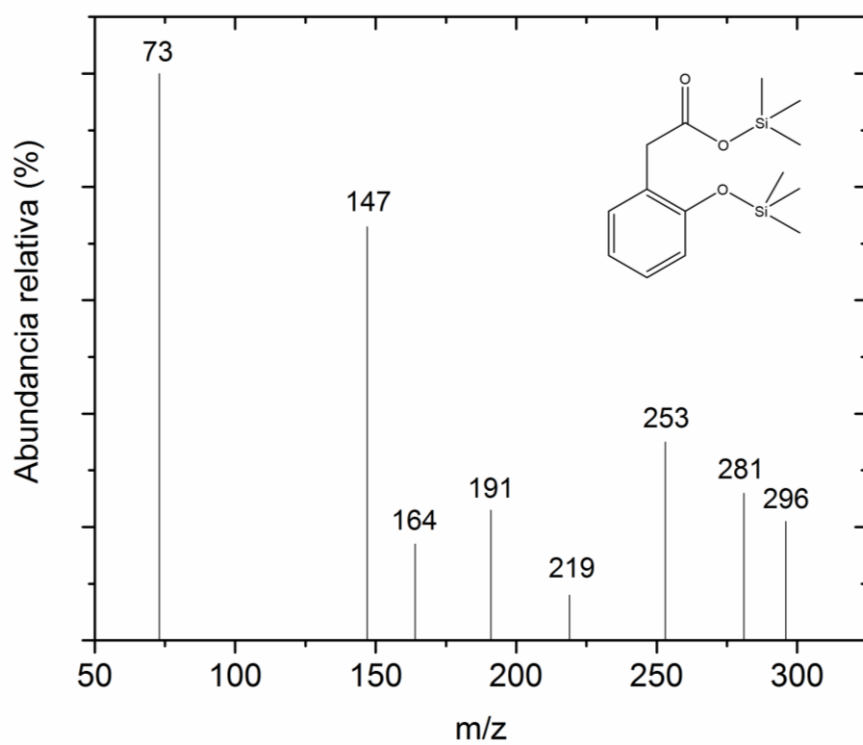


Figura 50. Espectro de masas del 2-hidroxifenilacético (PT15).



## 2. Publicaciones derivadas de la tesis.

A. Cordero-García, G. Turnes Palomino, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, L. Maya-Teviño, A. Hernández-Ramírez, Photocatalytic behaviour of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-N for diclofenac degradation using simulated solar radiation as an activation source, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24(5) (2017) 4613-4624.

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

A. Cordero-García, E. Ruiz-Ruiz, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez, Modificación del catalizador WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> con carbono, síntesis, caracterización y evaluación de sus propiedades texturales, *Química Hoy Chemistry Sciences* 5-2 (2015), 2007-1183,16-19.

A. Cordero-García, G. Turnes, F. Maya, L. Hinojosa-Reyes A. Hernández-Ramírez, Response surface analysis of photocatalytic degradation of diclofenac and determination of its transformation products, using WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-N as photocatalyst. *En redacción.*

### 3. Comunicaciones derivadas de la tesis.

Role of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-N surface properties on its solar photocatalytic activity, **9th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA)**, Strasbourg, Francia, 2016.

Actividad fotocatalítica con luz solar simulada de WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-A (A = N, C) en la degradación de diclofenaco. **III Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde**, Monterrey, México, 2015.

Synthesis and Photocatalytic Behavior of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-N under Simulated Solar Radiation. **The 21st Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil (AOTs-21)**, San Diego, California, USA., 2015.

Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-A (A = N) under solar radiation. **XXIV International Materials Research Congress, symposium WC, Mexico-China workshop on Nanomaterials, Nanoscience and Nanotechnology: renewable energy and water remediation**, Cancún, México, 2015.

Photocatalytic performance of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-N on the degradation of diclofenac solution under visible light radiation, **249th American Chemical Society National Meeting & Exposition**, Boston, USA, 2015.

Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-N for emergin contaminants degradation using simulated solar light. **XXIII International Materials Research Congress, Advanced Catalytic Materials Symposium**, Cancún, México, 2014.