

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.  
POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**Uso del ZnO en la degradación del triclosan  
mediante irradiación de luz UV**

Tesis que presenta

**Ma. Cruz Rivera Mosqueda**

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias Aplicadas**

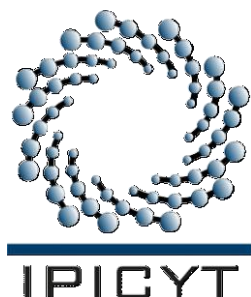
En la opción de

**Ciencias Ambientales**

Director de la Tesis:

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

San Luis Potosí, S.L.P., Septiembre de 2011



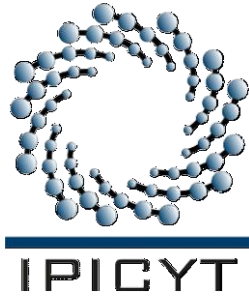
## **Constancia de aprobación de la tesis**

La tesis “**Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante irradiación de luz UV**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **Ma. Cruz Rivera Mosqueda** y aprobada el **Septiembre de 2011** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

\_\_\_\_\_  
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios  
Director de la tesis

\_\_\_\_\_  
Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo  
Asesor de la tesis

\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo  
Asesor de la tesis



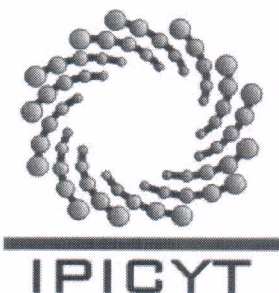
## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios y la asesoría de la Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo (UASLP) y el Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo (UNAM).

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo de Ciencia y tecnología (CONACYT- 232590).

El posgrado de Ciencias Aplicadas con opción terminal en Ciencias Ambientales del Instituto Tecnológico de Investigación Científica y Tecnológica se encuentra inscrito dentro del Programa Nacional de Posgrados del CONACYT.

El Instituto Tecnológico Superior de Irapuato (ITESI) le otorgó a la autora (como docente del ITESI) todas las facilidades solicitadas para la realización de este trabajo de tesis.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 050 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 28 días del mes de septiembre del año 2011, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo</b>	<b>Presidente</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPN</b>
<b>Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS  
EN LA OPCION DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

**Ma. Cruz Rivera Mosqueda**

sobre la Tesis intitulada:

*Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante irradiación de luz UV*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

El Jurado, después de deliberar, determinó

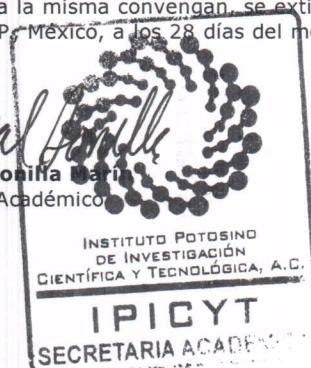
**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 19:05 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 28 días del mes de septiembre de 2011.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Marcial Bonilla**  
Secretario Académico



## **Dedicatoria**

Antes que nada dedico este trabajo a Dios por haberme dado la fuerza necesaria y paciencia para la realización de este proyecto.

A mis padres Ricarda y Sebastián, que aunque mi padre ya no esta con nosotros se que se encuentra muy orgulloso de mis logros, gracias a los dos por sus consejos y valores que me inculcaron.

A mis hermanos (Prisciliano, Sergio, Eva, Vero, Ana, Edith, Andrea y Car) por su cariño incondicional y por darme ánimo cuando mas destrozada me encontraba, gracias a todos y cada uno de ellos.

A mis sobrinos (Susi, Kary, Claudia, Miguel, Lisbeth, Jonathan, Ary, Faty, Sergio, Omar, Alvaro, Ximena, Paola, Sebastián, Kevin y Gabriel) por los momentos felices que me han dado y por cada una de las sonrisas que me regalan.

A mis cuñados (Jaime, Juan, Andrés y Vicente) y cuñadas (Rosa, Fabiola y Gabriela), por su ánimo otorgado.

A mi suegra (Angelina) y cuñada (Conchita), por apoyarme en cada momento de mi estancia en el IPICYT.

Y sobre todo quiero dedicar esta tesis a mi marido Roberto por su gran paciencia, cariño y comprensión.

## **Agradecimientos**

Al consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), en especial a la División de Ciencias Ambientales por permitirme ser parte del posgrado.

Al Instituto Tecnológico Superior de Irapuato (ITESI), por el apoyo brindado para realizar mis estudios de maestría y la realización de esta tesis.

Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencia y Nanotecnología por haberme permitido el uso de los equipos para el trabajo de esta investigación.

Agradezco al Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios la oportunidad de integrarme a su grupo de trabajo, por su gran disposición para escuchar y por su valiosa amistad y sobre todo por sus consejos y regaños otorgados.

Al Dr. Miguel Avalos Borja, por su enseñanza, apoyo y calidez.

A la Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo, por cada una de sus observaciones realizadas en este trabajo.

Al Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo por el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo, sus valiosos comentarios y sugerencias.

A mi familia por su gran apoyo incondicional que me regalan a cada momento, a todos y cada uno de ellos gracias.

A mi marido, Roberto, por ser como es, incondicional. Sin ti yo no soy nadie y sobre todo no hubiese sido capaz de culminar este trabajo de investigación. Nunca podré agradecerte lo suficiente los segundos que me regalas.

A los técnicos académicos de la División de Ciencias Ambientales (IPICYT) M. en C. Dulce Partida, M en C. Juan Pablo Rodas, M. en C. Guillermo Vidríales y muy especialmente a la I.Q. Ma. del Carmen Rocha Medina por todo su apoyo técnico.

A los técnicos académicos de la División de Materiales Avanzados (IPICYT) M. en C. Gladys Labrada y M. en C. Beatriz Rivera por su apoyo técnico.

A mis amigos y compañeros Claudia, Erika, Alma, José Luis, Jorge, Emilia, Luis, Telma, Liz, Litzia, Guillermo y Javier por su amistad y momentos felices vividos dentro y fuera del IPICYT.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis .....	II
Créditos Institucionales .....	III
Acta de Examen .....	IV
Dedicatoria .....	V
Agradecimientos .....	VI
Lista de Tablas .....	X
Lista de Figuras .....	XI
Abreviaturas .....	XIII
Resumen .....	XV
Abstract .....	XVII
1. Introducción.....	1
2. Justificación .....	2
3. Objetivos e Hipótesis.....	4
3.1.- Objetivo general .....	4
3.2.- Objetivos Específicos .....	4
3.3.- Hipótesis.....	4
4. Antecedentes .....	5
4.1.- Problemática del agua en el mundo y México.....	5
4.1.1.- Problemática en el mundo y México .....	5
4.1.2.-Tecnologías de tratamiento de agua.....	6
4.1.3.- Procesos más eficientes para el tratamiento de aguas residuales .....	6
4.1.4.- Normatividad de consumo humano.....	7
4.2.- Compuestos de Disruptores endocrinos y hormonas .....	7
4.2.1.- Disruptores endocrinos.....	7
4.2.2.- Características químicas de los disruptores endocrinos .....	8
4.2.3.- Hormonas. Definición y composición.....	9
4.3.- Principales contaminantes emergentes .....	10
4.4.- Triclosan .....	12
4.4.1.- Definición .....	12
4.5.- Óxido de zinc (ZnO) .....	14
4.5.1.- Definición .....	14
4.5.2.- Propiedades químicas y físicas del ZnO.....	16
4.5.3.- Principales aplicaciones del ZnO.....	17
4.6.- Luz ultravioleta (UV) .....	17
4.6.1.- Definición .....	17
4.7.-Fotocatálisis .....	19
4.7.1.- Definición .....	19
4.7.2.- Procesos de oxidación avanzada (POA).....	21



<b>5.- Materiales y Métodos Experimentales .....</b>	<b>25</b>
<b>5.1.- Materiales .....</b>	<b>25</b>
<b>5.2.-Métodos experimentales.....</b>	<b>25</b>
5.2.1.- Modificación del ZnO con plata .....	25
5.2.2.- Fotocatálisis. ....	26
5.2.3- Técnicas de caracterización .....	26
<b>6.- Resultados y discusión.....</b>	<b>32</b>
<b>6.1.- Catalizador (modificación del ZnO con plata).....</b>	<b>32</b>
<b>6.2.-Difracción de rayos X (DRX).....</b>	<b>35</b>
<b>6.3.- Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....</b>	<b>39</b>
<b>6.4.- Pruebas de degradación del triclosan (TCS).....</b>	<b>43</b>
6.4.1.- Catalizadores fotoirradiados .....	43
6.4.2.- Catalizadores impregnados.....	49
<b>7.- Conclusiones y Perspectivas .....</b>	<b>51</b>
<b>8.- Referencias Bibliográficas.....</b>	<b>53</b>

## Lista de Tablas

Tabla 1. Lista de compuestos CDE/PCPP .....	11
Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del triclosan .....	13
Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del ZnO .....	16
Tabla 4. CIE bandas fotobiológicas espectrales.....	18
Tabla 5. Análisis del ZnO y la Ag mediante ICP-OES.....	39

## Lista de Figuras

Figura 1. Estructura del triclosan.....	13
Figura 2. 2,3,7,8-tetracloro-para-dibenzodioxina.....	14
Figura 3. Representación de las estructuras cristalinas del ZnO, a) Halita, b) Zinblenda y c) Wurtzita.....	15
Figura 4. El espectro electromagnético.....	18
Figura 5. Diagrama de los procesos de oxidación avanzada.....	22
Figura 6. Esquema de la geometría de Bragg-Brentano.....	28
Figura 7. Micrografías de óxido de zinc y plata puros.....	33
Figura 8. Micrografía de ZnO fotoirradiadas A) 2% de Ag en peso, B) 4% de Ag en peso y C) 6% de Ag en peso.....	34
Figura 9. Micrografías de ZnO impregnadas A) 2% de Ag en peso, B) 4% de Ag en peso y c) 6% de Ag en peso.....	35
Figura 10. Difractogramas de los ZnO fotoirradiados con diferentes porcentajes de Ag en peso.....	36
Figura 11. Difractogramas de ZnO impregnados con diferentes porcentajes de Ag en peso.....	37
Figura 12. Estructura cristalina de la plata metálica (A) y del ZnO (B).....	39
Figura 13. Comparación de los datos experimentales y teóricos: A) ZnOAgF2, B) ZnOAgF4 y C) ZnOAgF6 con la plata (línea rosa) y ZnO (línea azul).....	41
Figura 14. Comparación de los datos experimentales y teóricos: A) ZnOAgI2, B) ZnOAgI4 y C) ZnOAgI6 con plata (línea rosa) y ZnO (línea azul) ...	42
Figura 15. Efecto del contenido de plata en el catalizador fotoirradiado. Solución de triclosan (20 ppm), con una relación metanol:agua de 15:85; $\lambda_{\max}=254$ nm. Masa del catalizador: 1 mg/mL.....	43
Figura 16. Efecto de la longitud de onda. Masa del catalizador 0.1 mg/mL. Masa del ZnO 1.0 mg/mL. Solución de triclosan (20 ppm), con una relación metanol:agua de 15:85.....	45
Figura 17. Efecto de la masa del catalizador. Solución de triclosan (20 ppm), con una relación metanol:agua de 15:85; $\lambda_{\max}=254$ nm.....	47
Figura 18. Cromatograma de la mineralización del TCS hasta CO <sub>2</sub> .....	49

Figura 19. Efecto del contenido de plata en el catalizador impregnado. Solución de triclosan (20 ppm), con una relación metanol:agua de 15:85;  $\lambda_{\text{max}}= 254 \text{ nm}$ . Masa del catalizador: 1.0 mg/mL ..... 50

## Abreviaturas

H <sub>2</sub> O	Agua
PVC	Poli (cloruro de vinilo)
CPSE	Compuestos perturbadores del sistema endocrino
GC	Cromatografía de gases
DRX	Difracción de rayos X
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
TiO <sub>2</sub> /UV	Dióxido de titanio/luz ultravioleta
DECs	Disruptores endocrinos
<i>e</i> <sup>-</sup>	Electrón
ICP-OES	Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
ZnO/UV	Óxido de zinc/luz ultravioleta
ppm	partes por millón
PCB	Pentaclorobencenos
<i>Ag</i>	Plata
POA	Proceso de oxidación avanzada
PCPFs	Productos de cuidado personal y farmacéutico
PhACs	Productos farmacéuticamente activos
<i>H</i> <sup>+</sup>	Protón
<i>R</i>	Radical
<i>•OH</i>	Radicales hidroxilo

$\cdot OH^-_2$	Superóxido
TCS	Triclosan
nm	Nanómetros
EDX	Energía dispersa de rayos X
°C	Grados centígrados
hrs	Horas
min	Minutos
mg	miligramos
mL	mililitros
COARs	Contaminantes orgánicos de aguas residuales
p/p	peso/peso
PCCDDS	Policloro-dibenzoparadioxinas
TCDD	2,3,7,8-tetracloro-para-dibenzodioxina
hcp	Hexagonales de empaquetamiento compacto
CIE	Comisión internacional de iluminación

## Resumen

### Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante irradiación de luz UV

Los disruptores endocrinos son sustancias exógenas al ser humano, que pueden ser naturales o sintéticas, y que interfieren con la producción de hormonas y la regulación del desarrollo del ser humano. Un ejemplo de estos disruptores es el triclosan (TCS), que es usado en varios productos de consumo y cuidado personal. No obstante, éste tiene efectos adversos a la salud humana, como en la disminución del tamaño y estructura de los testículos, disminución de la fertilidad, y otros efectos en las hormonas sexuales.

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor no tóxico, abundante y de bajo costo de producción. El ZnO se ha utilizado en la degradación de contaminantes que son de difícil mineralización tales como los disruptores endocrinos. En el presente trabajo se estudió la degradación del TCS disuelto (a 20 ppm) en metanol:agua (en una relación 15:85), mediante dos catalizadores obtenidos por dos métodos de modificación: impregnación y fotoirradiación. En el primer método, se modificó el óxido de zinc (ZnO) con nanopartículas de plata (con 2, 4 y 6 % en peso de plata), mediante agitación mecánica durante 24 hrs; y los productos resultantes se utilizaron como fotocatalizadores, los cuales se activaron con luz UV a una longitud de onda de 254 nm y una masa de 1 mg/mL, para mineralizar al triclosan. En el segundo método, se modificó el óxido de zinc (ZnO) con nanopartículas de plata (con 2, 4 y 6 % en peso de plata) al foto-irradiarlo durante 1 hr, y los productos resultantes se utilizaron como fotocatalizadores, los cuales se activaron con luz UV a longitudes de onda de 254, 302 y 365 nm y masas de 0.1, 0.25, 0.5 y 1mg/mL, para mineralizar al triclosan.

Cuando se utilizaron los fotocatalizadores obtenido por el primer método (impregnación), con una longitud de onda de 254 nm y una masa de 1 mg/mL, el TCS se degradó a los 30 minutos. En tanto que los fotocatalizadores obtenidos por el segundo método (foto-irradiación), mostraron una adecuada actividad fotocatalítica, siendo el mejor el ZnO modificado con 4 % en peso de

plata, ya que se observó la degradación del TCS a los 20 minutos. En consecuencia, los estudios de los efectos de la longitud de onda y masa de fotocatalizador sobre la degradación del triclosan, se utilizó el fotocatalizador con 4 % en peso de plata. La mejor degradación, variando las longitudes de onda y las masas, sobre los valores mencionados, se obtuvo a los 254 y 302 nm y una masa de 0.1 mg/mL, siendo a los 30 minutos.

Palabras clave: Disruptor endocrino, triclosan, óxido de zinc, POA



## **Abstract**

### **Use of ZnO in the degradation of triclosan using UV light irradiation**

The endocrine disruptors are exogenic substances to the human, which could be natural or synthetic and interfere with the normal hormones production. Triclosan (TCS) is one example of such disruptors, that is used in several products for consume and personal care. Nevertheless, TCS has adverse effects on human health like modification of size and structure of testicles, fertility reduction and other effects on sexual hormones.

The zinc oxide (ZnO) is a non-toxic semiconductor, abundant low cost of production. The ZnO has been used for the degradation of contaminants which are difficult to be mineralized as the endocrine disruptors do. In the present work, the degradation of TCS (20 ppm) in an alcoholic solution of metanol:water (15:85 ratio) has been studied, by using two photocatalyst obtained by two modification methods: impregnation and photo-irradiation. In the first one, the ZnO was modified with silver nanoparticles at three different concentration of silver (2, 4 and 6 % by weight) and it was used as photocatalyst, which was activated with UV light at wave length of 254 nm and a mass of 1 mg/mL. In the second one, the ZnO was modified with silver nanoparticles by irradiation with UV light during 1 hr, the product was used as photocatalyst, which was activated with UV light at different wave lengths (254, 302 and 365 nm) and different masses: 0.1, 0.25, 0.5 and 1mg/mL, for mineralization of triclosan.

Using a mass of 1 mg/mL at wave length of 254 nm; with the photocatalyst modified by impregnation, the TCS was degraded during the first 30 minutes. In the case of photocatalyst obtained by photo-irradiation, the ZnO modified with 4 % by weight of silver, the degradation of TCS occurred during the first 20 minutes. Therefore, the selected photocatalysts was this with 4% of silver, and the study regarding the effect of wave length and different masses was carried out with such selected photocatalysts.

The best mineralization of triclosan was achieved with wave lengths of 254 and 302 nm and with a mass of photocatalyst of 0.1 mg/mL, during the first 30 minutes.

**Keywords.** Endocrine disruptors, triclosan, zinc oxide and AOP

## 1. Introducción

El agua es invaluable en su uso para el ser humano, y dada la creciente demanda de ésta, es mayor la presión para que se haga uso más racional del recurso hídrico (Sarria V.M, 2005). Aunado a un uso racional del agua, el desarrollo de tecnologías apropiadas para el tratamiento de aguas es cada vez más urgente, debido al creciente número de contaminantes presentes en ella, en cantidades considerables o ínfimas, pero que son significativamente adversas a la salud humana o al bienestar de los ecosistemas. Los disruptores endocrinos (DECs), algunos productos de cuidado personal y farmacéuticos (PCPFs), así como los metabolitos de éstos últimos, son subclases de contaminantes orgánicos que han sido detectados en aguas residuales y aguas superficiales a lo largo del mundo de manera reciente (Benotti et al. 2009, Westerhoff et al. 2005, Vieno. et al. 2007). La presencia de DECs, PCPFs y de productos farmacéuticamente activos (PhACs) en los suministros de agua potable se ha incrementado y con ello también se ha incrementado la preocupación acerca de su eliminación, para evitar la exposición humana a ellos. Estos tipo de compuestos no son del todo removidos por los procesos convencionales de tratamiento de agua potable (Paul et al. 2009, Yu et al. 2009); por lo que son descargados por las plantas de tratamiento de agua residual a ríos, lagos y mar (Vieno et al., 2007). Además estos compuestos pueden inducir efectos adversos en la salud humana, por ejemplo modificando las funciones hormonales, lo cual ha derivado en detectar a niños con crecimiento de mamas o que no engrosan la voz durante la pubertad (Andrade et al, 2006). Un ejemplo significativo de este compuesto es el triclosan (TCS), que es ampliamente utilizado en formulaciones de desodorantes, pastas dentales, talcos para uso humano.

Debido a que este tipo de compuestos son difícilmente removidos por métodos convencionales, los procesos de oxidación avanzada (POA) son una alternativa atractiva a dichos métodos para el tratamiento de agua, dada su efectividad y relativo bajo costo. El uso de peróxido de hidrógeno sólo o con hierro (en el proceso de Fenton), el ozono (el cual es caro por su generación) y óxidos metálicos, como el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) o el óxido de zinc (ZnO) han sido investigados con buenos resultados en el tratamiento especialmente de aguas

contaminadas con bajas concentraciones de DEC's o PCPF's. En el caso de los óxidos metálicos, el  $\text{TiO}_2$  ha ganado mucha atención y extensa literatura se puede encontrar en torno a este compuesto y sus usos en la fotocatalisis de la degradación de este tipo de contaminantes (EDC y PCPF). No obstante, es reconocida su degradación oxidativa por efecto de la alta recombinación que tiene lugar, lo que provoca que su uso a nivel industrial aun sea restringido.

En este sentido, el óxido de zinc es una alternativa promisoría, ya que si bien su eficiencia fotocatalítica es menor que la del  $\text{TiO}_2$ , su resistencia a la degradación oxidativa es mayor. Por otro lado, no se ha estudiado sistemáticamente la modificación del  $\text{ZnO}$  con  $\text{Ag}$  de tamaño nanométrico, y su evaluación como sistema fotocatalítico durante la degradación de EDC y/o PCPF.

El presente trabajo propone el estudio sistemático de la modificación de  $\text{ZnO}$  con nanopartículas de  $\text{Ag}$ , su caracterización y su evaluación como fotocatalizador para la degradación del TCS, en términos de su efectividad para llevar a cabo dicha degradación. Además se evalúa el efecto de la intensidad de luz UV durante el tratamiento de agua contaminada con el TCS.

## **2. Justificación**

El triclosan es un potente agente antibacteriano y fungicida, que ha sido usado en muchos productos de cuidado personal, médicos y utensilios de cocina, sin embargo, no se ha tenido la debida precaución de regularlo y removerlo adecuadamente, ya que se ha venido encontrando en aguas tratadas, y esto trae como consecuencia efectos adversos a la salud humana y al medio ambiente. El proceso de degradación del triclosan en sí, aun tiene aspectos poco investigados de manera sistemática, especialmente en el caso del uso del  $\text{ZnO}$  como fotocatalizador en éste. Para el caso del uso de  $\text{TiO}_2$ , varios investigadores (Lee et al; 2003; Rodríguez et al; 2009; Rodríguez et al; 2008; Haque et al; 2006) lo han estudiado en procesos de oxidación avanzada. No obstante su efectividad, este óxido metálico sufre de recombinación, lo cual ha limitado su uso extensivo en este tipo de procesos.

En este sentido, el ZnO parece un material promisorio dado que su recombinación es menor que la del TiO<sub>2</sub>, aunque su efectividad también es menor, debido a la diferencia en la banda prohibida, la cual es mayor en el ZnO.

Por lo anterior, el hecho de investigar de manera sistemática el efecto de factores, tales como su modificación con nanopartículas de Ag, concentración de óxido en el medio, la intensidad de la luz UV, el tiempo de incidencia de la luz UV, sobre la velocidad y eficiencia en la degradación de disruptores endócrinos, específicamente del triclosan, es relevante pues son pocos los estudios acerca de la degradación de este compuesto mediante un proceso de oxidación avanzada.

### **3. Objetivos e Hipótesis**

#### **3.1.- Objetivo general**

Estudiar la degradación del TCS disuelto en agua mediante un proceso de oxidación avanzada (POA), a través del uso de óxido de zinc (ZnO) como fotocatalizador, el cual será activado con luz UV para degradar al triclosan buscando su completa mineralización.

#### **3.2.- Objetivos Específicos**

- Modificar el ZnO con nanopartículas de plata en suspensión mediante dos métodos, impregnación y foto-irradiación.
- Evaluar el efecto de la intensidad de la luz UV para llevar a cabo la degradación del TCS.
- Evaluar el efecto de las concentraciones de la plata en la degradación del TCS.
- Determinar el efecto del tiempo de incidencia de la luz UV, para la degradación del TCS.

#### **3.3.- Hipótesis**

El ZnO modificado con plata (ZnO-Ag) será útil para degradar el TCS disuelto en soluciones acuosas, mediante fotocatalisis con irradiación de luz UV, en un tiempo de retención menor al proceso que involucre ZnO sin plata y con mayor eficiencia.

## **4. Antecedentes**

### **4.1.- Problemática del agua en el mundo y México**

#### **4.1.1.- Problemática en el mundo y México**

Los problemas del agua tales como escasez de agua y contaminación del agua son situaciones cada vez más críticas. Estos problemas han sido causados por factores como el aumento dramático en la población, crecimiento económico en naciones emergentes y una combinación de producción de masas y un consumo masivo por parte de los países desarrollados del mundo. Por ejemplo la población total del mundo fue alrededor de 2 billones en 1990. En 2000, la población mundial era de 6 billones de personas, y los niveles de consumo de agua se han incrementado por 6 veces en el mismo periodo (Takemura, 2010).

En la actualidad, hay dos billones de personas en todo el mundo que sufren por suministro de agua inadecuado. Si se sigue consumiendo agua al ritmo actual, esto anticiparía que algunos siete billones de personas podrían ser afectados por escasez de agua para el 2050 (Takemura, 2010).

Los problemas de contaminación en México son amplios y pueden ser vistos desde dos perspectivas: contaminación antropogénica y contaminación natural. La contaminación antropogénica, a su vez, puede ser dividida en tres tipos: bacteriológica, inorgánica y orgánica. La contaminación natural está relacionada principalmente con áreas donde se encuentran elementos o compuestos naturales que son tóxicos como el plomo o arsénico. Uno de los problemas más grandes que enfrenta México es la contaminación bacteriológica. Esto está asociado principalmente a la falta de tratamiento de las aguas residuales (Marín 2000; Pacheco 2000). Dicha contaminación es debida al crecimiento continuo de la población y urbanización, las cuales son concomitantes con el incremento de la diversidad de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCP) como resultado del rápido desarrollo en la industria farmacéutica y cosmética, dando lugar a un aumento en la cantidad de éstos en las descargas de agua residual en el medio acuático receptor. Los productos farmacéuticos se introducen continuamente en las descargas de

agua residual, tanto en forma nativa y en forma de metabolitos a través de los excrementos, la eliminación de medicamentos no utilizados o caducados o la descarga directa. La descarga directa de aguas residuales sin tratar a aguas superficiales constituye la principal fuente de contaminación ambiental de estos compuestos que de otra manera podrían ser tratados mediante los procesos convencionales de tratamiento de aguas (Caliman et al, 2009).

#### **4.1.2.-Tecnologías de tratamiento de agua**

El sistema de tratamiento terciario en la actualidad, en las plantas de tratamiento de aguas residuales incluye microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, adsorción en carbón activado y filtros de arena. Sin embargo, ninguno de estos métodos es lo suficientemente eficaz para producir aguas con niveles aceptables de varios contaminantes persistentes (ej. fenoles, pesticidas, solventes, químicos para el hogar, medicamentos, etc.). Esta etapa puede implicar la aplicación de procesos de oxidación avanzada (POA) que se recomiendan cuando los componentes en las aguas residuales tienen una alta estabilidad química y baja biodegradabilidad (Poyatos et al, 2010).

En los tratamientos de aguas residuales, los disruptores endocrinos naturales y sintéticos están sometidos a una variedad de procesos de tratamiento, pero sólo son eliminados parcialmente. En una planta de tratamiento de aguas residuales, Baronti et al., han documentado una eficiencia de remoción promedio de algunos estrógenos de entre 61% (para estrona) y 95% (para estriol). Por lo tanto, muchos compuestos utilizados en la industria farmacéutica y de cuidado personal son, definitivamente, liberados en los efluentes y las aguas superficiales (Deborde et al, 2004).

#### **4.1.3.- Procesos más eficientes para el tratamiento de aguas residuales**

Estudios recientes con grupos seleccionados de DEC/PCPFs, pesticidas y herbicidas indican que los procesos convencionales de agua, como la coagulación, sedimentación y filtración tienen una eliminación mínima de éstos. Sin embargo, la adición de desinfectantes comunes (por ejemplo cloro o el

ozono) pueden dar lugar a la reacción y transformación de estos compuestos (Weterhoff et al, 2005). Según los conocimientos actuales (2007) la adsorción en carbón activado (ya sea en polvo o granular), la oxidación por ozono y separación por membranas son los métodos mas prometedores para la eliminación de fármacos y de este tipo de compuestos (Vieno et al, 2007).

#### **4.1.4.- Normatividad de consumo humano**

Existen diversas normas que deben cumplirse para que el agua pueda considerarse apta para consumo, debido a que tienen diferentes parámetros de calidad. Sin embargo, en ellas no se indican los límites permisibles de DEC's o PCPF's para que éstos no afecten la salud humana o el ecosistema. Lo anterior implica que al carecer de límites bien establecidos por normas, se continua descargando este tipo de contaminantes en cantidad suficiente como para afectar la salud humana.

## **4.2.- Compuestos de Disruptores endocrinos y hormonas**

### **4.2.1.- Disruptores endocrinos.**

En los últimos años, los informes han demostrado que determinados contaminantes en concentraciones traza en aguas superficiales, pueden tener efectos dramáticos en el sistema endocrino de los organismos acuáticos. Estos compuestos se conocen colectivamente como compuestos perturbadores del sistema endocrino (CPSE). Los productos farmacéuticos, los esteroides y productos de cuidado personal, también se han detectado en el medio acuático y estos se consideran como CPSE (Vanderford; 2003).

El término disruptor endocrino (Endocrine Disrupting Chemicals/EDCs) define hoy en día a un grupo de sustancias químicas de muy diferentes orígenes, estructuras y usos. Se trata de sustancias exógenas al organismo, naturales o sintéticas, que interfieren con la producción, liberación, transporte, metabolismo, unión, acción biológica o eliminación de las hormonas responsables del mantenimiento de la homeostasis y regulación del desarrollo



(Duran; 2007). Numerosos compuestos han sido reportados que tienen estos efectos. Entre ellos cabe mencionar, (i) las hormonas naturales secretadas por los seres humanos y animales, (ii) las hormonas sintéticas que se utilizan principalmente para la anticoncepción o la gestión de ciclos menstruales y los trastornos de la menopausia, y (iii) diversos productos químicos y de uso personal (pesticidas, plastificantes con ftalatos, alquilfenoles, el bisfenol A, desodorantes, pastas dentales, talcos, etc.) que se encuentran en el medio ambiente como resultado de actividades industriales y agrícolas, la escorrentía y las aguas residuales (Deborde et al; 2005).

En cuanto a las hormonas, los estrógenos producidos diariamente por los hombres y las mujeres o los esteroides sintéticos ingeridos por los seres humanos se excretan principalmente en forma de conjugados de ácido sulfúrico y glucurónico en la orina (Deborde et al; 2005).

#### **4.2.2.- Características químicas de los disruptores endocrinos**

Los disruptores endocrinos son cualquier compuesto químico contaminante del medio ambiente que, una vez incorporado a un organismo, afecta al equilibrio hormonal. Estos compuestos son capaces de afectar a diversas especies, entre ellas el ser humano. Cualitativa o cuantitativamente son superiores los que actúan como anagonistas o antagonistas de los estrógenos. Las características químicas de los disruptores endocrinos pueden ser de 3 tipos: miméticos estrogénicos, compuestos clorados o hidrocarburos aromáticos policíclicos (Scaglia and et, 2007).

Cabe señalar que el sistema endocrino está formado por glándulas, las cuales producen las hormonas que ayudan a dirigir el desarrollo, el crecimiento, la reproducción y el comportamiento de personas y animales. Los disruptores endocrinos, pueden interferir en este sistema bloqueando o neutralizando dichas acciones hormonales. Entre las sustancias químicas de efectos disruptores sobre el sistema endocrino se encuentran: (i) las dioxinas y furanos, que se generan en la producción de cloro y compuestos clorados, como el poli (cloruro de vinilo) (PVC) o los plaguicidas organoclorados, el blanqueo con

cloro de la pasta de papel y la incineración de residuos; (ii) los pentaclorobencenos (PCB), actualmente prohibidos (Andrade et al, 2006). Entre los efectos que se ha atribuido a dichas sustancias químicas introducidas en el entorno de la actividad humana se encuentra la perturbación de la homeostasis hormonal tanto de los animales como de los seres humanos. Las consecuencias de esta alteración pueden ser graves debido al papel decisivo que desempeñan las hormonas en el control del desarrollo y en numerosas funciones fisiológicas específicas (Rivas et al, 2004). Además, cabe mencionar que los PCPF también presentan problemas similares, debido a que algunos productos se consideran como CDE. Para ello las alteraciones sobre la salud animal han sido detectadas tras la exposición en distintas especies de animales (peces, reptiles, pájaros, mamíferos) e incluso en el hombre, los cuales incluyen de forma sorprendente enfermedades hormono-dependientes entre las que se encuentran: disfunciones tiroideas, alteraciones en el crecimiento, anomalías del comportamiento, acciones metabólicas evidentes desde el nacimiento, desmasculinización, feminización y alteraciones del sistema inmune, e incluso incremento en la incidencia de diferentes tipos de cáncer, además del aumento en la incidencia de problemas relacionados con el tracto reproductor masculino, disminución de la fertilidad, y la pérdida en la eficiencia del apareamiento (Durán, 2007).

#### **4.2.3.- Hormonas. Definición y composición**

Las hormonas son sustancias químicas altamente especializadas, cuya función consiste en causar un efecto en otras células o tejidos del cuerpo. Las hormonas viajan a través del torrente sanguíneo después de ser sintetizadas por una célula o un grupo de células que, en su conjunto, forman glándulas endocrinas (Rocha, 2010).

Las acciones biológicas de las hormonas sintetizadas dentro de un organismo, tales como los estrógenos, progesterona, testosterona y tiroxina, son mediadas por proteínas receptoras de alta afinidad localizadas en el interior de las células diana, que son las células donde las hormonas ejercen su efecto, debido a que tienen receptores específicos para cada hormona. En definitiva, cada hormona

y su receptor particular experimentan una atracción mutua, como si estuviera hecho el uno para el otro. La interacción de una hormona con su receptor inicia una cascada de sucesos que llevan a innumerables efectos asociados con cada hormona en particular. Partiendo de tal consideración, se podría concluir que los efectos sobre el equilibrio hormonal de los DEC se explicarían por su capacidad de actuar a diferentes niveles. Los DEC pueden llevar a cabo lo siguiente: (Pombo et al, 2005):

1. Mimetizar la acción de las hormonas.
2. Antagonizar la acción de las hormonas.
3. Alterar el patrón de síntesis y metabolismo hormonal.
4. Modular los niveles de los receptores correspondientes.

Por lo anterior, es de mayor importancia el hecho de eliminar y/o degradar los DEC, para impedir su ingesta por el ser humano y animales.

#### **4.3.- Principales contaminantes emergentes**

Dicho lo anterior, la contaminación de los sistemas de agua dulce es cada vez mayor en todo el mundo, con miles de compuestos químicos industriales y naturales, éste es uno de los principales problemas ambientales que enfrenta la humanidad. Aunque la mayoría de estos compuestos están presentes en bajas concentraciones, muchos de ellos plantean importantes problemas toxicológicos, particularmente cuando están presentes como componentes de mezclas complejas (Schwarzenbach et al., 2006). Entre ellos, millones de toneladas de plaguicidas, que son compuestos altamente tóxicos, se aplican cada año en la agricultura. Otros compuestos tales como los medicamentos, las hormonas, los tensoactivos y los almizcles sintéticos están más presentes en el agua y causan problemas como la resistencia bacteriana, la feminización de los peces o la esterilidad, entre muchos otros efectos. La remoción de cada componente después (fuente de contaminación) o antes (tratamiento terciario en una planta de tratamiento de agua residual) se realiza con tecnologías de tratamientos de aguas (Mazille et al., 2010), tales como floculación, filtración por membrana o adsorción en carbón activado, aunque mediante estas técnicas sólo los transfieren de una fase a otra sin destruirlos (Oturán et al,

2010). La ultrafiltración o nanofiltración son otras alternativas dependientes de los requerimientos de la calidad del agua y características de las aguas grises. (Sánchez et al, 2010), y que podrían utilizarse para la remoción de dichos contaminantes de forma más eficiente, pero sin degradarlos.

Los principales contaminantes incluyen (Tabla 1) antibióticos, otros medicamentos bajo receta, medicamentos de venta libre, los esteroides animales y vegetales, las hormonas reproductivas, productos de cuidado personal, los metabolitos de detergentes, productos ignífugos, los productos de uso del petróleo y la combustión, y otros productos químicos utilizados ampliamente, de manera colectiva denominados contaminantes orgánicos de aguas residuales (COARs) (Stackelberg et al. 2004, Mazille et al., 2010, Westerhoff et al., 2005).

Tabla 1. Lista de compuestos CDE/PCPP

Nombre del compuesto	CAS	Uso
Acetaminofeno	103-90-2	Analgésico
Androstenediona	63-05-8	Esteroides
Atrazina	1912-24-9	Herbicida
Cafeína	58-08-2	Estimulante
Carbamazepina	298-46-4	Analgésico
DEET	134-62-3	Repelente de insectos
Diazepam	439-14-5	Anti-ansiedad
Diclofenaco	15307-79-6	Artritis
Dilantin	57410	Anti-convulsión
Eritromicina-H <sub>2</sub> O	114-07-8	Antibiótico
Estradiol	50-28-2	Esteroides
Estriol	50-27-1	Esteroides
Estrona	53-16-7	Esteroides
Etinilestradiol	57-63-6	Control de la natalidad
Fluoxetina	54910-89-3	Antidepresivo
Gembrozilo	25812-30-0	Anticolesterol
Ibuprofeno	15687-27-1	Analgésico

Iopromida	73334-07-3	Medio de contraste para rayos-X
Meprobamato	57-53-4	Anti-ansiedad
Naproxeno	22204-53-1	Analgésico
Oxibenzona	131-57-7	Protección solar
Pentoxifilina	6493-05-6	Control de la viscosidad sanguínea
Progesterona	57-83-0	Esteroides
Sulfametoxazol	723-46-6	Antibiótico
Testosterona	58-22-0	Esteroides
Triclosan	3380-34-5	Antibiótico
Trimetoprima	738-70-5	Antibiótico

#### 4.4.- Triclosan

##### 4.4.1.- Definición

Como se mencionó en la Tabla 1 el triclosan es uno de los contaminantes emergentes detectados en aguas residuales. Por definición, el triclosan es un antimicrobiano cuya composición es (TCS; 5-cloro-2-[2,4-diclorofenoxi]-fenol), cuya estructura se muestra en la Figura 1, éste es conocido comercialmente como Irgasan DP 300, Irgasan PG60, Irgacare MP, Irgacare CF100, IrgacideLP10; Cloxifenolum, Irgagard B1000, Lexol 300, Ster-Zac (Céline et al, 2002; Greyshock y Vikesland, 2006; Singer et al, 2002, SCCS, 2010), es un compuesto lipofílico y fenólico (Allmyr et al, 2006), tiene un peso molecular de 289.6 g/mol, y un  $pK_a$  de 8.1 (Orvos et al, 2002; Singer et al, 2002). Debido a dichas características, el TCS, es generalmente usado en muchos productos de cuidado personal (por ejemplo pastas de dientes, jabones, desodorantes, champúes y cosméticos) y productos de consumo (por ejemplo utensilios de cocina y calzado) (Zhang. and Huang, 2003). Además, es ampliamente aplicado en textiles, plásticos, polímeros, fibras y los dispositivos de implantes médicos, debido a su actividad microbiana (Chen et al, 2008). La concentración del triclosan en los productos de cuidado personal es típicamente de 0.1–0.3%

(p/p) (Ying et al, 2007; Allmyr et al, 2006). En la Tabla 2 se muestran las propiedades fisicoquímicas más relevantes de la molécula del triclosan (Lu et al; 2001; SCCS, 2010).

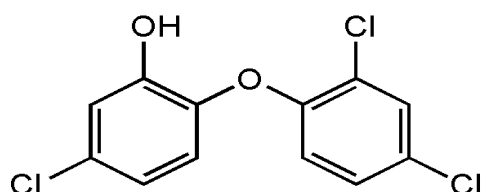


Figura 1. Estructura del triclosan

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del triclosan

Nombre comercial	Triclosan Irgasan DP300R
Nombre químico	2,4,4'-tricloro-2'-hidroxifenil éter
Fórmula molecular	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
Forma física	Polvo cristalino
Color	Blanco a fuera de blanco (White to off-white)
Olor	Ligeramente aromático
Solubilidad en agua (0.01 g/L) a 20°C	Poco soluble
Punto de fusión	55-60°C
Peso molecular	289.6 g/mol

El Triclosan es un clorofenol cuya fórmula química y su estructura molecular son similares a las sustancias químicas más tóxicas de la tierra y durante su manufactura podría producir dioxinas, y se relaciona además con PBCs, que se sospechan como cancerígenos (Poblete; 2007). La generación de policloro-dibenzoparadioxinas (PCCDDS), conocidos como dioxinas, es una familia de moléculas que contienen en su estructura dos anillos aromáticos y varios átomos de cloro. Se conocen 209 congéneres, los congéneres con más de cuatro átomos de cloro presentan puntos de fusión mayores a 200°C. Las dioxinas generalmente se descomponen alrededor de los 700°C (Quesada et al, 2008). El derivado o compuesto más tóxico es el 2,3,7,8-tetracloro-para-dibenzodioxina (TCDD) mostrado en la Figura 2, aunque no todos los

congéneres son tóxicos. Como se puede deducir de su estructura química, las dioxinas son lipofílicas, bioacumulables y tienen una vida media en el hombre de 7-8 años (Olea et al, 2001) y en el medio ambiente de 21-540 hrs (Senthil et al, 2010).

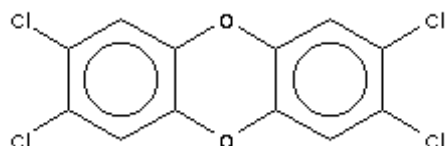


Figura 2. 2,3,7,8-tetracloro-para-dibenzodioxina

#### 4.5.- Óxido de zinc (ZnO)

##### 4.5.1.- Definición

El ZnO es un compuesto semiconductor cuyos elementos pertenecen al grupo IIB, en el caso del zinc (Zn) y al VIA, en el caso del oxígeno (O), de la tabla periódica de los elementos. La diferencia de electronegatividades entre el Zn y el O produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Las estructuras cristalinas del ZnO son: wurtzita, zincblenda y halita o sal de mesa, cuyas estructuras se muestran en la Figura 3. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurzita. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa (Tena, 2004; Palomino, 2009).

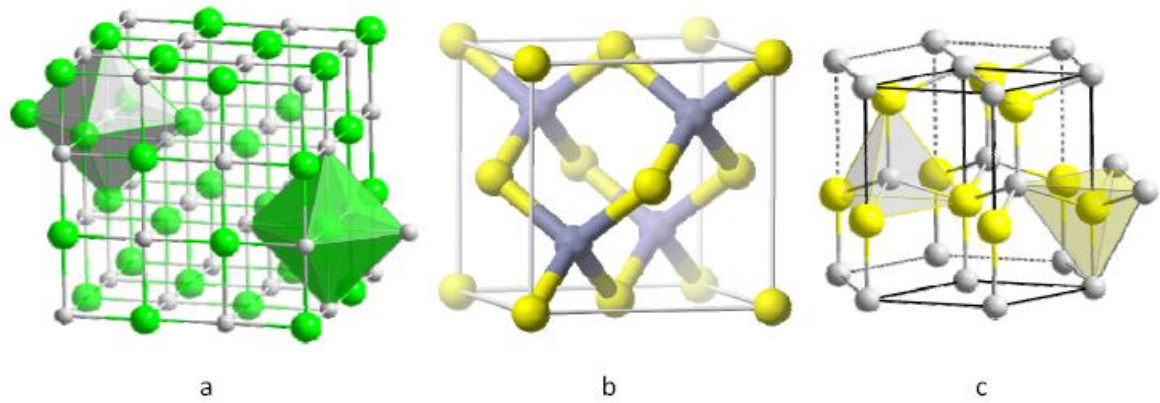


Figura 3. Representación de las estructuras cristalinas del ZnO, a) Halita, b) Zinblenda y c) Wurtzita

En condiciones ambientales la estructura termodinámicamente estable es la wurtzita. La estructura zinblenda se puede conseguir sobre un substrato cúbico y la fase de halita se obtiene bajo condiciones de presión relativamente altas (aproximadamente 10 GPa). La estructura wurtzita pertenece al grupo espacial  $C_{6v}^{4}op6_3mc$ , su celda unitaria es hexagonal con parámetros de red  $a$  y  $c$  cuya razón es  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ . La fase wurtzita consta de 2 subredes

interpenetradas, hexagonales de empaquetamiento compacto (hcp), cada una de las cuales consiste de un tipo de átomo, desplazada una respecto de la otra en el eje  $c$  por la cantidad  $u = \frac{3}{8} = 0.375$ . Cada subred incluye 4 átomos por

celda unitaria y cada átomo de un tipo ( $Zn^{+2}$ ) tiene como vecinos primarios a 4 átomos del otro tipo ( $O^{-2}$ ) y viceversa, los cuales tienen coordinación a través de las aristas del tetraedro, (ver Figura 3c). Esta coordinación es la responsable de la simetría polar a lo largo del eje hexagonal y de las propiedades piezoeléctricas del ZnO. Los vectores cristalográficos de la estructura wurtzita son:

$$\bar{a} = a \left( \frac{1}{2}, \sqrt{\frac{3}{2}}, 0 \right), \bar{b} = a \left( \frac{1}{2}, -\sqrt{\frac{3}{2}}, 0 \right), \bar{c} = (0, 0, c).$$

Experimentalmente se observa que existe una correlación muy fuerte entre la razón  $\frac{c}{a}$  y el parámetro  $u$ , y que si  $\frac{c}{a}$  decrece  $u$  incrementa de tal manera que las 4 distancias entre el átomo central y los átomos en los vértices del tetraedro



se mantienen constantes ante una distorsión de los ángulos tetraédricos, esto es debido a la fuerte interacción polar (Palomino, 2009).

#### 4.5.2.- Propiedades químicas y físicas del ZnO

En la Tabla 3 se presentan algunas de las propiedades fisicoquímicas más relevantes del ZnO (Tena, 2004).

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del ZnO

Propiedades	Símbolo (unidades)	Valor
Parámetros de malla	a, c (Å)	3.253, 5.213
Temperatura de fusión	T <sub>f</sub> (K)	> 2250
Densidad	ρ (kg.m <sup>-3</sup> )	5675
Entalpia de formación	ΔH (Jmol <sup>-1</sup> )	6.5x10 <sup>5</sup>
Entropía de formación	ΔS (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	100
Calor específico	C <sub>p</sub> (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	41
Coeficiente de expansión térmica	α <sub>a</sub> (K <sup>-1</sup> )	6.5x10 <sup>-6</sup>
	α <sub>c</sub> (K <sup>-1</sup> )	3.0x10 <sup>-6</sup>
Conductividad térmica	λ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.6
Módulo de cizalla	H (GPa)	44
Constantes elásticas (300 K i 10 Gpa)	c <sub>11</sub> (Pa)	20.70
	c <sub>12</sub> (Pa)	11.77
	c <sub>13</sub> (Pa)	10.61
	c <sub>33</sub> (Pa)	20.95
	c <sub>55</sub> (Pa)	4.48
	c <sub>66</sub> (Pa)	0.45
Constantes dieléctricas	ε <sub>0  </sub> , ε <sub>0⊥</sub>	8.75, 7.8
	ε <sub>∞  </sub> , ε <sub>∞⊥</sub>	3.75, 3.70
Gap (2 K)	E <sub>g</sub> (eV)	3.42
Gap (300 K)	E <sub>g</sub> (eV)	3.35
Energía de enlace excitónico	E <sub>b</sub> (meV)	60

Masa efectiva de los electrones	$m_n$	$0.28 \cdot m_0$
Masa efectiva de los huecos	$M_p$	$0.59 \cdot m_0$

### 4.5.3.- Principales aplicaciones del ZnO

El ZnO es un material que presenta múltiples propiedades, es piezoeléctrico y piroeléctrico (Martínez Martínez, 2009), siendo útil en numerosas aplicaciones tales como protección a los rayos UV, fotocátalisis, muestras de emisión de campos, dispositivos funcionales, material termoeléctrico, cerámica tradicional, en la industria del caucho y adhesivos, en los recubrimientos y pinturas, dadas sus propiedades semiconductoras se utiliza en piezas eléctricas, dispositivos opto-eléctricos, transductores acústicos, electrodos transparentes, ventanas ópticas en paneles solares, dispositivos emisores de campo (Kwon et al., 2002; Huang et al, 2008; Pérez et al, 2008; Mulligan et al 2003).

Se han realizado estudios sobre la degradación fotocatalítica y la mineralización de contaminantes orgánicos utilizando el ZnO para resolver los problemas ambientales relacionados con aguas residuales. El ZnO tiene una aplicación potencial en la degradación fotocatalítica con luz solar, ya que es un semiconductor de tipo n con una brecha de banda ancha de 3,34 eV, una naturaleza no-tóxica, abundancia como materia prima y producción de bajo costo (LI et al, 2009). Sin embargo, son pocos los estudios donde se modifique el ZnO con partículas de tamaño nanométrico de plata para ser utilizados como fotocatalizadores en el tratamiento de agua, especialmente para la degradación de disruptores endocrinos.

## 4.6.- Luz ultravioleta (UV)

### 4.6.1.- Definición

La luz es una onda electromagnética que se propaga a través del espacio con una velocidad de 300 km/s, pero representa una pequeña fracción de lo que llamamos el espectro electromagnético, como se muestra en la Figura 4. Para

describir cualquier onda, hay tres parámetros básicos: la frecuencia, la longitud de onda y la velocidad de propagación, puesto que todas las ondas electromagnéticas viajan a la velocidad de la luz  $c$ , la relación fundamental es:  $c = \lambda\nu$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda en metros (m), y  $\nu$  es la frecuencia en Hertz (Hz) (Slinney et al, 2006).

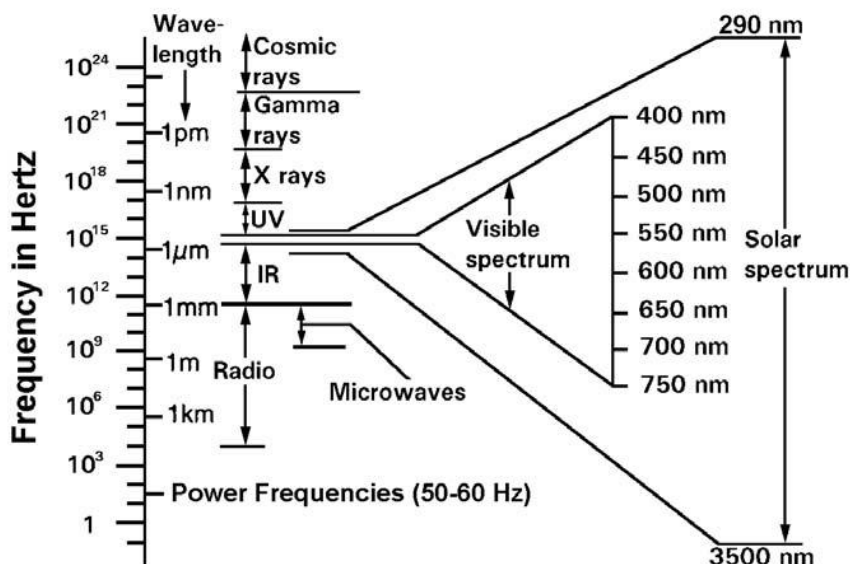


Figura 4. El espectro electromagnético

Al considerar los efectos fotobiológicos, es útil emplear la convención de la Comisión Internacional de Iluminación (CIE, por sus siglas en inglés), para las bandas espectrales. La CIE ha designado que la luz UV se divide en diferentes longitudes de onda como la radiación UV-A (400-315nm, UV cercano), UV-B (315-280 nm, UV medio) y UV-C (280-100 nm, UV lejano) (Pintus et al, 2010, Slinney et al, 2006). Las bandas fotobiológicas se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. CIE bandas fotobiológicas espectrales

CIE espectral Designación de bandas	Intervalo longitud de onda	Características
UV-C	100 nm-280 nm	Absorción superficial en el tejido, significativa la absorción de proteínas, particularmente en 250-

		280 nm.
UV-B	280 nm-315 nm	Penetra, todavía actínica, la mayoría de fotocancerígenas
UV-A	315 nm-400 nm	Penetración más profunda, menos absorción, los fotones individuales en general no interactúan, excepto en papeles fotodinámicos.
Luz (visible)	380 nm-780 nm	Visión fotópica (día) y escotópica (noche).
IR-A	780 nm-1400 nm	Profundamente penetrante, transmite el agua
IR-B	1400 nm-3000 nm (1.4 $\mu$ m-3.0 $\mu$ m)	El agua absorbe fuertemente, penetración muy ligera- en general menos que ~1 mm.
IR-C	3 $\mu$ m-1,000 $\mu$ m (1 mm o 300 GHz	Absorción muy superficial, en general menos que 0.1 mm.

## 4.7.-Fotocatálisis

### 4.7.1.- Definición

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con  $^{18}\text{O}$ ) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. (Herrmann, 1999).

En fotocatalisis, la radiación es usada para excitar al catalizador metálico en estado-sólido para crear un cambio positivo o negativo (pares electrón-hueco,  $e^-h^+$ ) en la superficie del catalizador. Estos cambios positivos y negativos promueven reacciones redox, por ejemplo, para la oxidación de compuestos orgánicos en la solución por las cargas positivas generadas y reducción del ion metal u oxígeno por las cargas negativas fotogeneradas (Vogelpohl et al, 2004).

Cuando los catalizadores son irradiados con luz UV, con una mayor energía que los fotones de la banda prohibida del ZnO, los electrones  $e^-$  pueden excitar a la banda de conducción (BC) con generación simultánea de la misma cantidad de hoyos dejados atrás. El esquema para el proceso fotocatalítico se muestra en la Figura 5.

Banda de valencia: Es la banda con niveles de menor energía de las 3, llena con los electrones de la última capa de cada átomo (Giordano J L 2008).

Banda de conducción: es la última banda de niveles con mayor energía de las 3, la cual se encuentra vacía.

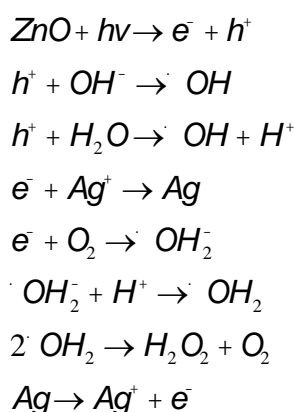
Banda prohibida: cuyo ancho  $E_G$  se denomina gap, en el medio de las otras dos, con valores de energía que no pueden tener los electrones en ese material (Giordano J L 2008).

Un electrón de la banda de valencia que se acelere y forme parte de una corriente eléctrica dentro del material, tendrá un valor de energía correspondiente a esta banda de conducción. Por el contrario, si la energía disponible para acelerar al electrón de mayor energía dentro de la banda de valencia, no alcanza para superar el valor energético de la banda prohibida o banda gap ( $E_G$ ) para estar en los valores de conducción, entonces ningún electrón de la banda de valencia podrá acelerarse (Giordano J L 2008).

En el caso del sistema ZnO-Ag, la banda de energía deflectora facilita la rápida transferencia de los electrones excitados de ZnO con nanopartículas de Ag (Lin et al, 2009). Lo anterior aumenta la vida útil de los pares fotogenerados. Los electrones acumulados, ya sea en las partículas de Ag o de la banda de conducción de ZnO, se pueden transferir a moléculas de oxígeno adsorbidas

sobre la superficie para formar radicales libres de oxígeno; tales como  $\cdot O^{-2}$ ,  $\cdot HO_2$ ,  $\cdot OH$  .; mientras que los hoyos inducidos tienden a reaccionar con la superficie unido a  $H_2O$  o  $OH^-$  para producir la especie del radical ( $\cdot OH$ ), la cual es un oxidante muy fuerte para la mineralización de los productos químicos orgánicos (Lin et al, 2009).

Dicho lo anterior las reacciones fotocatalíticas, en el sistema de ZnO-Ag, pueden ser expresadas como sigue:



La fotocatalisis es considerada como una de las maneras más eficaces y económicas para resolver los problemas del medio ambiente, y se ha convertido en un punto relevante en la investigación científica en todo el mundo. Varios fotocatalizadores han sido sintetizados y estudiados, tales como  $TiO_2$ , ZnO,  $KNbO_3$ ,  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , etc. (Wang et al, 2009). Sin embargo, la recombinación de portadores de carga rápida fotogenerada de semiconductores individuales son un grave obstáculo para mejorar la eficiencia fotocatalítica, para ello se ha optado por los procesos de oxidación avanzada.

#### **4.7.2.- Procesos de oxidación avanzada (POA)**

Son aquellos procesos de tratamiento terciario que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes. Comúnmente se denominan AOPs (advanced oxidation process) (Acosta, 2009).

Los procesos de oxidación avanzada (POA), se llevan a cabo a temperatura ambiente y procesos de presión en los procesos de las plantas de tratamiento de agua, y están basados en la generación de radicales hidroxilos para iniciar la destrucción oxidativa de compuestos orgánicos.

Los POA pueden ser clasificados como homogéneos o heterogéneos. Los procesos homogéneos pueden ser subdivididos en procesos que usan energía y procesos que no usan energía (Figura 5) (Poyatos et al, 2010).

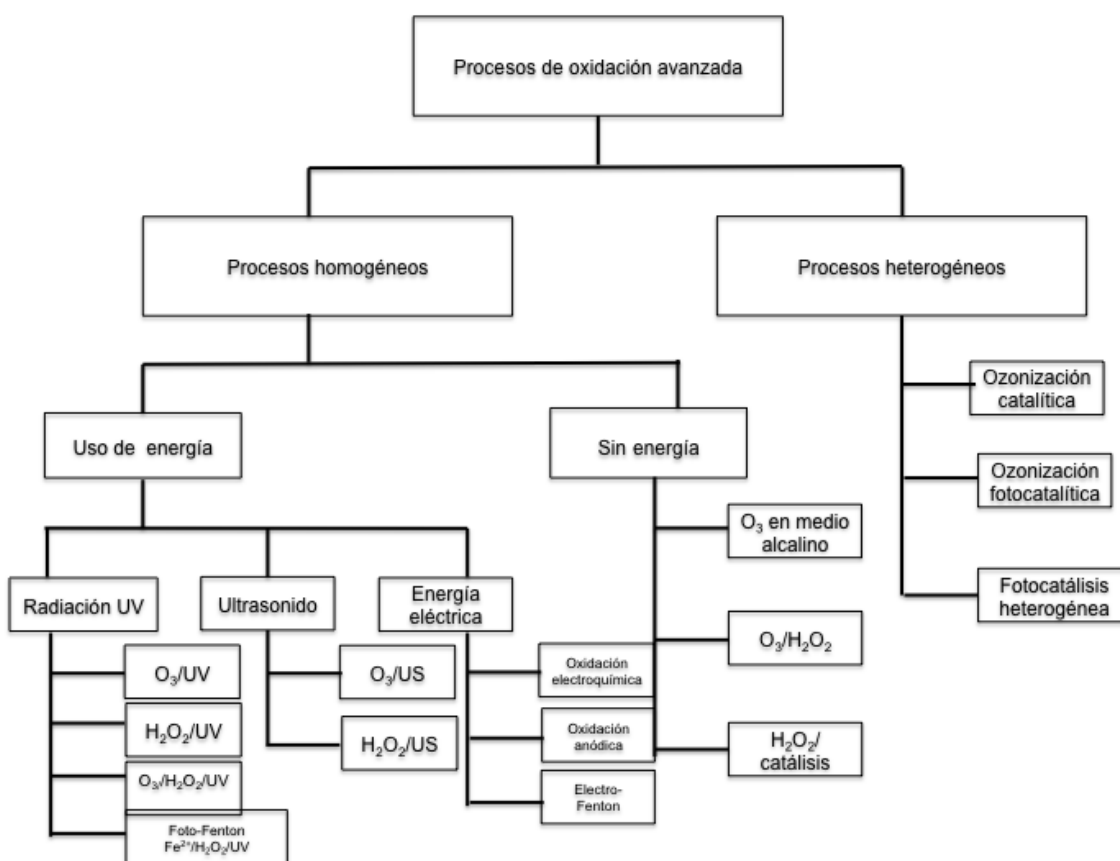


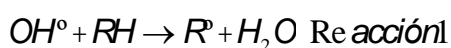
Figura 5. Diagrama de los procesos de oxidación avanzada

Los POA homogéneos utilizan la radiación UV para la degradación de compuestos que absorben radiación UV dentro del intervalo correspondiente del espectro electromagnético (Poyatos et al, 2010).

Los POA heterogéneos generalmente utilizan catalizadores para llevar a cabo la degradación de compuestos. En comparación con los procesos homogéneos,

tales catalizadores heterogéneos tienen la ventaja de facilitar la separación del producto (Poyatos et al, 2010).

Los POA producen radicales hidroxilos ( $\text{OH}^\bullet$ ) y son los que tienen más éxito para la degradación de compuestos químicos, ya que dichos radicales son oxidantes muy eficientes (potencial de oxidación 2,8V). Estos radicales al ser agentes oxidantes muy energéticos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno (Reacción 1) o por adición electrofílica en los dobles enlaces, generándose radicales libres orgánicos ( $\text{R}^\bullet$ ), los cuales reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical (reacción 2), iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante. Igualmente, los radicales hidroxilos pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno. El radical libre  $\text{HO}_2^\bullet$  y su conjugado  $\text{O}_2^\bullet$  con frecuencia están también involucrados en los procesos de degradación, pero estos radicales son mucho menos reactivos que los radicales  $\text{OH}^\bullet$ . Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos biocalcitrantes durante el tratamiento de aguas, o al menos convirtiéndolos más fácilmente a compuestos biodegradables (Acosta, 2009; Garcés et al, 2004,; Ahmed et al, 2009; Sarria et al, 2001).



Los POA son considerados uno de los métodos más atractivos para el tratamiento de agua y agua residual que contiene contaminantes tóxicos y no biodegradables.

Una de las características más importantes de los procesos de oxidación avanzada es su capacidad para reducir la toxicidad de las aguas residuales industriales y aumentar la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos presentes (Oppenländer, 2003).



La aplicación de catalizadores tales como ZnO y TiO<sub>2</sub> en el área de la fotocatalisis ha tenido un considerable crecimiento, principalmente por sus propiedades físicas y químicas, alta capacidad oxidativa, bajo costo, fácil disponibilidad y amigable con el medio ambiente (Georgekutty et al, 2008; Li C et al; 2009).

Poyatos et al. (2010) clasificaron los catalizadores como sigue:

- a) Catalizadores metálicos. Los catalizadores son soportados en la superficie de los óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>) o en carbón activado. Además, los pre-tratamientos para catalizadores, tales como calcinación, sulfuración, o reducción son un factor importante, ya que afectan la actividad catalítica final y/o la estabilidad del catalizador.
- b) Catalizadores óxido metálicos. La mayoría de los catalizadores de óxidos metálicos más usados (Ti, V, Cr, Mn, Zn y Al) son muy estables. Por el contrario, Fe, Co, Ni y Pb, pertenecen a un grupo con estabilidad de intermediarios.
- c) Catalizadores organometálicos. Comparados con otros catalizadores, los catalizadores organometálicos tienen la ventaja de ser menos tóxicos si se lixivian a los efluentes durante los procesos de tratamiento catalítico y muestran una mayor actividad en ciertos casos.

## **5.- Materiales y Métodos Experimentales**

### **5.1.- Materiales**

El óxido de zinc utilizado (Advanced ZnO) fue provisto por Advanced Nanomaterials VP (Degusa, Alemania), y se trata de nano-aglomerados, con diámetro promedio 20 nanómetros.

Las partículas de plata (Antibac-Mx) utilizadas para modificar el ZnO tienen un diámetro promedio de 10 nanómetros, están dispersas en agua con una concentración de 1% en peso de plata.

El triclosan tiene una pureza  $\geq 97\%$  (Sigma-Aldrich, EUA). El metanol fue adquirido de J.T. Baker y su pureza fue del 85%. Finalmente, en los experimentos se utilizó agua desionizada, mediante el uso del sistema Barnstead.

### **5.2.- Métodos experimentales**

#### **5.2.1.- Modificación del ZnO con plata**

Se evaluaron dos métodos de modificación del ZnO, con nanopartículas de plata, impregnación y fotólisis, los materiales resultantes se denominaron como ZnO-Ag-I y ZnO-Ag-F, respectivamente.

La impregnación consistió en el mezclado mecánico, a temperatura ambiente, de soluciones de plata y ZnO, durante 60 min. Para el óxido de zinc se pesaron 1.5 g en 150 g de agua desionizada y posteriormente se le adicionó la solución de plata, en concentración tal que se tuvieran contenidos de plata en el ZnO de 2, 4 y 6 % en peso. Una vez transcurrido el tiempo arriba señalado, las muestras se secaron a 300° C, en un horno, durante 24 hrs.

La fotólisis se realizó en un reactor fotoquímico, irradiando las soluciones de plata y ZnO (con 2, 4 y 6 % en peso de plata) con luz ultravioleta a una longitud de 254 nm, durante 60 minutos. Al igual que en el caso de impregnación, se disolvieron 1.5 g de ZnO en 150 g de agua desionizada, y se le adicionó

solución de plata en cantidades suficientes para tener las concentraciones arriba señaladas. Una vez transcurrido dicho tiempo, las muestras se secaron en un horno a 300°C durante 24 hrs.

De tal forma que se tuvieron 6 catalizadores, 3 de ellos obtenidos por impregnación con diferentes contenidos de plata (2, 4 y 6 % en peso) y otros 3 obtenidos por fotoirradiación con diferentes contenidos de plata (2, 4 y 6 % en peso). Dichos catalizadores se denominaron: ZnO-Ag-I-2, ZnO-Ag-I-4 y ZnO-Ag-I-6, para los catalizadores impregnados y ZnO-Ag-F-2, ZnO-Ag-F-4 y ZnO-Ag-F-6, para los fotoirradiados.

### **5.2.2.- Fotocatálisis.**

Primeramente se disolvió el triclosan en una mezcla de metanol:agua (relación 15:85), dicha solución se agitó durante 3 min y posteriormente se sonicó durante 10 min, con la finalidad de que el TCS se solubilizara perfectamente en la mezcla.

Para llevar a cabo la fotocatálisis se tomó una masa de 0.1 mg/mL del catalizador, el cual se le agregó a la solución de triclosan con una concentración de 20 ppm, dicha mezcla se mantuvo en agitación con ayuda de un agitador magnético, y posteriormente fue irradiada con una lámpara de luz UV a diferentes longitudes de onda (254, 302, 365 nm), durante un periodo de 60 min

Para el análisis de las soluciones resultantes, se tomaron muestras a diferentes tiempos (0, 5 10, 20, 30, 45 y 60 min) en tubos de polipropileno limpios y se evaluaron mediante espectroscopía de luz UV-vis como se indica más adelante.

### **5.2.3- Técnicas de caracterización**

Las muestras de los diferentes catalizadores, ZnO-Ag-I y ZnO-Ag-F, así como el ZnO y plata puros se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), Difracción de Rayos X (XRD, por sus

siglas en inglés) y Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés).

A continuación se describe con mayor detalle cada una de las técnicas de caracterización utilizadas.

#### **5.2.3.1.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido consta del cañón de electrones donde se genera el haz de luz, lentes condensadoras y objetivo, y un sistema de vacío. El SEM posibilita conocer la morfología de la superficie de muestras gruesas.

Las micrografías electrónicas de barrido se realizaron con un equipo EDAX UMS II. Las muestras se fijaron en una cinta adhesiva de carbón de doble cara. El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa depositada en la superficie del material y de un reducido espesor, efectuándose un proceso de barrido de la muestra.

La preparación de la muestra consiste sencillamente en su metalización que, además de hacer conductiva la superficie, permite eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la flexibilidad electrónica. Normalmente, el metal utilizado suele ser oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón, sin embargo en este análisis no fue necesario el recubrimiento de oro, debido a que las muestras contenían plata. En el presente trabajo se ha estudiado la morfología del ZnO-Ag a diferentes porcentajes de Ag.

#### **5.2.3.2.- Difracción de rayos X.**

La difracción de rayos X aplicada al estudio de materiales cristalinos, permite obtener, en forma no destructiva, importante información sobre fases presentes, tensiones residuales, micro-deformaciones y orientaciones cristalográficas. En la interacción entre un haz de rayos X y un sólido cristalino,

además del proceso de absorción, tiene lugar el fenómeno de difracción. En este último se cumple la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de difracción definido entre el plano de difracción y el haz incidente,  $n$  un número entero u orden de la difracción y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación. Es conveniente señalar que esta expresión fue formulada por Bragg (Henaó, 2010) imponiendo la condición de reflexión especular en su deducción. Para la realización del análisis las muestras deben de estar en forma seca y así poder llevar a cabo el respectivo análisis.

Los difractogramas obtenidos por XRD se obtuvieron usando un Difractómetro D8 Bruker AXS, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , geometría Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) (Figura 6.), donde el vector de difracción normal a los planos difractantes es normal a la superficie de la muestra. En esta geometría solo los planos que están paralelos a la superficie estarán en la posición Bragg (Arango et al, 2002).

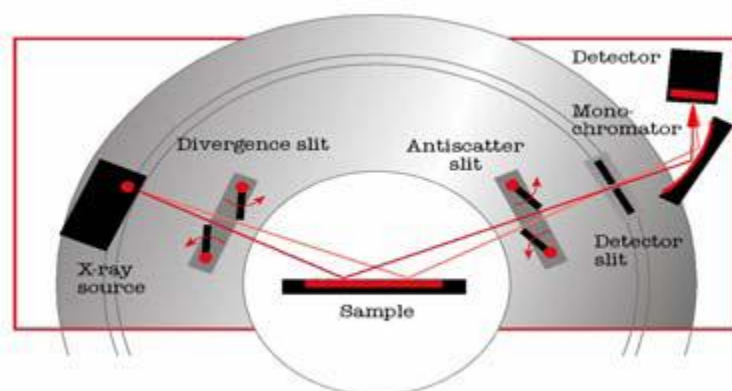


Figura 6. Esquema de la geometría de Bragg-Brentano

### 5.2.3.3.- Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Esta espectroscopía se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-vis. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida proporcionará la información para poder cuantificarlo (Manning y Grow, 1997). Para el análisis en esta técnica primero se realizó una digestión ácida, la cual consistió en colocar 0.5 g de catalizador con las diferentes cantidades de Ag (2, 4 y 6 % en peso), posteriormente se le agregó 5 mL de HNO<sub>3</sub>, y finalmente se aforó a un volumen de 10 mL, se dejó enfriar y de esta forma se analizaron las muestras, en un equipo Varian 730-ES.

#### **5.2.3.4.- Espectroscopia UV-vis**

Las técnicas espectroscópicas permiten analizar cuantitativa o cualitativamente la muestra y uno de los parámetros lo constituye, la transmitancia y la absorbancia, que se definen como la relación de la intensidad de la luz transmitida con respecto a la intensidad de la luz incidente, y, la absorción como aquella que mide la energía que absorbe la muestra. Para este análisis se solubilizó el TCS en una mezcla de metanol:agua con una relación 15:85 en peso, y con una concentración inicial de TCS de 20 ppm, para ello se agitó durante 3 seg y se sónico por 10 min, con la finalidad de que el TCS quedará completamente soluble. La solución se introdujo en un prisma translúcido y se hicieron las mediciones en el intervalo de longitud de onda de 200-300 nm, siendo el máximo a 282 nm el de interés ya que corresponde al del triclosan.

#### **5.2.3.5.- Cromatografía de Gases (CG)**

La cromatografía es un método físico de separación en el cual los componentes a ser separados son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria mientras la otra se mueve en una dirección definida. La cromatografía de gases es una técnica analítica que puede ser utilizada para separar compuestos orgánicos basada en sus volatilidades. También provee

información cualitativa y cuantitativa de los componentes presentes en una mezcla. Los componentes son separados por sus diferencias de partición entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria en la columna, permitiendo que sean separados en tiempo y espacio.

Un cromatógrafo de gases consiste de:

- ✚ Fase móvil
- ✚ Puerto de inyección
- ✚ Horno de la columna
- ✚ Columnas
- ✚ Fase estacionaria
- ✚ Detector
- ✚ Sistema de registro de datos

Los detectores son dispositivos que indican y miden los solutos en la corriente del gas acarreador, convirtiéndolo en una señal no medible directamente en una señal elaborable de una propiedad física. Esta señal es elaborada por una comparación entre el gas acarreador puro y el mismo gas llevando cada uno de los componentes previamente separados en la columna, esto es traducido en una señal eléctrica que es amplificada y registrada al momento de salir de la columna.

Un buen detector es altamente sensible, y tiene una respuesta lineal sobre un amplio intervalo de concentración y es relativamente insensible a variaciones de flujo y temperatura (intervalo dinámico lineal).

Los detectores más ampliamente utilizados son el detector de conductividad térmica (TCD) y el detector de ionización de flama (FID).

Detector de conductividad térmica (TCD thermal conductivity detector)

Consiste de dos celdas metálicas idénticas, cada una conteniendo un filamento de alambre de tungsteno o de tungsteno con lámina de oro. El efluente fluye a

través de una celda y el gas portador (He o H<sub>2</sub>) fluye a través de la otra. En un lado de la muestra el gas fluye por el filamento mientras que en el lado de referencia el gas puede pasar sobre el alambre del filamento y difundir a través de él. Los filamentos son calentados por una corriente eléctrica. La temperatura del elemento sensor depende de la conductividad térmica del gas que fluye alrededor. Los cambios en conductividad térmica, como cuando las moléculas orgánicas desplazan un poco al gas portador, provocan un incremento en la temperatura del elemento el cual está siendo monitoreado como un cambio en la resistencia (Olguín et al, 2004).

La preparación de la muestra consistió en colocar el catalizador en un vial de 127 mL aproximadamente, posteriormente se agregó la solución de TCS con una concentración de 20 ppm, en seguida se colocó un agitador y por último se selló el vial para evitar que el CO<sub>2</sub> se volatilizará, el vial se sometió a irradiación con una longitud de 254 nm por un período de 120 min, se mantuvo en agitación todo el tiempo con la ayuda del agitador magnético, para el análisis se tomó la primer muestra con cuidado para evitar de no doblar la aguja de la jeringa, enseguida se inyectó directamente en el cromatógrafo de gases para su análisis, y así se tomaron las muestras en diferentes tiempos (0, 30, 60, 90 y 120 min, respectivamente). Con la finalidad de realizar el seguimiento de la concentración de CO<sub>2</sub>.



## **6.- Resultados y discusión**

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de la experimentación.

### **6.1.- Catalizador (modificación del ZnO con plata)**

En primera instancia se presentan los resultados para la experimentación entorno a la modificación del ZnO para obtener los diferentes catalizadores.

Una vez que se obtuvieron los catalizadores (ZnO-Ag) con las diferentes concentraciones de plata y mediante los dos métodos descritos en la sección experimental, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido como también se describió en la sección experimental, con la finalidad de apreciar la morfología del catalizador resultante. Previamente, se caracterizaron por SEM tanto el ZnO como la plata puros para poder apreciar sus respectivas morfologías.

En la Figura 7, A y B, se muestran la morfología del ZnO y Ag puros, respectivamente. Las características morfológicas que presentan las muestras indican que se trata de materiales uniformes, cada uno formado por estructuras y morfologías distintas. En el caso del ZnO se presenta una estructura prismática hexagonal primordialmente y algunos prismas irregulares, en tanto que la plata presenta estructuras esféricas, ambos materiales tienen su morfología bien definida.

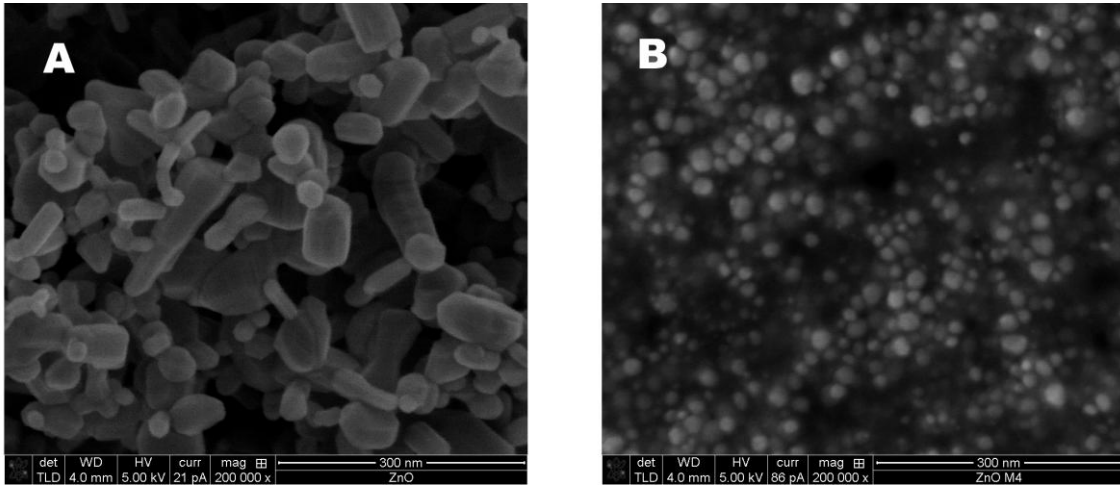


Figura 7. Micrografías de óxido de zinc y plata puros

Además, ambos materiales exhiben diámetros de partícula menores a los 50 nm, y en el caso de la plata, el diámetro está alrededor de los 20 nm. En general se aprecia que el tamaño de las partículas de plata son más pequeñas que las de óxido de zinc, además, se aprecia que las partículas de plata son más homogéneas en forma y tamaño.

Las Figuras 8 y 9 muestran las imágenes A, B y C de los materiales modificados fotoirradiados e impregnados con 2, 4 y 6% del peso de Ag, respectivamente. Las imágenes de los óxidos modificados, indican que no cambia la morfología ni el tamaño original de las partículas de ZnO cuando son modificadas con plata. No obstante se puede observar que las partículas de plata se encuentran depositadas superficialmente en las partículas de los óxidos de zinc, para ello se realizó un análisis EDX, en los puntos encerrados en un círculo y señalados en las imágenes mostradas, y efectivamente se corroboró la presencia de plata en dichas zonas. El análisis de EDX se presenta en los recuadros de las imágenes.

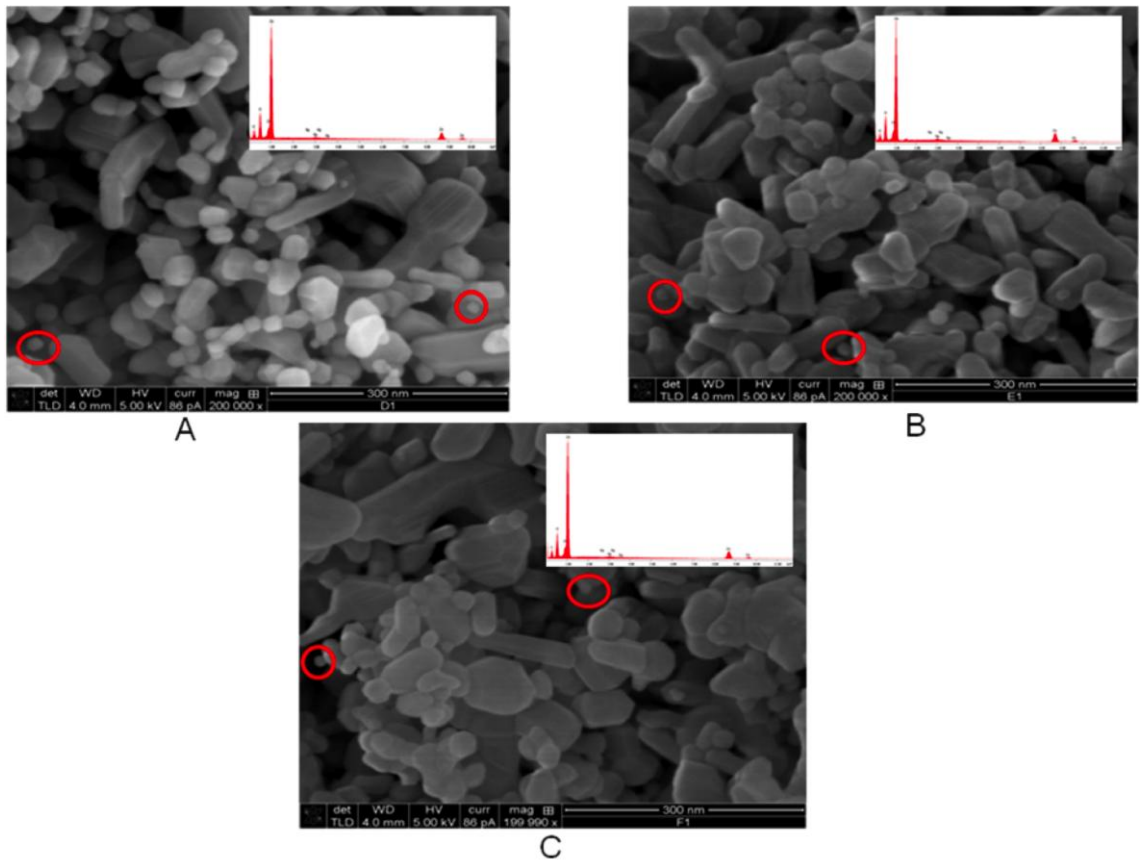


Figura 8. Micrografía de ZnO fotoirradiadas A) 2% de Ag en peso, B) 4% de Ag en peso y C) 6% de Ag en peso

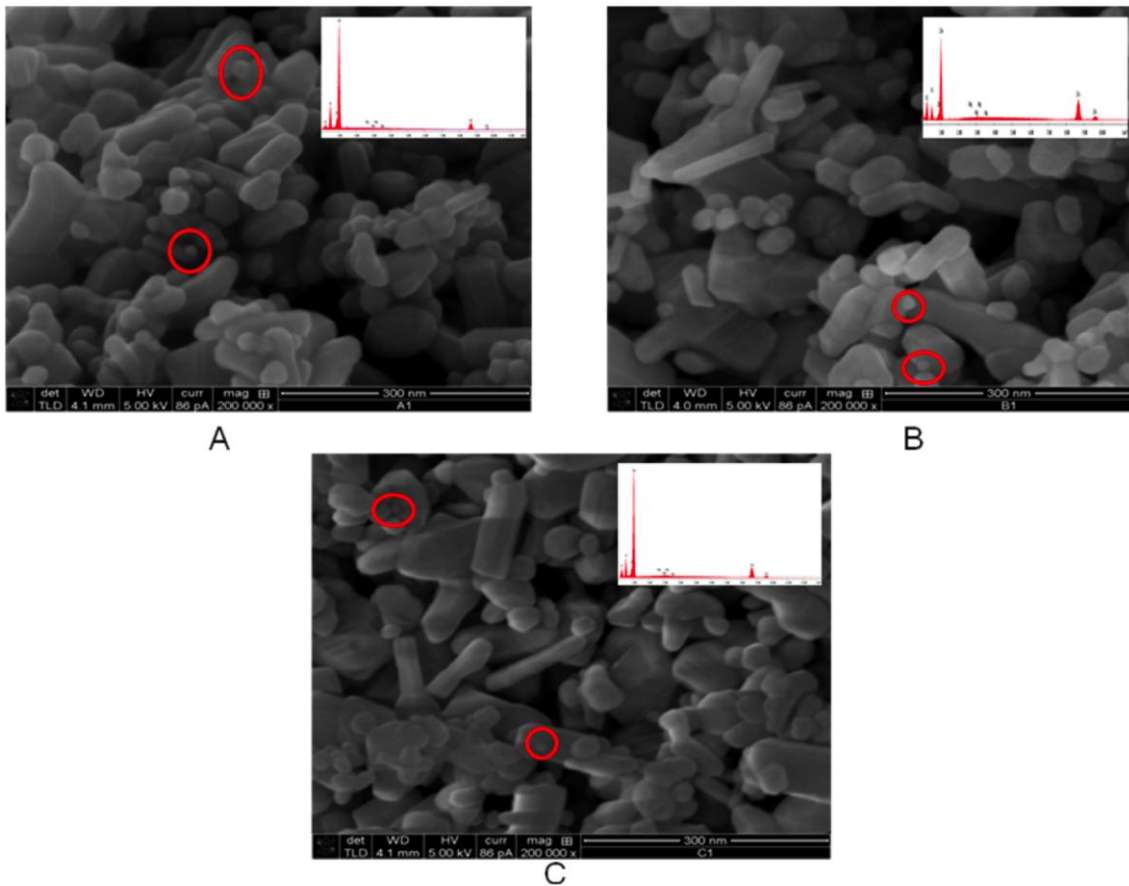


Figura 9. Micrografías de ZnO impregnadas A) 2% de Ag en peso, B) 4% de Ag en peso y c) 6% de Ag en peso

De las micrografías anteriores, no es posible afirmar que la inserción de la plata en el óxido de zinc sea de manera intersticial; no obstante, se puede notar que hay una interacción suficientemente fuerte entre ambas partículas, dado que a pesar de haber sido lavadas repetidamente, las muestras caracterizadas exhiben la presencia de la plata en el ZnO. Dicha interacción parece que se lleva a cabo de manera superficial, y para ello se muestran posteriormente los difractogramas de estas muestras obtenidas por Rayos X.

## 6.2.-Difracción de rayos X (DRX)

Los catalizadores obtenidos en este trabajo fueron caracterizados en términos del orden cristalino obteniendo difractogramas mediante un difractómetro D8 Bruker AXS, equipado con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  y longitud de onda de

$\lambda=1.540562 \text{ \AA}$ , las medidas fueron realizadas en un ángulo de barrido entre  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  con un incremento de paso  $0.02^\circ$  y una velocidad de  $1^\circ/\text{min}$ .

Las Figuras 10 y 11 muestran los patrones de difracción de rayos X del ZnO fotoirradiado e impregnado. Los polvos de ZnO fueron modificados con diferentes porcentajes de Ag como se mencionó anteriormente. Se identificó que la fase de ZnO tiene una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Los espectros indican las direcciones preferenciales a lo largo de los planos 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004, 202, 104 y 203 según la base de datos del "International Centre for Diffraction Data".

Además, también se evidenció la presencia de la señal correspondiente a Ag localizada alrededor de  $38.116$ , lo cual corresponde al plano hkl (111).

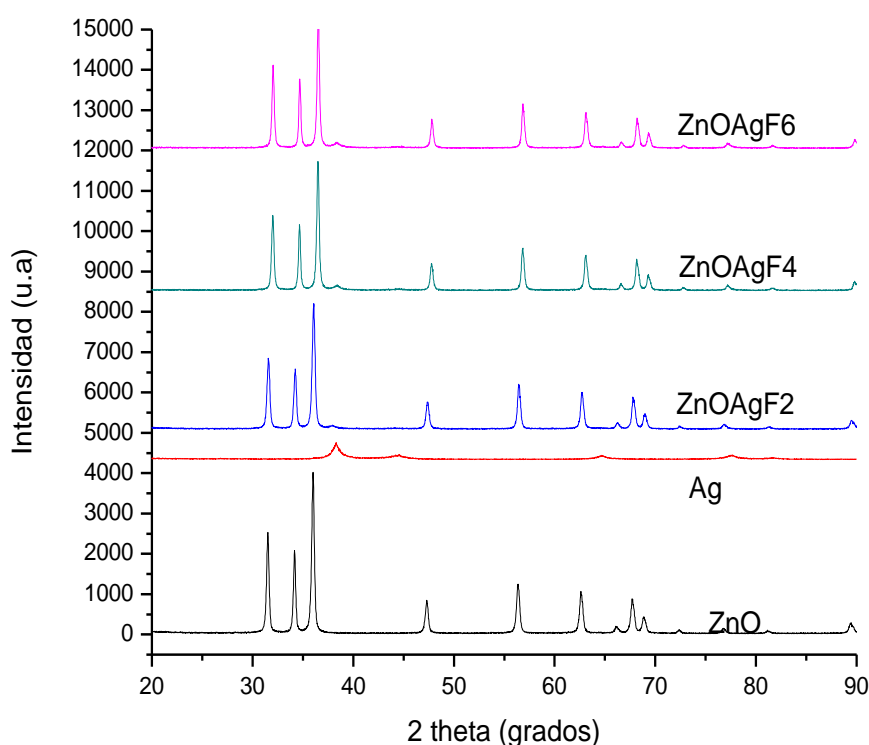


Figura 10. Difractogramas de los ZnO fotoirradiados con diferentes porcentajes de Ag en peso

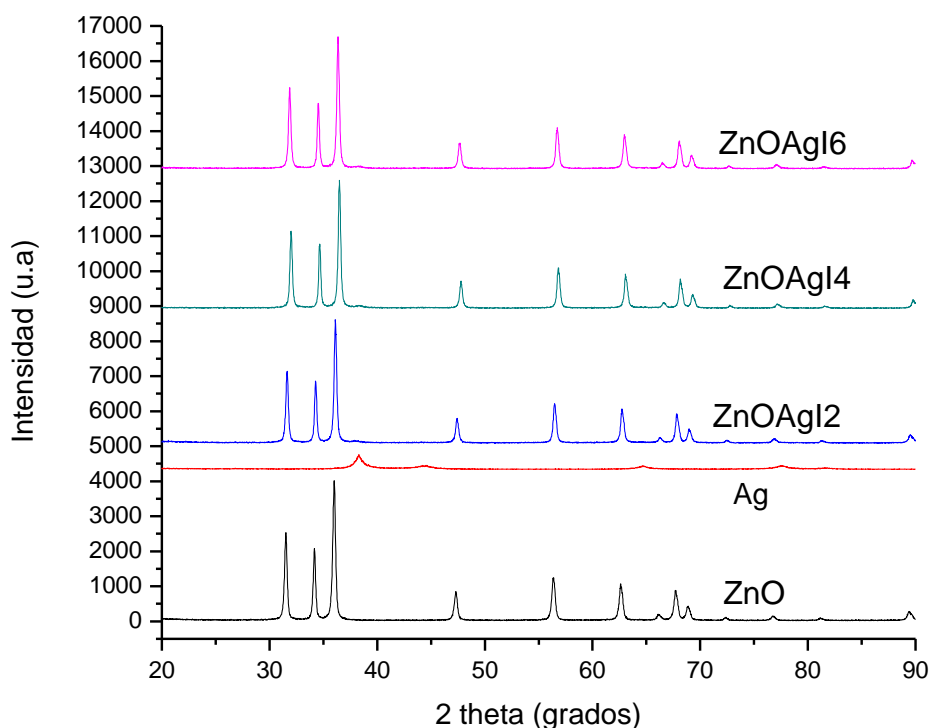


Figura 11. Difractogramas de ZnO impregnados con diferentes porcentajes de Ag en peso

A partir de las Figuras 10 y 11, se puede decir que los difractogramas de los catalizadores impregnados exhiben una menor presencia de la Ag comparados con los difractogramas de los catalizadores fotoirradiados. Investigaciones previas realizadas por otro grupo de investigadores, demuestran que los difractogramas revelan las fases presentadas en estas figuras (Sánchez et al, 2011). Dicho plano corrobora que se trata de plata metálica la que se encuentra presente en los catalizadores de ZnO modificado, obtenido en el presente trabajo. Sin embargo, cabe mencionar que la plata no desplaza al Zn, ya que como se mencionó, no se detectaron modificaciones en las señales de los difractogramas de los catalizadores obtenidos respecto a las señales del difractograma del ZnO puro. Por lo anterior, se supone que la plata se une a las moléculas de oxígeno que se encuentran enlazadas con el Zn, debido a que éstas tienen un par de electrones libres, los cuales pueden interactuar con la molécula de plata. Dicha interacción sería superficial, es decir, no habría una

inserción intersticial en el cristal del ZnO por parte de la plata ni un reemplazo de la plata por el zinc, en dicho cristal, ya que de ser así, el patrón de difracción de los catalizadores se habría modificado, dado que el radio iónico de la plata difiere del correspondiente al zinc, y por ende, el tamaño del cristal habría sido modificado así como el patrón de difracción.

En adición, los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que están en concordancia con los reportados previamente en la literatura (Georgekutty et al., 2008 and Chen et al., 2008) debido a que los difractogramas demuestran el incremento en el contenido de plata en los catalizadores de ZnO modificados, a medida que se aumentó la concentración de plata adicionada al ZnO.

Cabe señalar que los difractogramas de los catalizadores obtenidos por fotoirradiación presentan mayores cantidades de Ag, aun después de que fueron lavados. Lo anterior probablemente sea una consecuencia de una mayor interacción entre el ZnO y la plata, promovida por una fuente de energía como la luz UV; mientras que la impregnación es un proceso completamente mecánico y/o tiene una fuente adicional de energía que promueva o facilite la interacción entre el ZnO y la plata.

El patrón de difracción de la plata se atribuye a los planos cristalográficos cúbicos centrados en las caras (fcc, por sus siglas en inglés), de acuerdo a Shamelí et al. (2010). De acuerdo a Chauhan et al., los patrones de difracción de las muestras del ZnO pueden ser indexados a la estructura hexagonal de la wurzita .

En la Figura 12 se pueden observar los planos cristalográficos cúbicos centrados en las caras (fcc por sus siglas en inglés) de los cristales de plata (A) y los planos cristalográficos del ZnO hexagonal tipo wurzita (B). Como se mencionó anteriormente dichos planos fueron extraídos mediante una base de datos de "International Centre for Diffraction Data". Los datos experimentales corresponden a dicha base de datos.

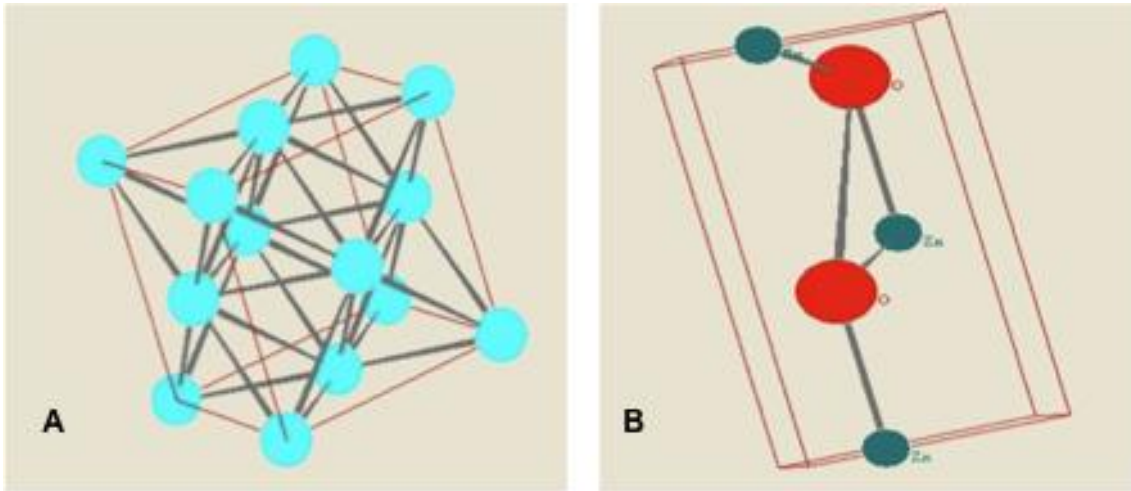


Figura 12. Estructura cristalina de la plata metálica (A) y del ZnO (B)

### 6.3.- Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Para la determinación del contenido de plata presente en los catalizadores obtenidos, y para contrastar con los datos obtenidos por el análisis EDX, se caracterizaron dichos catalizadores mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma. En la Tabla 5 se muestran las cantidades del porcentaje en peso de Ag, tanto teórico como real, determinado por ICP-OES.

Tabla 5. Análisis del ZnO y la Ag mediante ICP-OES

Muestras	328.068 nm	% ppm	% teórico de Ag	213.857 nm	% ppm
	Ag (ppm)			Zn (ppm)*ZnO/Zn	ZnO
VZPAF2%	0.836583	1.759485763	2	46.71043428	98.24051
VZPAI2%	0.568661	1.433568521	2	39.09885344	98.56643
VZPAF4%	1.25622	3.025777662	4	40.2610407	96.97422
VZPAI4%	1.67465	2.868335052	4	56.70939404	97.13166
VZPAF6%	2.24969	4.535480304	6	47.35233337	95.46452
VZPAI6%	2.91219	5.282156808	6	52.22040272	94.71784



Como se puede observar en la Tabla anterior, la cantidad de plata para los catalizadores obtenidos por fotoirradiación aumenta de acuerdo al contenido de solución de Ag adicionada al principio, y es mayor respecto a los catalizadores obtenidos por impregnación. Lo anterior indica que es mejor el método de fotoirradiación que el de impregnación para retener la plata en el ZnO. Esto, como ya se mencionó, puede deberse a una fuente energética adicional en el caso de la fotoirradiación que pudiese ser capaz de facilitar la interacción entre el ZnO y la plata. Los datos mostrados en la Tabla 5 corroboran los resultados obtenidos con los difractogramas y las micrografías de SEM, en términos de que se tiene plata metálica y que los contenidos de plata en los catalizadores son mayores cuando el ZnO es fotoirradiado. Esto aun cuando se le realizaron varios lavados para quitar el exceso de plata que no se haya quedado depositado en el ZnO.

En las Figuras 13 y 14 se presentan los difractogramas teóricos de la plata y el ZnO, y se contrastan con los difractogramas de los catalizadores obtenidos experimentalmente, tanto fotoirradiados como impregnados, respectivamente.

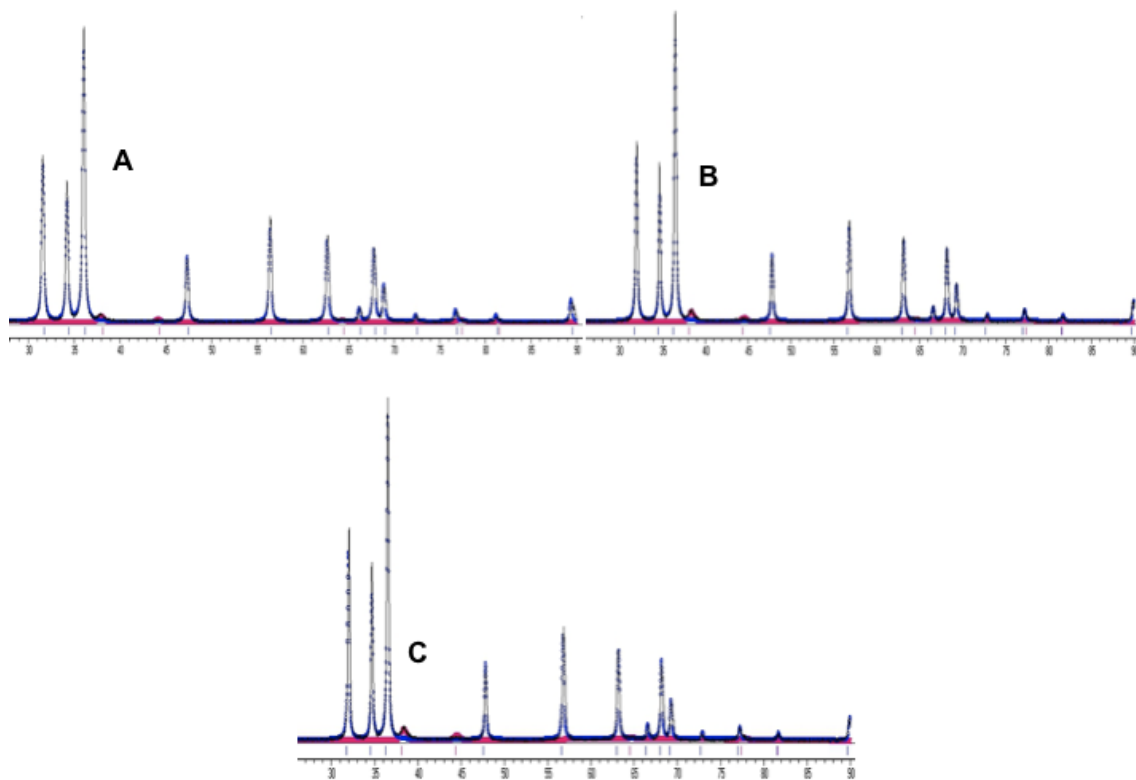


Figura 13. Comparación de los datos experimentales y teóricos: A) ZnOAgF<sub>2</sub>, B) ZnOAgF<sub>4</sub> y C) ZnOAgF<sub>6</sub> con la plata (línea rosa) y ZnO (línea azul)

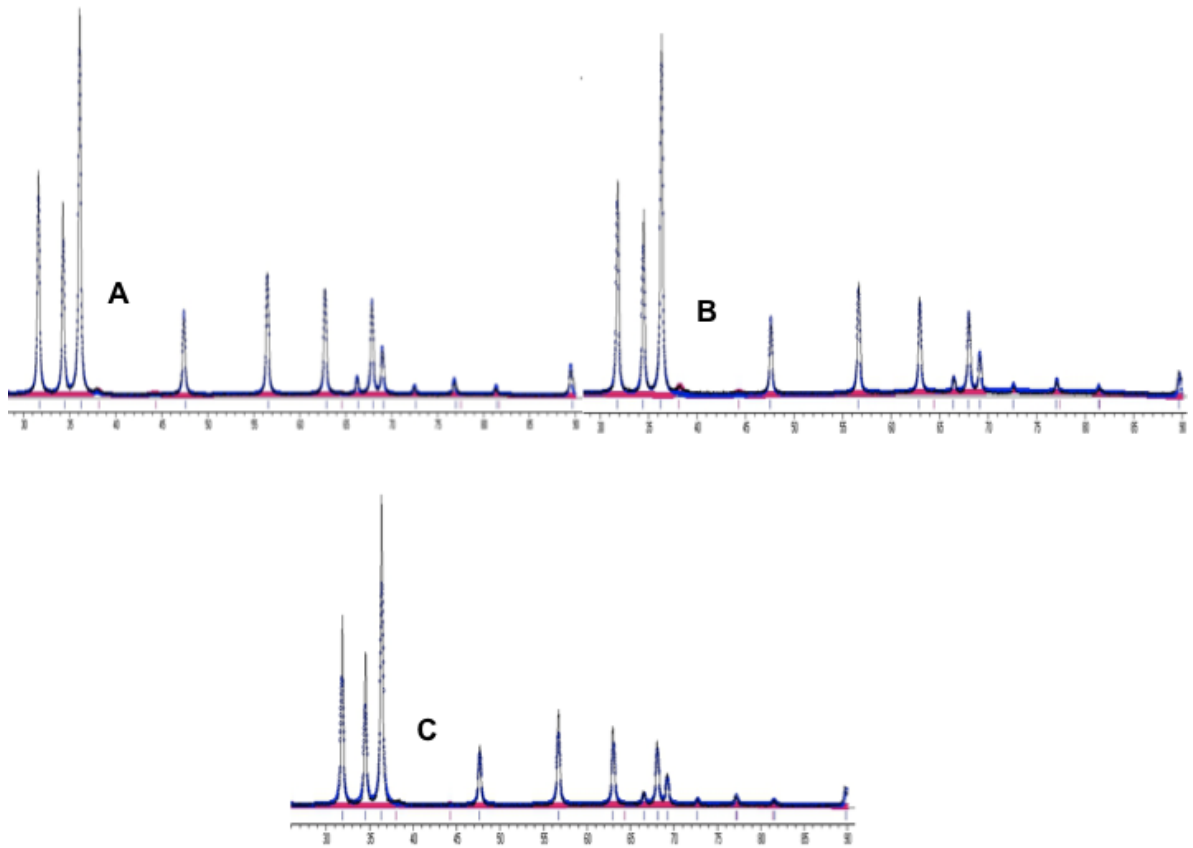


Figura 14. Comparación de los datos experimentales y teóricos: A) ZnOAgI<sub>2</sub>, B) ZnOAgI<sub>4</sub> y C) ZnOAgI<sub>6</sub> con plata (línea rosa) y ZnO (línea azul)

En ambas Figuras se puede observar que los datos experimentales corresponden a los datos teóricos. Se identificó que la fase de ZnO, tiene una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita con las direcciones preferenciales a lo largo de los planos 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004, 202, 104 y 203 según la base de datos del “International Centre for Diffraction Data”.

Además, se evidenció la presencia del pico correspondiente a la plata localizado alrededor de  $38.116^\circ$ , el cual corresponde al plano hkl (111), que se atribuye a los planos cristalográficos de cúbicos centrados en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) de los cristales de plata, como se aprecia en las Figuras 10 y 11.

## 6.4.- Pruebas de degradación del triclosan (TCS)

Una vez que se hubo caracterizado a los catalizadores modificados, obtenidos por los dos métodos propuestos, se realizó una primera evaluación de éstos, en términos de su capacidad de degradar a un disruptor endocrino, como el TCS.

### 6.4.1.- Catalizadores fotoirradiados

#### 6.4.1.1.- Efecto del contenido de plata

En la Figura 15, se presentan los datos correspondientes a la degradación del triclosan con respecto al tiempo, en presencia de los catalizadores fotoirradiados obtenidos, en términos de la relación  $C/C_0$ , siendo  $C$ , la concentración de TCS a un tiempo determinado y  $C_0$  la concentración inicial de TCS en la solución.

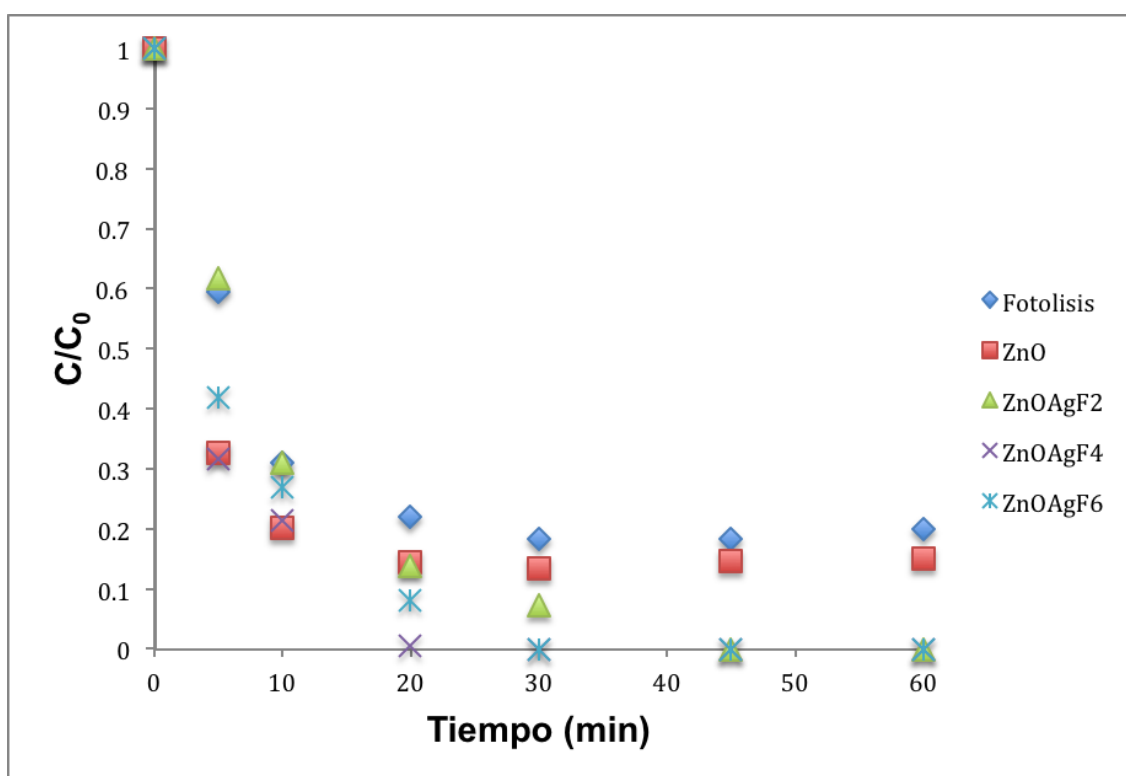


Figura 15. Efecto del contenido de plata en el catalizador fotoirradiado. Solución de triclosan (20 ppm), con una relación metanol:agua de 15:85;  $\lambda_{\max}=254$  nm. Masa del catalizador: 1 mg/mL

En dicha Figura se puede observar que los catalizadores con diferentes contenidos de plata (ZnOAgF2, ZnOAgF4, ZnOAgF6) son más eficientes en la degradación de TCS, en comparación con el ZnO sin modificar con plata y que la fotólisis. Es importante mencionar que la fotólisis se llevó a cabo en ausencia de catalizador alguno, y simplemente se irradió la solución de TCS (20 ppm) con luz UV. Lo anterior es esencial para ver la susceptibilidad del TCS a degradarse por la presencia de una fuente de energía como la luz UV y para apreciar el efecto catalítico del ZnO sólo y contrastarlo con el efecto de los catalizadores de ZnO modificados con plata.

El ZnOAgF4 fue muy eficiente, debido a que a los 20 min ya no se detectó la señal de la molécula del TCS, mediante espectroscopía de luz UV-vis, por lo que se puede decir que el TCS fue degradado. En el caso de los catalizadores ZnOAgF2 y ZnOF6, también fueron efectivos, aunque el tiempo de degradación del TCS para el ZnOAgF2 fue de 45 min y para el ZnOAgF6 fue de 30 min.

Así pues, se decidió continuar usando el ZnOAgF4, por las menores cantidades de plata utilizadas en éste y por el tiempo de degradación que es menor al del ZnOAgF6.

En cuanto al ZnO sin modificar, éste logró degradar a la molécula del TCS en 87 %, como máximo, lo cual es atractivo pero insuficiente, aunado a que se demuestra el efecto benéfico de la presencia de la plata en el ZnO, presumiblemente reduciendo la banda gap lo cual estaría facilitando el transporte de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, e igualmente podría estar ayudando a reducir el efecto de recombinación, ya que la plata al estar en su estado cero Valente, en un medio propicio para la retención de los electrones que logren superar la banda prohibida y se encuentren en la banda de conducción. Todo lo anterior, promueve la generación de radicales libres que llevan a cabo la degradación del TCS.

En cuanto a la fotólisis, su capacidad de degradación de la molécula del TCS es notablemente menor que la del ZnO sin modificar, especialmente durante los primeros 30 min de irradiación, y limitadamente efectiva (<80 %) aun a un tiempo de irradiación de 60 min. Este resultado corrobora el efecto catalítico del

ZnO para la degradación del TCS, y resalta el efecto de modificar al ZnO con nanopartículas de plata, ya que en ese caso, si fue posible la degradación total del TCS, en un tiempo razonablemente corto (20 min).

#### 6.4.1.2.- Efecto de la longitud de onda

En la Figura 16 se presentan los resultados obtenidos cuando se llevó a cabo la fotocatalisis de la solución de TCS (20 ppm) utilizando el catalizador ZnOAgF4 y diferentes longitudes de onda de luz UV (254, 302 y 365 nm).

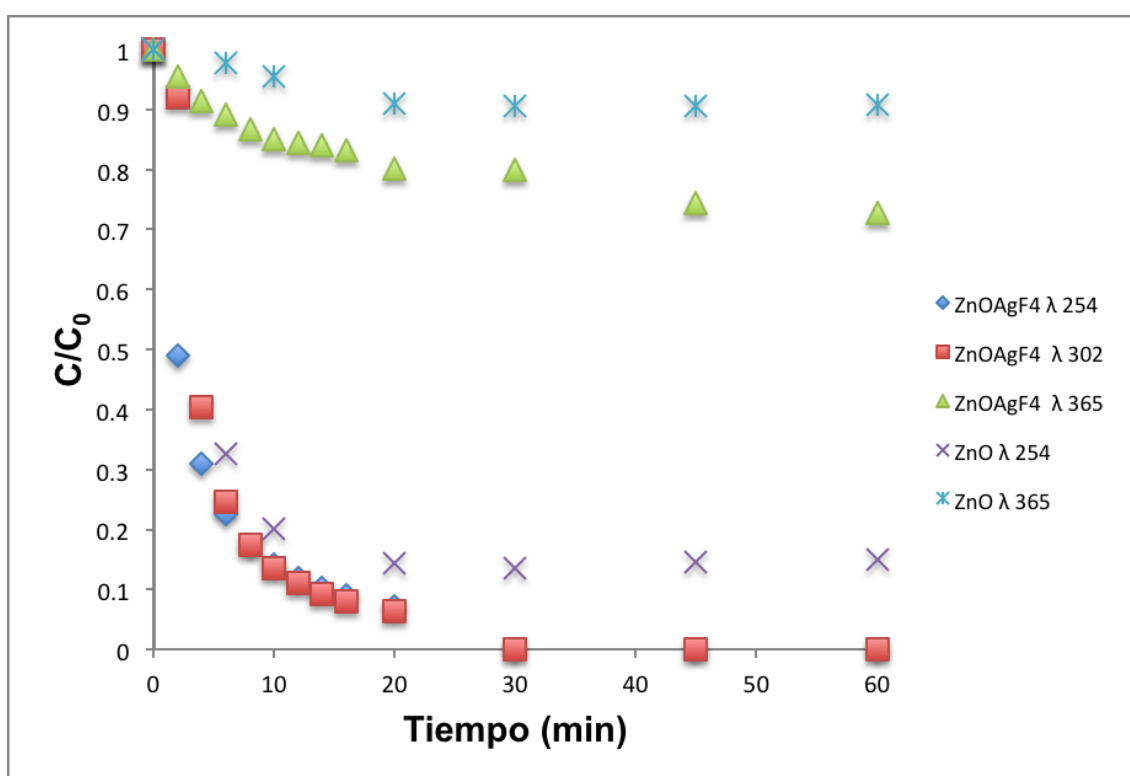


Figura 16. Efecto de la longitud de onda. Masa del catalizador 0.1 mg/mL. Masa del ZnO 1.0 mg/mL. Solución de triclosan (20 ppm), con una relación metanol:agua de 15:85

En esta Figura se puede observar que la longitud de onda afecta notablemente la velocidad y eficiencia de degradación del TCS. A medida que la longitud de onda se incrementa, la velocidad de degradación es menor, así como el porcentaje de degradación, especialmente cuando la longitud fue de 365 nm. Lo anterior implica que el proceso de degradación depende de la densidad de

energía suministrada al sistema, y no solo de la presencia de la plata y/o del catalizador en sí. En el caso de una longitud de onda de 365 nm, la densidad de energía fue de 1.14 mW/cm<sup>2</sup>, en tanto que para las longitudes de 302 y 254 nm, la densidad fue de 3.14 y 5.14 mW/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Esto querría decir, a partir de los perfiles de degradación del TCS presentados en la Figura 16, que se requiere de al menos 3 mW/cm<sup>2</sup> para que el proceso de degradación se lleve a cabo de manera efectiva (degradación completa en corto tiempo). De tal manera que los perfiles de degradación del TCS cuando se utilizó el ZnO modificado con las longitudes de onda de 254 y 302 nm presentaron un decaimiento rápido de la concentración de TCS, y después de los 30 min no se detectó TCS lo que indica que la molécula del TCS llegó a la etapa de mineralización o degradación completa.

En el caso del ZnO sin modificar, su eficiencia fue aceptable (alrededor de 87%) pero insuficiente, como ya se había presentado en la sección anterior y cuando la longitud de onda se incrementó a 365 nm, la eficiencia catalítica del ZnO sin modificar fue notablemente reducida, menor al 10% de degradación. Al comparar el comportamiento del ZnO sin modificar con el modificado, se aprecia nuevamente el efecto benéfico de la presencia de la plata, ya que aun a longitudes de onda de 365 nm, el desempeño del catalizador de ZnO modificado es al menos 3.5 veces mejor que el catalizador de ZnO sin modificar.

#### **6.4.1.3.- Efecto de la masa del catalizador.**

Con la finalidad de apreciar el efecto que tiene la cantidad de catalizador en la degradación del TCS, se realizaron 4 experimentos con diferentes cantidades de éste (0.1, 0.25, 0.5 y 1.0 mg/mL de solución).

En la Figura 17 se presentan los perfiles de la degradación del TCS ( $C/C_0$ ) con diferentes masas del catalizador ZnOAgF4, en función del tiempo. Se puede observar que la mejor degradación de la molécula es con la masa de 1 mg/mL, que se llevó a cabo en un tiempo de retención de 20 min, pues a dicho tiempo la molécula se degradó completamente. Por otra parte, las masas mas

pequeñas degradan la molécula, pero a un tiempo de 30 y 45 min. Esto indica que las masas más pequeñas también son efectivas para la degradación del TCS, sin embargo, el tiempo de degradación es más largo, aunque la molécula se degrada completamente. Lo anterior implica que la actividad de los catalizadores se mantiene y que el proceso de degradación también depende del número de sitios activos presentes en el sistema, por ello, al tener menor número de sitios activos (menor masa de catalizador) le toma más tiempo llevar a cabo la degradación del TCS pero son igualmente efectivos para dicho proceso.

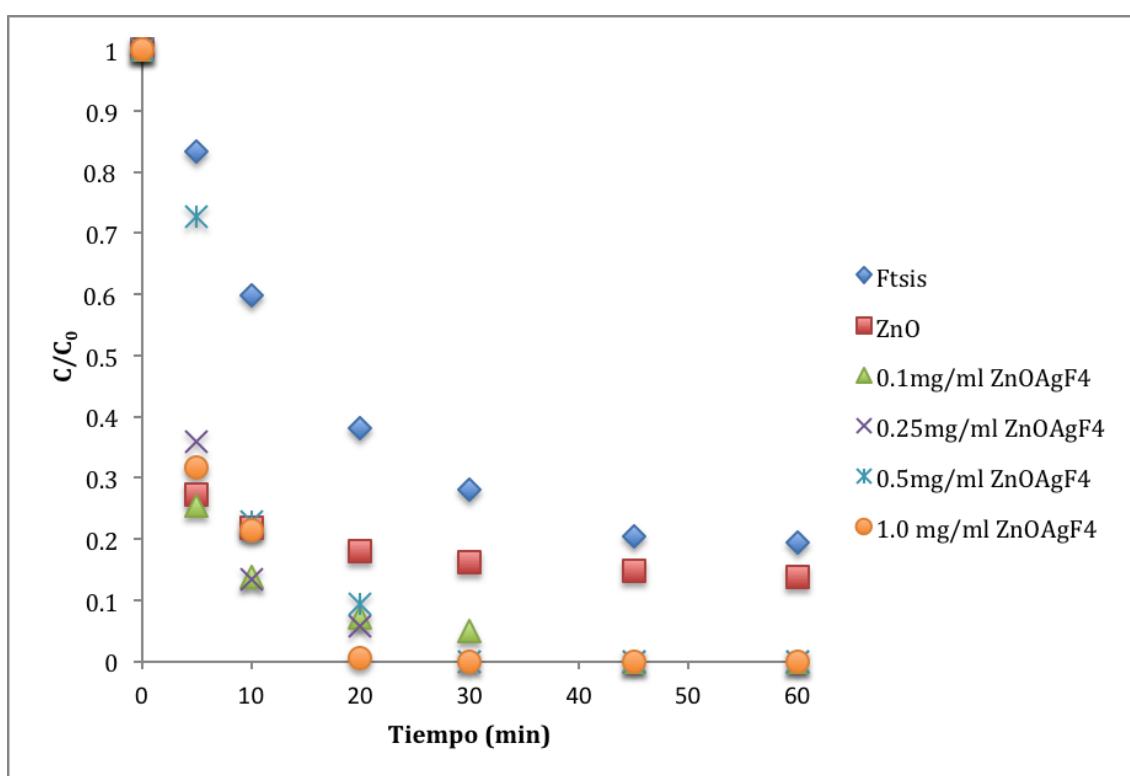


Figura 17. Efecto de la masa del catalizador. Solución de triclosan (20 ppm), con una relación metanol:agua de 15:85;  $\lambda_{\max}=254$  nm

Para efectos comparativos, se incluyeron los perfiles de degradación del TCS cuando se utilizó ZnO sin modificar y el correspondiente a la fotólisis. Como se puede apreciar, aun con una cantidad 10 veces menor a la utilizada en el caso del ZnO sin modificar, el catalizador ZnOAgF4 es más efectivo, lo cual corrobora el beneficio de introducir plata.



#### 6.4.1.4.- Evolución de CO<sub>2</sub>

Durante la degradación del TCS, se pueden estar produciendo subproductos como los reportados por otros investigadores (Yu, et al, 2006).

Sin embargo, lo que se pretende es lograr la completa mineralización del TCS, ya que dichos susproductos son tóxicos y por lo tanto no deseables. La mineralización implica que se estaría produciendo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) de tal manera que se realizó un experimento con la finalidad de darle seguimiento a la evolución de CO<sub>2</sub> con el tiempo.

Para ello se selló un frasco de vidrio, sin que se le haya hecho pasar nitrógeno con la finalidad de dejar aire dentro de éste, conteniendo la solución de TCS (20 ppm), el catalizador ZnOAgF<sub>4</sub> (0.1 mg/mL) y el agitador magnético. El frasco de vidrio se irradió con luz UV, y se tomaron muestras a diferentes tiempos. Es importante indicar que los tiempos de muestreo fueron largos debido a que se deseó minimizar el error por fuga de CO<sub>2</sub> al momento de tomar la muestra. La determinación de CO<sub>2</sub> se realizó mediante cromatografía de gases como se indicó en la sección experimental.

En la Figura 18 se muestra la evolución de CO<sub>2</sub> con respecto al tiempo. Se puede observar que la molécula de TCS se mineralizó en los primeros 30 min, tiempo después del cual la concentración de CO<sub>2</sub> fue constante. Si se toma en consideración la fórmula del TCS (C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>13</sub>O<sub>2</sub>) quiere decir que una mol de TCS podría generar 12 moles de CO<sub>2</sub>. De tal manera que si la concentración inicial de CO<sub>2</sub> fue de 5.74x10<sup>-5</sup> moles y la concentración final fue de 4.18x10<sup>-4</sup> moles, entonces querría decir que se produjeron 7.28 moles de CO<sub>2</sub>. El hecho de obtener un valor menor a 12 moles de CO<sub>2</sub> puede deberse al error experimental, pues se tuvo un coeficiente de correlación de 0.88 en las mediciones. En todo caso, el CO<sub>2</sub> obtenido indica que el TCS fue mineralizado en un alto porcentaje, lo cual hace realmente atractivo al catalizador ZnAgF<sub>4</sub> para ser utilizado en el proceso de degradación del TCS o, incluso, de algunos contaminantes semejantes.

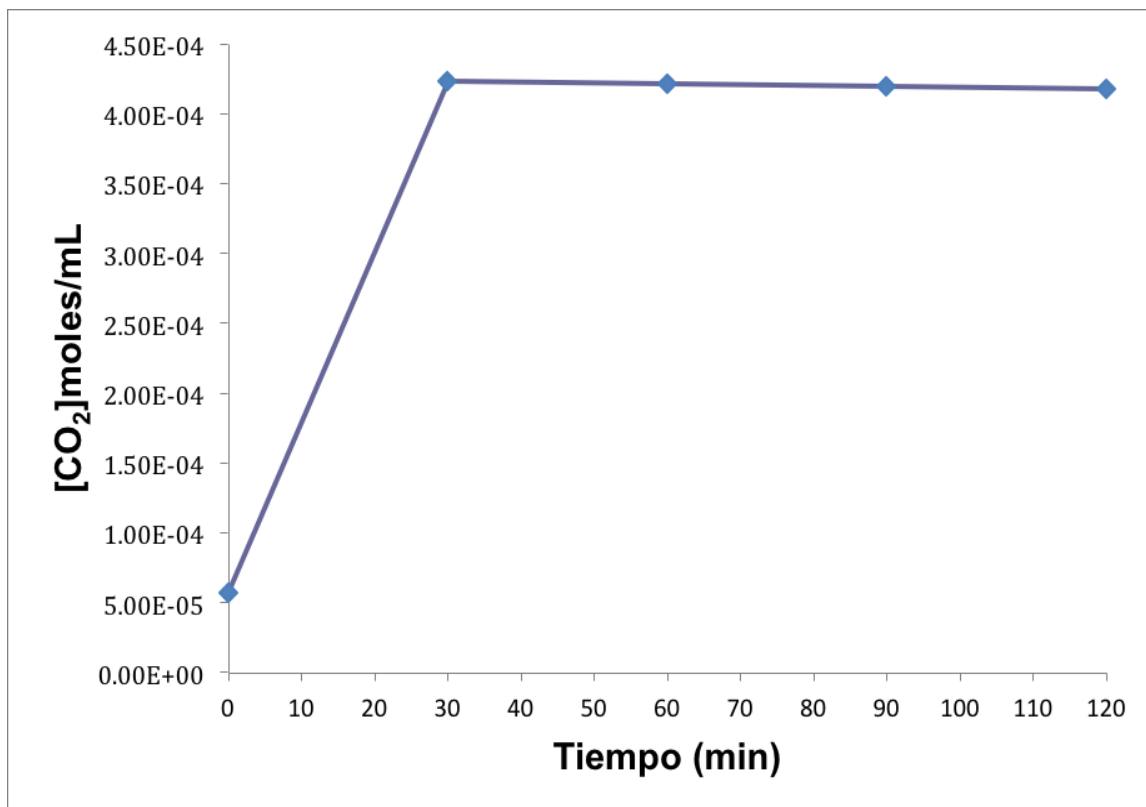


Figura 18. Cromatograma de la mineralización del TCS hasta CO<sub>2</sub>

#### 6.4.2.- Catalizadores impregnados

En el caso de los catalizadores impregnados, se obtuvieron los perfiles de degradación ( $C/C_0$ ) del TCS en función del tiempo, con diferentes contenidos de plata. La Figura 19 muestra dichos perfiles.

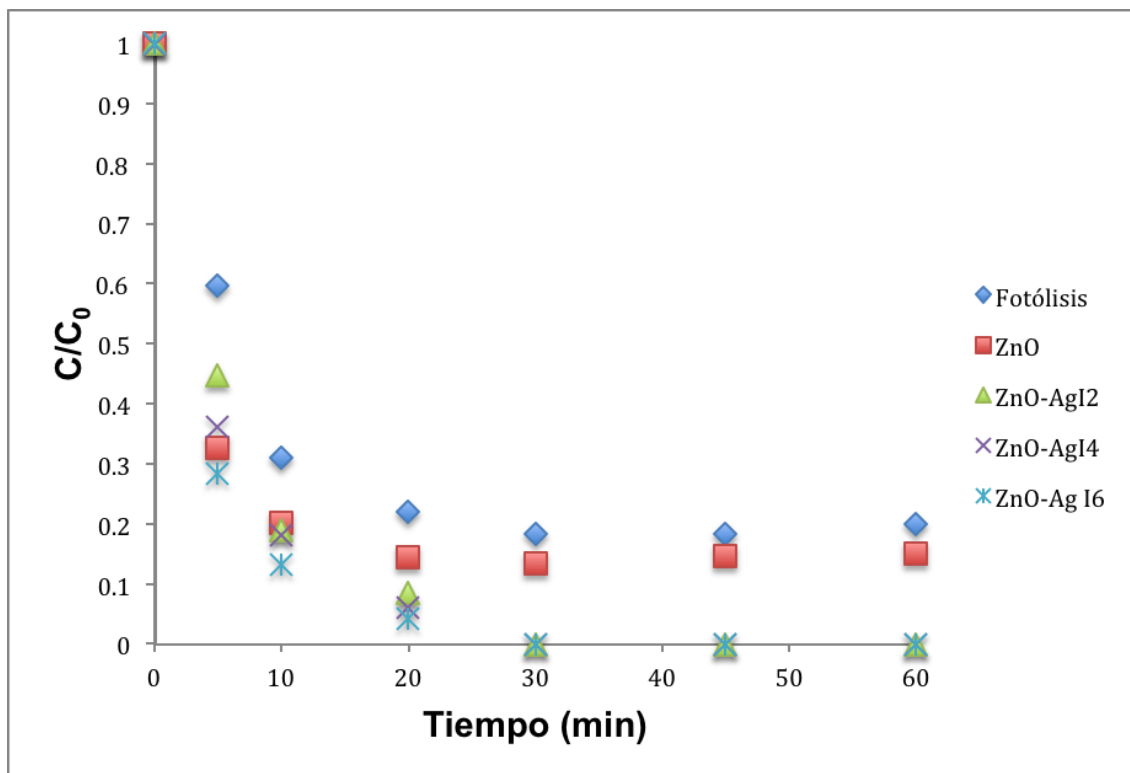


Figura 19. Efecto del contenido de plata en el catalizador impregnado. Solución de triclosán (20 ppm), con una relación metanol:agua de 15:85;  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ . Masa del catalizador: 1.0 mg/mL

Como se puede apreciar de la Figura 19, los catalizadores impregnados son eficaces para la degradación del TCS, aunque requieren de mayor tiempo para ello, comparados con los fotocatalizadores fotoirradiados. En general, el comportamiento de estos catalizadores fue similar al de los catalizadores fotoirradiados, en términos de que hubo una reducción de la concentración del TCS en la solución importante durante los primeros 30 min y posteriormente la degradación tiende hacia un comportamiento asintótico. El porcentaje fue ligeramente menor que el obtenido con los catalizadores fotoirradiados, lo cual estaría indicando que la interacción entre el ZnO y la plata es diferente, dependiendo del método de modificación, y que es más efectiva en cuanto al contenido de plata obtenido para el caso de la fotoirradiación. Por lo anterior, la eficacia de los catalizadores impregnados es menor que los catalizadores fotoirradiados, y aunado al hecho de que exhibieron comportamientos similares en cuanto a los perfiles de degradación, fueron los motivos por los cuales no se

exploraron los demás efectos como en el caso de los catalizadores fotoirradiados.

## **7.- Conclusiones y Perspectivas**

Apartir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se puede concluir lo siguiente.

- ❖ Es viable la modificación de nanoaglomerados de ZnO con nanopartículas de plata, con los diferentes porcentajes de ésta (2, 4 y 6 % en peso) mediante la fotoirradiación y la impregnación, obteniéndose materiales en donde la plata permanece en el ZnO.
- ❖ A través del análisis de los catalizadores por SEM, se obtuvo que la morfología del ZnO no se modificó, y es perceptible la presencia de nanopartículas de plata en la superficie del óxido de zinc. La presencia de la plata se verificó por medio del análisis EDX.
- ❖ El análisis por rayos X corroboró que el ZnO contiene Ag, y que la cantidad aumentó conforme aumentó el porcentaje en peso de la solución de Ag inicialmente adicionada. Además, no hubo modificación del patrón de difracción correspondiente al ZnO por la presencia de plata, lo que sugiere que la plata no reemplazó al Zn en los cristales de su óxido y que tampoco hubo una inserción intersticial de la plata en dichos cristales.
- ❖ En cuanto a la plata depositada en el ZnO, el patrón de difracción obtenido indicó que se trata de plata en cristales centrados en las caras, lo cual se corroboró con el patrón de difracción obtenido teóricamente. En tanto que el ZnO tiene una estructura correspondiente a la wurtzita (prisma hexagonal compacta).
- ❖ Fue posible determinar cuantitativamente la presencia de plata metálica mediante el análisis de ICP. Además, es posible decir que el método de fotoirradiación fue más efectivo para la retención de plata comparada con el método de impregnación.

- ❖ Los catalizadores de óxido de zinc modificados con plata fueron capaces de llevar a cabo la degradación de triclosan.
- ❖ La presencia de plata en el ZnO conlleva a la modificación de la banda prohibida así como la retención de los electrones de la banda de conducción, lo que facilita la degradación de triclosan en solución, en un tiempo menor y más eficientemente que el óxido de zinc sin modificar.
- ❖ La longitud de onda de la luz UV tiene una fuerte influencia en el perfil de degradación del triclosan, especialmente cuando ésta es de 365 nm. Entre mayor sea la longitud de onda, más lenta y en menor porcentaje transcurre la degradación del triclosan.
- ❖ La degradación total del triclosan depende de la cantidad de masa de catalizador, aunque su eficiencia para ello se mantiene.
- ❖ La fotocatalisis del triclosan utilizando el catalizador de ZnO modificado con nanopartículas de plata, da lugar a la producción de CO<sub>2</sub>, como consecuencia de la mineralización de dicho disruptor endócrino. La mineralización del triclosan es relativamente alta, utilizando el catalizador obtenido por fotoirradiación.
- ❖ Los catalizadores fotoirradiados son más eficientes que los catalizadores impregnados.

Como perspectiva del trabajo, se puede mencionar los siguientes aspectos que se consideran interesantes de abordar:

- Establecer el mecanismo de interacción entre el ZnO y la plata.
- Determinar el ancho de la banda prohibida, antes y después de la modificación con plata, para corroborar directamente la modificación lograda por la presencia de la plata.
- Determinar los parámetros cinéticos de la degradación del triclosan.
- Soportar al catalizador modificado en un medio que le permita ser utilizado en un proceso en continuo.

## 8.- Referencias Bibliográficas

1. Acosta García Luis (2009); Procesos fotofenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales; proyecto fin de carrera, departamento de ciencias e ingeniería de materiales e ingeniería química; Universidad Carlos III de Madrid.
2. Ahmed Bedoui, Mohamed Hasni, Limem Elaloui, and Nasr Bensalah (2009); Degradation and Mineralization of Organic Pollutants Contained in Actual Pulp and Paper Mill Wastewaters by a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 3370–3379.
3. Allmyr Mats, McLachlan Michael S. Sandborgh-Englund Gunilla, and Adolfsson-Erici Margaretha (2006); Determination of Triclosan as Its Pentafluorobenzoyl Ester in Human Plasma and Milk Using Electron Capture Negative Ionization Mass Spectrometry; *Anal. Chem.* 78, 6542-6546.
4. Andrade-Ribeiro Ana L. F. A., Pacheco-Ferreira Aldo, Nóbrega da Cunha Cynara L., Mendes-Kling Ana S. (2006); Disruptores endocrinos: potencial problema para la salud pública y medio ambiente. *Rev Biomed*; 17:146-150.
5. Arango Y. C., Devia C. A., Caicedo C., Arroyave F. M. (2002). Aplicación actual de la técnica de difracción de rayos X para la caracterización de productos farmacéuticos revista COLOMBIANA DE FÍSICA, VOL. 34, No. 2.
6. Baronti, C., Curini, R., D'Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A. and Samperi, R. (2000) Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5059-5066.
7. Benotti Mark J., Trenholm Rebecca A., Vanderford Brett J., Holady Janie C., Stanford Benjmín D., and Snyder Shane A. (2009); Pharmacetucals and endocrine disrupting compounds in U.S. Drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 43, 597-603.
8. Caliman Florentina Anca and Gavrilescu (2009); Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environmental-A review. *Clean*, 37(4-5), 277-303.

9. Chauhana Ruby, Kumar Ashavani and Chaudhary Ram Pal (2010). Synthesis and characterization of silver doped ZnO nanoparticles. Arch. Appl. Sci. Res., 2 (5): 378- 385.
10. Chen K.J., Fang T.H., Hung F.Y., Ji L.W, Chang S.J., Young S.J., Hsiao Y.J. (2008); The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles; Applied Surface Science 254 5791–5795.
11. Deborde M., Rabouan S., Duguet J.-P. and Legube B. (2005); Kinetics of Aqueous Ozone-Induced Oxidation of Some Endocrine Disruptors; Environ. Sci. Technol. 39, 6086-6092.
12. Durán Salas Ignacio (2007). Salud reproductiva en jóvenes y su relación con exposición a disruptores endocrinos. Universidad de Granada. Tesis doctoral.
13. Garcés Giraldo Luis Fernando, Mejía Franco Edwin Alejandro, Santamaría Arango Jorge Julián (2004); Photocatalysis as an alternative to treat waste water; Revista lasallista de investigación –vol. 1 No 1.
14. Georgekutty Reenamole, Seery Michael K. and Pillai Suresh C. (2008); A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism; J. Phys. Chem. C, 112, 13563–13570.
15. Giordano J L 2008 Cómo funcionan las cosas: El semiconductor tipo-n y tipo-p (Santiago: <http://www.profísica.cl>) <http://www.profísica.cl/comofuncionan/como.php?id=41> (Consulta: 07/28)
16. Greyslock Aimee E. and Vikesland Peter J. (2006), Triclosan Reactivity in Chloraminated Water, Environ. Sci. Technol. 40, 2615-2622.
17. Haque Malik M., Munneer Mohd and Bahnemann Detlef W. (2006); Semiconductor- Mediated photocatalyzed degradation of an herbicide derivative, chloratoluron, in aqueous suspensions; Environ. Sci. Technol. 40, 4765-4770.
18. Henao Granada Verónica (2010), Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD), Universidad Nacional de Colombia, Tesis de maestría.

19. Herrmann J.M., Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis, en Environmental Catalysis, F. Jansen y R.A. Van Santen (eds), Imperial College Press, London, Catalytic Science Series, Capítulo 9, 171, (1999).
20. Huang Qing-Li, Wang Miao, Zhong Hao-Xiang, Chen Xue-Tai, Xue Zi-Ling, and You Xiao-Zeng (2008), Netlike Nanostructures of Zn(OH)F and ZnO: Synthesis, Characterization, and Properties. *Crystal Growth & Design*, Vol. 8, No. 4, 1412-1417.
21. Jae Kwon Yong, Hun Kim Kyoung, Sung Lim Chang and Bo Shim Kwang (2002), Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route; *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 3, No. 3, pp. 146~149.
22. Kwon Yong Jae, Kim Kyoung Hun, Lim Chang Sung and Shim Kwang Bo (2002), Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 3, No. 3, pp. 146~149.
23. Lee Do-Jin, Senseman Scott A., Sciumbato Audie S, Jung Sang-Chul, and Krutz L. Jason (2003), The Effect of Titanium Dioxide Alumina Beads on the Photocatalytic Degradation of Picloram in Water, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 2659-2664.
24. Li Chunzhi, Wang Wenwen, Zhang Junying, Zhu Hailing, Zhang Weiwei, Wang Tianmin (2009), Photocatalytic activity of ZnO films with micro-grid structure, *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 3(3): 289–293.
25. Lin Dandan, Wu Hui, Zhang Rui and Pan Wei (2009), Enhanced Photocatalysis of Electrospun Ag-ZnO Heterostructured Nanofibers; *Chem. Mater* (2009), 21, 3479–3484.
26. Lu Jin, Hill Marcus A., Hood Miriam, Greeson Dale F., JR., Horton John R., Ordorff E., Herndon April S., Tonelli Alan E. (2001); Formation of Antibiotic, Biodegradable Polymers by Processing with Irgasan DP300R (Triclosan) and Its Inclusion Compound with  $\beta$ -Cyclodextrin; *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 300–309.



27. Manning Thomas J. and Grow William R. (1997). Inductively Couple Plasma Atomic Emission Spectrometry. *The chemical educator*. Vol.2, No.1.
28. Marín Stillman Luis Ernesto (2000), *El Agua en México: Retos y Oportunidades*, Comisión Nacional del Agua.
29. Martínez Martínez María Teresa (2009): Síntesis, caracterización y teoría de nanoestructuras de óxido de zinc y cobre, tesis doctoral, instituto potosino de investigación científica y tecnológica.
30. Mazille F., Schoettl T., Klamerth N., Malato S., Pulgarin C. (2010); Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH. *Water research* 44 3029-3038.
31. Moos Philip J., Chung Kevin, Woessner David, Honegger Matthew, Cutler N. Shane, and Veranth John M. (2010), ZnO Particulate Matter Requires Cell Contact for Toxicity in Human Colon Cancer Cells. *Chem. Res. Toxicol.* 23, 733–739.
32. Mulligan Robert F., Iliadis Agis A. and Kofinas Peter (2003), Synthesis and characterization of ZnO nanostructures templated using diblock copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*. Volume 89, Issue 4, pages 1058–1061.
33. Olea Serrano N., Fernández Cabrera M.F., Martín Olmedo P. (2001); Endocrine disruption. The case of estrogen xenobiotics. *Rev. Salud Ambient.*; 1(1): 6-11.
34. Olguín Pérez Laura Patricia and Rodríguez Magadán Héctor M. (2004), *Cromatografía de gases, Métodos en biotecnología*. Instituto de Biotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México.
35. Oppenländer Thomas, (2003); *Photochemical Purification of Water and Air*; chapter 5: Photochemical Processes of Water Treatment; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 101-144.
36. Orvos David R., Versteeg Donald J., Inauen Josef, Cardevielle Marie, Rothenstein Arthur and Cunningham Virginia (2002); Aquatic toxicity of triclosan; *Environmental toxicology and chemistry*, 21, 1338-1349.

37. Pacheco A., J., A. Cabrera S., L.E. Marin (2000), "Bacteriological contamination assessment in the karstic aquifer of Yucatan, Mexico", *Geofísica Internacional*, (39) #3, 285-29.
38. Palomino Garate (2009), Fabricación y caracterización de películas de óxido de zinc dopado con elementos magnéticos. Tesis de maestría. Universidad de Puerto Rico Recinto Universitario de Mayagüez.
39. Pérez Taborda Laime Andrés, Gallego Jorge Luis, Roman Wilson Steven and Landázuri Henry Riascos (2008), Zinc oxide nanostructured thin films. *Scientia et Technica* año XIV, No 39, 416-420.
40. Pintus Valentina and Schreine Manfred (2010), Characterization and identification of acrylic binding; *Anal Bioanal Chem*, media: influence of UV Method; *J. Phys. Chem. C*, 113, 4612–4617.
41. Poblete Sotomayor Mirella (2007); Medio Ambiente y Calidad de Vida; Biblioteca Del Congreso Nacional Departamento de Estudios, Extensión y Publicaciones Unidad de Extensión y Publicaciones; 2(18) 1-36.
42. Pombo M. and Castro-Feijóo L. (2005), endocrine disruptors. *Journal of Pediatric Endocrinology & Metabolism*, 18, 1145-1155.
43. Poyatos J. M., Muñio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E. and Osorio F (2010); Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art; *Water Air Soil Pollut*, vol. 205, pp. 187–204.
44. Quesada Kimzey Jaime F, Romero Esquivel, Roa Gutiérrez Floria (2008), Proyecto DIGECA-MINAE. Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes COPS, Inventario Nacional de Dioxinas y Furanos Costa Rica-2005.
45. Rivas A., Granada A., Jiménez M., Olea F., and Olea N. (2004), Exposición humana a disruptores endocrinos. *Ecosistemas* 13 (3): 7-12.
46. Rocha Manzano Rosalina (2010); Las hormonas: potentes mensajeras de nuestro organismo; *Farmacia actual*.
47. Rodríguez-González V., García-Montelongo X. L., Garza-Tovar L. L., Lee Soo Wahn and Torres-Martínez L. M. (2009); Strontium tantalum oxides with perovskite-type structure: synthesis and dye photodecomposition Properties; *Res Chem Intermed* 35:187–196.

48. Rodríguez-González V., Paraguay-Delgado F., García-Montelongo X., Torres-Martínez L.M. and Gómez R. (2008); Effect of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the photodegradation of the alizarin dye using TiO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructured semiconductors; Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 9, No. 6, pp. 606-610.
49. Sánchez Zeferino R., Barbosa Flores M., and Pal U. (2011); Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles. Journal of applied physics 109, 014308.
50. Sarria V., Parra S., Invernizzi M., Péringer P. and Pulgarin C. (2001); Photochemical–biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone; Water Science and Technology Vol 44 No 5 pp 93–101.
51. Scaglia Hugo E. a y Chichizola Carlos (2007), Disruptores endocrinos y función testicular. Rev Int Androl. 5(2):181-92.
52. SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety), Opinion on triclosan (antimicrobial resistance), 22 June 2010.
53. Schwarzenbach René P., Escher Beate I., Fenner Kathrin, Hofstetter Thomas B., Johnson C. Annette, Gunten Urs von and Wehrli Bernhard (2006), The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. Science: Vol. 313 no. 5790 pp. 1072-1077.
54. Senthil Kumar Kurunthachalam, Priya Mahalakshmi, Peck Aaron M., and Sajwan (2010), Mass loading of Triclosan and Triclocarbon from Four Wastewater Treatment Plans to Three Rivers and Landfill in Savannah, Georgia, USA. Arch Environ Contam Toxicol 58:275-285.
55. Shamelí Kamyar, Bin Ahmad Mansor, ZinWan Yunus Wan Md, Azowa Ibrahim Nor, Jokar Maryam, Darroudi Majid (2010); Synthesis and characterization of Silver/ Polylactide Nanocomposites, World Academy of science, Engineering and Technology 64.24-32.
56. Singer Heinz, Muller Stephan Tixier Céline and Pillonel Laurent (2002); Triclosan: Occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: Field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and Lake Sediments, Environmental Science & Technology. Vol. 36, No. 23.

57. Sliney David H and Chaney Erin (2006); US Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine Aberdeen Proving Ground, MD, USA, in Ghetti F. et al. (eds.), Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health et al. (eds.), Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health.
58. Stackelberg Paul E., Furlong Edward T., Meyer Michael T., Zaugg Steven D., Henderson Alden K., and Reissman Dori B. (2004): Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant. *Science of the Total Environment* 329, (99–113).
59. Takemura Koutarou (2010); Solving the world's water problems; Highlighting Japan.
60. Tena Zaera Ramón (2004); El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas; Capítulo 2; Tesis doctora.
61. Vanderford Brett J., Pearson Rebecca A., Rexing David J., and Snyder Shane A. (2003); Analysis of Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in Water Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry; *Anal. Chem.*, 75, 6265-6274.
62. Vieno Niina M., Härkki Heli, Tuhkanen Tuula and Kronberg Leif (2007); Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant; *Environ. Sci. Technol.* 41, 5077-5084.
63. Vogelpohl Alfons and Kim Soo-Myung (2004), Advances Oxidation Processes (AOPs) in wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem.*, Vol.10, No. 1 33-40.
64. Wang Qian, Geng Baoyou and Wang Shaozhen (2009); ZnO/Au hybrid nanoarchitectures: Wet-chemical synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance; *Environ. Sci. Technol.* 43, 8968–8973.
65. Wang Zeyan, Huang Baibiao, Dai Ying, Qin Xiaoyan, Zhang Xiaoyang, Wang Peng, Liu Haixia, and Yu Jiaoxian (2009); Highly Photocatalytic ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heteronanostructures Synthesized by a Coprecipitation.

66. Westerhoff Paul, Yoon Yeomin, Snyder Shane and Wert Eric (2005); Face of endocrine-Disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes; Environ. Sci. Technol. 39 (17), 6649-6663.
67. Xia Tian, Kovochich Michael, Liong Monty, Ma(la a lleva dos puntos) Lutz, Gilbert Benjamin, Shi Haibin, Yeh Joanne I., Zink Jeffrey I., and Nel Andre E. (2008), Comparison of the Mechanism of Toxicity of Zinc Oxide and Cerium Oxide Nanoparticles Based on Dissolution and Oxidative Stress Properties, ACSNANO, VOL. 2, NO. 10, 2121-2134.
68. Ying Guang-Gua and kookana Rai S. (2007), Triclosan in wasterwaters and biosolids from Australian wasterwater treatment plants. Environment International 33 199–205.
69. Yu Jimmi C., Kwong T.Y., Luo Q., Cai Zongwei (2006). Photocatalytic oxidation of triclosan, Chemosphere 65, 390-399.
70. Yu Zirui, Peldszus Sigrid and Huck Peter M. (2009); Adsorption of selected pharmaceuticals and and endocrine disrupting compound by granular activated carbon. 1. Adsorption capacity and kinetics; Environ. Sci. Technol, 43 (5), 1467-1473.
71. Zhang Huichun and Huang Ching-Hua (2003); Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides; Environ. Sci. Technol. 37, 2421-2430.