

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Obtención de ZnO modificado con Nd para la descomposición
de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Alexa Fernanda Robles Sandez

Ensenada, Baja California, México
2024

Tesis defendida por
Alexa Fernanda Robles Sandez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Uriel Caudillo Flores

Co-Director de tesis

Dr. Carlos Belman Rodríguez

Co-Director de tesis

Dr. David Alejandro Domínguez Vargas

Dr. Santiago Camacho López



Dra. Catalina López Bastidas

Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo

Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Alexa Fernanda Robles Sandez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Obtención de ZnO modificado con Nd para la descomposición de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea

Resumen aprobado por:

Dr. Uriel Caudillo Flores
Co-Director de tesis

Dr. Carlos Belman Rodríguez
Co-Director de tesis

El agua es un recurso vital para todos los seres vivos, sin embargo, es susceptible a la contaminación, por lo que es un problema ambiental que debe ser abordado. La aparición de los llamados contaminantes emergentes en los cuerpos de agua, especialmente los productos farmacéuticos, han causado gran preocupación debido a que, incluso a concentraciones bajas, pueden llegar a causar efectos negativos en los ecosistemas y en la salud humana. Actualmente los métodos tradicionales para el tratamiento de agua resultan ineficaces y en algunos casos pueden llegar a generar contaminación secundaria. En este contexto se han buscado tecnologías alternativas para el tratamiento de agua. Entre ellas, se destaca la fotocatalisis heterogénea, que se basa principalmente en la generación de radicales hidroxilos mediante el uso de semiconductores como materiales fotocatalizadores, para la degradación de contaminantes orgánicos. El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n que se ha empleado como material fotocatalizador debido a su ancho de banda prohibida de 3.3 eV, su estabilidad química, su no toxicidad, su abundancia y bajo costo. No obstante, una de las principales limitantes de este fotocatalizador es la alta tasa de recombinación del par electrón-hueco (lo que disminuye su fotoactividad). Para superar este problema se ha demostrado que el dopaje de la red cristalina del ZnO puede mejorar sus propiedades fotocatalíticas. Es por ello por lo que en este trabajo de investigación se llevó a cabo el estudio del dopaje de ZnO con distintas concentraciones de neodimio (0.5, 1.0, 1.5, 3.0 y 5.0 % mol), evaluando la actividad fotocatalítica de los distintos materiales sintetizados (método sol-gel) en la reacción de degradación del fármaco enrofloxacin (utilizado como molécula modelo). De igual forma, se evaluaron las propiedades fisicoquímicas de estos materiales por distintas técnicas de caracterización como difracción de rayos X, espectroscopia ultravioleta-visible y de fotoluminiscencia, fisisorción de N₂ y microscopia electrónica de barrido.

Palabras clave: Óxido de zinc, Fotocatalisis heterogénea, Dopaje, Tierras raras, Fármacos

Abstract of the thesis presented by **Alexa Fernanda Robles Sandez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience

Obtaining of Nd-doped-ZnO for the Decomposition of Organic Pollutants via Heterogeneous Photocatalysis

Abstract approved by:

PhD. Uriel Caudillo Flores
Thesis Co-Director

PhD. Carlos Belman Rodriguez
Thesis Co-Director

Water is a vital resource for all living beings, however, it is susceptible to contamination, making it an environmental issue that needs to be addressed. The emerging contaminants in bodies waters, especially pharmaceutical products, has caused great concern because even at low concentrations, they can have negative effects on ecosystems and human health. Currently, traditional methods for water treatment are ineffective, and, in some cases, may lead to secondary contamination. In this context, alternative water treatment technologies have been explored. Among them, heterogeneous photocatalysis stands out, wich primarily relies on the generation of hydroxyl radicals through the use of semiconductor as photocatalytic materials to degrade organic pollutants. Zinc oxide (ZnO) is an n-type semiconductor that has been employed as a photocatalytic material due to its 3.3 eV bangap, chemical stability, non-toxicity, abundance, and low cost. However, one of the main limitation of photocatalyst is the high recombination rate of electron-hole pairs (which reduce its photoactivity). To overcome these issues, it has been demonstrated that doping the ZnO crystal lattice can enhance its photocatalytic properties. Therefore, this research study involved investigating the doping of ZnO with various concentrations neodymium (0.5, 1.0, 1.5, 3.0 and 5.0 mol%), evaluating the photocatalytic activity of the different synthesized materials (using the sol-gel methods) in the degradation reaction of the drug enrofloxacin (used as a model molecule). Similarly, the physicochemical properties of these materials were assessed using various characterization techniques such as X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy, photoluminescence, N₂ physisorption, and scanning electron microscopy.

Keywords: Zinc oxide, heterogeneous photocatalysis, Doping, Rare earths, Pharmaceuticals

Dedicatoria

Este proyecto va dedicado a mis padres, quienes me han dado el apoyo y coraje para perseguir mis sueños, todo lo que soy se los debo a ustedes.

Los amo

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNYN-UNAM). Por permitirme realizar mis estudios de maestría y utilizar sus espacios y recursos para la realización del proyecto de tesis. De igual manera, al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, por el apoyo brindado a través de los proyectos IN116424, IV100124 e IN112922.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) por otorgarme la beca para continuar con mis estudios de maestría.

A mis directores de tesis el Dr. Uriel Caudillo Flores y el Dr. Carlos Belman Rodríguez por todas sus enseñanzas, consejos y paciencia en la realización del proyecto de tesis.

A los miembros de mi comité el Dr. David Alejandro Domínguez Vargas y el Dr. Santiago Camacho López por sus observaciones y presencia en este proyecto.

Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de CSIC en Madrid España, por permitirme realizar la estancia de investigación.

A la Dra. Karina Portillo Cortez por sus sabios consejos, enseñanzas y momentos compartidos en el laboratorio.

Al M.C. Pedro Casillas Figueroa por su ayuda en la fabricación de elementos en el laboratorio.

A mis amigos Alejandra, Alexia, Vanesa, Kimberly, Karla, Scot, Sammy por siempre estar para mí en todo momento.

A mi novio, por su apoyo, amor y compañía en este trayecto.

A mis padres por estar siempre presentes, por su apoyo y amor incondicional en todo lo que me proponga.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas	ix
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	3
1.1.1 Degradación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.....	3
1.1.2 Contaminante modelo: Enrofloxacin.....	6
1.1.3 Óxido de zinc (ZnO)	7
1.1.4 Dopaje de materiales semiconductores.....	9
1.1.4.1 Dopaje del ZnO con metales de transición	10
1.1.4.2 Dopaje del ZnO con tierras raras.....	13
1.1.4.3 Dopaje con Nd.....	14
1.2 Justificación	15
1.3 Hipótesis.....	16
1.4 Objetivos	16
1.4.1 Objetivo general.....	16
1.4.2 Objetivos específicos.....	16
Capítulo 2. Metodología.....	17
2.1 Síntesis de ZnO dopado con Nd	17

2.2	Técnicas de caracterización.....	18
2.2.1	Difracción de rayos X.....	18
2.2.2	Microscopia electrónica de barrido	19
2.2.3	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	19
2.2.4	Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL).....	20
2.2.5	Propiedades texturales	20
2.2.6	Actividad fotocatalítica.....	20
Capítulo 3. Resultados y discusión		22
3.1	Síntesis ZnO dopado con Nd	22
3.1.1	Difracción de rayos X.....	22
3.1.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	24
3.1.3	Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	25
3.1.4	Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL).....	27
3.1.5	Propiedades texturales	29
3.1.6	Actividad fotocatalítica y velocidad de reacción.....	30
Capítulo 4. Conclusiones		33
Literatura citada		34

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1. Diferentes AOP utilizados y sus especies reactivas. Imagen tomada y modificada de: (Iqbal et al., 2024)	2
Figura 2. Mecanismo de degradación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.....	4
Figura 3. Posición de las bandas de valencia y conducción de semiconductores y el potencial redox. Imagen tomada y modificada de: (Bessegato et al., 2015).	5
Figura 4 Estructura de la enrofloxacin.	6
Figura 5. Estructuras cristalinas del ZnO (a) Sal de roca, (b) Zinc blenda y (c) Wurtzita. Imagen tomada y modificada de: (Minh Huong et al., 2024)	8
Figura 6. Nuevo nivel de energía debido al dopaje en la estructura de bandas del ZnO. Imagen tomada y modificada de: (Minh Huong et al., 2024).	10
Figura 7. Esquema representativo del método de síntesis por sol-gel.....	17
Figura 8. Patrones de difracción de rayos X de ZnO y ZnO:Nd (0.5, 1, 1.5, 3 y 5%)	22
Figura 9. Desplazamiento y disminución de la intensidad en los picos principales (002) y (101).	23
Figura 10. Micrografías de las muestras (a) ZnO:Nd1%, (b) ZnO:Nd1.5% y (c) ZnO:Nd3%.....	25
Figura 11 Espectros DRS de ZnO y ZnO:Nd (0.5, 1, 1.5, 3 y 5%).....	26
Figura 12. Cálculo de los valores de energía de la banda prohibida por el método de Tauc Plot.	27
Figura 13. Espectros de fotoluminiscencia de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%).	28
Figura 14. Actividad fotocatalítica de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%) en la degradación de Enrofloxacin.	30
Figura 15. Constante cinética k de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%).....	31

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla 1. Nomenclatura de los materiales sintetizados.	18
Tabla 2. Tamaño del cristal de las muestras de ZnO y ZnO:Nd (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%).	24
Tabla 3. Porcentaje atómico obtenido por EDS de las muestras ZnO:Nd1%, ZnO:Nd1.5% y ZnO:Nd3%	25
Tabla 4. Propiedades texturales de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%).	29

Capítulo 1. Introducción

La contaminación del agua representa un riesgo significativo tanto para el medio ambiente como para la vida humana, ya que puede alterar los procesos naturales de los ecosistemas y causar problemas de salud en las personas (Hairom et al., 2021). En las últimas décadas, la contaminación de cuerpos de agua se ha convertido en un problema crítico a resolver, químicamente dicha contaminación se puede clasificar como orgánica e inorgánica. Los contaminantes inorgánicos provienen de procesos agrícolas e industriales incluidos metales pesados, fosfatos e isótopos radiactivos. Mientras que los contaminantes orgánicos abarcan diversas sustancias como plásticos, desechos animales, fertilizantes, combustibles, solventes industriales, detergentes, fragancias, productos farmacéuticos, etc. (Bochynska et al., 2024).

Actualmente ha surgido una nueva clasificación de contaminantes químicos, que son los microcontaminantes, también conocidos como contaminantes emergentes, que son aquellos contaminantes desconocidos, o no reconocidos como tales, que su presencia en el medio ambiente no es nueva, pero si ha causado preocupación por su control y posibles consecuencias ambientales y de salud. Entre estos contaminantes emergentes se encuentran productos de cuidado personal, agroquímicos, micro y nanoplásticos, esteroides y productos farmacéuticos (Hama Aziz et al., 2024).

Los productos farmacéuticos han causado gran preocupación debido a su uso excesivo y a los pocos procesos de tratamiento que se dan a las aguas contaminadas con estos residuos. Existen reportes de que ciertos fármacos (principalmente antibióticos) pueden llegar a inducir mutaciones genéticas y efectos crónicos en organismos vivos, mientras que algunos residuos de analgésicos, además de inducir resistencia microbiana en los sistemas ambientales, aumentan el riesgo de daño hepático, cáncer de riñón, asma (Ruziwa et al., 2023).

La presencia de los fármacos en los cuerpos de agua se debe principalmente a las descargas de las industrias farmacéuticas y hospitales, así como a la excreción mediante las heces, la orina humana y animal debido a que no todo el fármaco se adsorbe y estos restos se expulsan como metabolitos. Además, los humanos también eliminan medicamentos caducos o medicamentos no utilizados a través de aguas residuales domésticas (Kock et al., 2023). Los principales grupos de fármacos que se han detectado en cuerpos de agua son antibióticos, analgésicos, antidepresivos, hormonas y medicamentos contra el cáncer. Sin embargo, algunos fármacos pueden persistir en los ecosistemas acuáticos debido a que no son

biodegradables como las cefalosporinas, fluoroquinolonas, trimetopim y sulfonamidas, por mencionar a algunos (Kock et al., 2023).

La contaminación continua y de gran escala, hace que los fármacos adquieran una naturaleza no biodegradable, provocando que los tratamientos convencionales utilizados en el tratamiento de cuerpos de agua sean ineficaces. Las tecnologías tradicionales como la adsorción, biodegradación, ósmosis inversa, cloración y filtración tienen sus ventajas y desventajas para el tratamiento de agua, sin embargo, algunos de estos métodos simplemente transfieren los contaminantes de una fase a otra, lo que a menudo resulta en contaminación secundaria, además requieren de altos costos operativos (Iqbal et al., 2024).

Debido a lo anterior se ha buscado el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales. Entre ellas, se destacan los procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) que se basan en la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), como el radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), el radical hidroxilo (OH^{\cdot}) y el radical hidropéroxido (HO_2^{\cdot}), etc. Estos radicales tienen el potencial de descomponer completamente los contaminantes orgánicos tóxicos en productos menos tóxicos o no tóxicos, incluso llegando a la mineralización del contaminante (Iqbal et al., 2024). En la Figura 1 se muestran distintas clases de AOP y los radicales que se producen en cada uno de ellos.

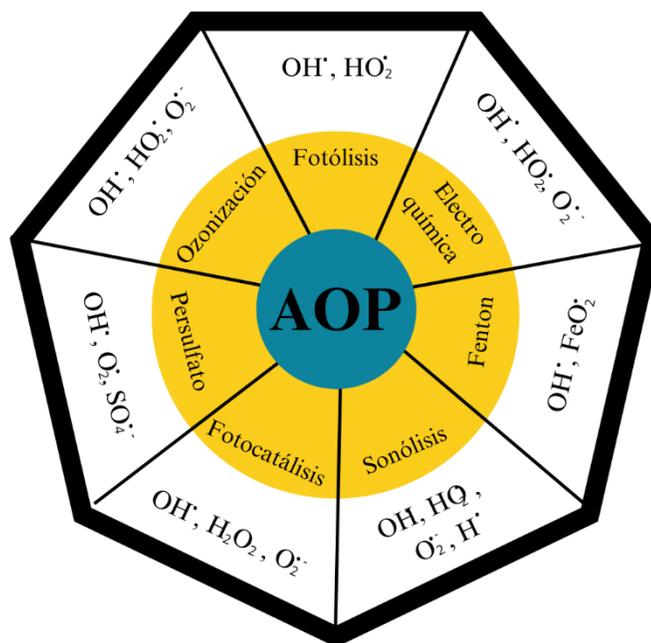


Figura 1. Diferentes AOP utilizados y sus especies reactivas. Imagen tomada y modificada de: (Iqbal et al., 2024)

La fotocatalísis heterogénea forma parte de los AOP, la cual se basa principalmente en la generación de

radicales OH^* a través del uso de semiconductores (fotocatalizadores) y su interacción con la luz. Esta técnica es considerada una de las más eficientes y respetuosas con el medio ambiente para el tratamiento de agua, ya que es capaz de mineralizar los contaminantes en productos como CO_2 y H_2O (Orimolade et al., 2021).

Uno de los semiconductores más estudiados y utilizados para la fotocatálisis es el óxido de zinc (ZnO), debido a los resultados que se han obtenido en las distintas aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea, entre ellas la degradación de contaminantes en fase acuosa. Sin embargo, una de sus principales limitaciones es su alta tasa de recombinación del par electrón-hueco (e^-/h^+), afectando la eficiencia del proceso fotocatalítico. Dentro de las estrategias que se han planteado para inhibir el proceso de recombinación se encuentra la inserción de dopantes de tierras raras en la red cristalina del ZnO , lo que ha permitido mejorar las propiedades que afectan la fotoactividad del material (Ferreiro et al., 2023). El dopaje con tierras raras (TR) genera nuevos niveles de energía que actúan como trampa de electrones reduciendo la tasa de recombinación del par e^-/h^+ , lo que permite mejorar su fotoactividad (Selvaraj et al., 2024).

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se muestra la síntesis de ZnO dopado con TR, específicamente Nd, por el método de sol-gel, la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas mediante diferentes técnicas de caracterización, así como también, se muestra el estudio de sus propiedades fotocatalíticas para la degradación del fármaco enrofloxacin como molécula modelo.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Degradación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un AOP que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) sobre la superficie de un sólido semiconductor de banda ancha. Para que la fotocatálisis tenga lugar, la energía suministrada a la superficie del sólido semiconductor, debe de ser igual o mayor a la de su banda prohibida, esto para que el electrón pueda pasar de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y provocar el fenómeno denominado generación de pares e^-/h^+ . Estos pares e^-/h^+ fotogenerados se mueven a la superficie del fotocatalizador para participar en diversas reacciones redox con los contaminantes presentes (Bhattacharjee & Ahmaruzzaman, 2024). En la Figura 2 se muestra el

mecanismo de la degradación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.

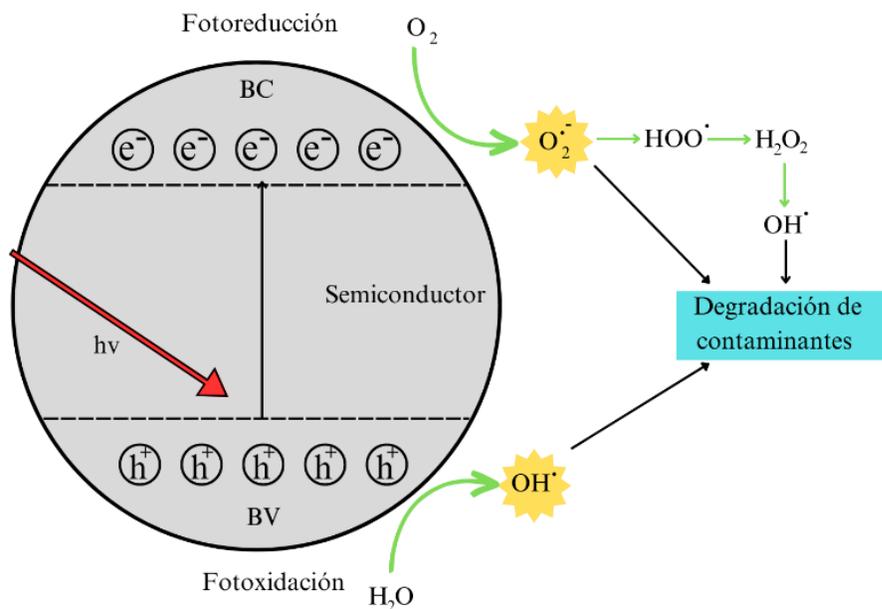
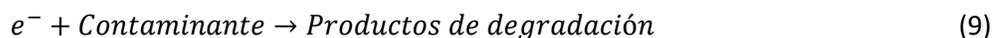
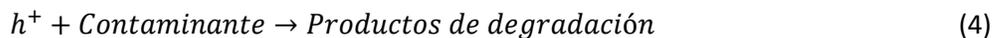


Figura 2. Mecanismo de degradación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.

Los h^+ participan en las reacciones de fotooxidación la cual puede ocurrir a través de dos rutas. En la ruta 1, los h^+ interactúan con las moléculas de agua adsorbida o con iones hidróxido (OH^-) para generar radicales hidroxilos (OH^\bullet) que son agentes oxidantes y ayudan a degradar contaminantes (Ec.2 y Ec.3). En la ruta 2 los h^+ reaccionan directamente con las moléculas del contaminante para oxidarlas sin la participación de radicales OH^\bullet (Ec.4), esto ocurre cuando hay una fuerte interacción entre el contaminante y el fotocatalizador (Singh & Kansal, 2022). Por su parte, los e^- fotogenerados participan en las reacciones de fotoreducción, reaccionando con el oxígeno molecular para generar radicales $O_2^{\bullet-}$ (Ec.5). El radical $O_2^{\bullet-}$ reacciona con los iones de hidrogeno (H^+) para generar radicales hidroperoxilo (OOH^\bullet) (Ec.6), que posteriormente reaccionan entre sí para formar peróxido de hidrogeno (H_2O_2) (Ec.7). Este H_2O_2 absorbe los fotones y se disocia en radicales OH^\bullet (Ec.8). Además, los e^- fotogenerados pueden reaccionar directamente con el contaminante para reducirlo (Ec.9) (Singh & Kansal, 2022).





Para lograr la degradación de contaminantes con semiconductores es necesario que las posiciones de las bandas, de valencia y de conducción, cumplan con los requisitos del potencial redox. Esto significa que el nivel inferior del potencial de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial redox de $O_2/O_2^{\bullet -}$, lo que permita a los electrones la formación de radicales $O_2^{\bullet -}$. Por otro lado, la parte superior del potencial de la banda de valencia debe ser más positivo que el potencial redox de H_2O/OH^\bullet , permitiendo que las moléculas del H_2O reaccionen con los h^+ y formar los radicales OH^\bullet (Figura 3) (Samadi et al., 2016).

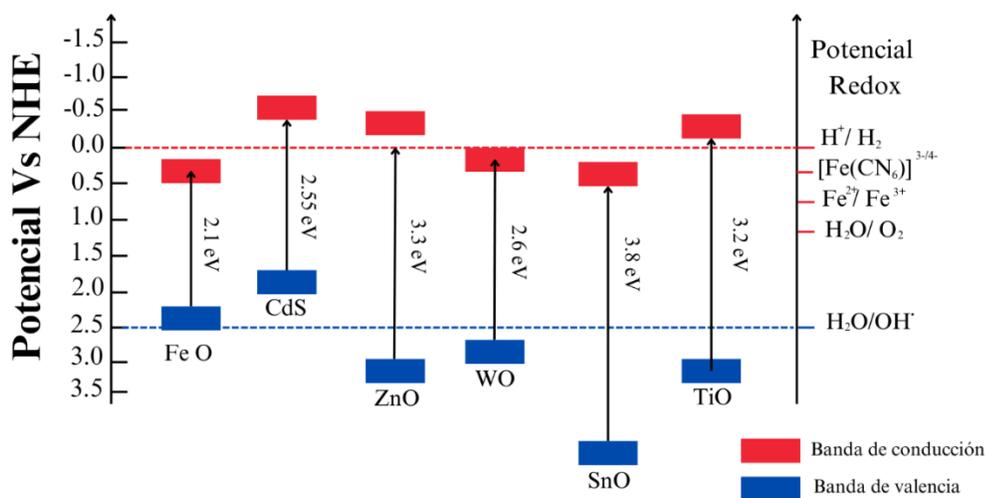


Figura 3. Posición de las bandas de valencia y conducción de semiconductores y el potencial redox. Imagen tomada y modificada de: (Bessegato et al., 2015).

La fotocatalisis heterogénea presenta ventajas como, el uso de luz solar o lámparas de bajo consumo energético como fuente de iluminación, lo que resulta en un bajo consumo de energía en comparación con los métodos convencionales de tratamiento de agua. Además, no genera productos secundarios y

puede mineralizar los contaminantes a CO_2 y H_2O . Otra ventaja es que se puede operar eficientemente bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente. Su baja selectividad y alto poder oxidativo permiten la degradación de compuestos estables que no son fáciles de degradar por otros procesos (Zhang et al., 2018).

Las principales desventajas que presenta son la necesidad de encontrar un buen fotocatalizador que pueda reducir la rápida recombinación de los pares e^-/h^+ , además, la dependencia de la luz solar puede ser una limitante en condiciones de baja iluminación. Una de las partes más importantes para el proceso de la fotocatalisis heterogénea es precisamente la selección de un buen material semiconductor, donde el valor de su banda prohibida es un factor fundamental, cuanto mayor sea el valor, más activo es el material bajo luz UV, sin embargo, si la brecha se estrecha drásticamente se incrementa la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados (Zare et al., 2021).

1.1.2 Contaminante modelo: Enrofloxacin

Los principales fármacos bactericidas que se utilizan tanto en humanos como en animales son las sulfonamidas, betalactámicos, fluoroquinolonas, tetraciclina y compuestos de penicilina. Entre las fluoroquinolonas más comunes se encuentran la ciprofloxacina, enrofloxacin, norfloxacina, ofloxacina y levofloxacino. La enrofloxacin es un fármaco destacado de la familia de las fluoroquinolonas, que se utiliza principalmente en veterinarias para el tratamiento de infecciones respiratorias, gastrointestinales y para reducir la propagación de patógenos. La enrofloxacin tiene una estructura basada en el anillo 4-quinolónico, a diferencia de otros fármacos de la familia de fluoroquinolonas, se le introduce un átomo de flúor como componente esencial de la molécula (Figura 4) (Kar et al., 2024).

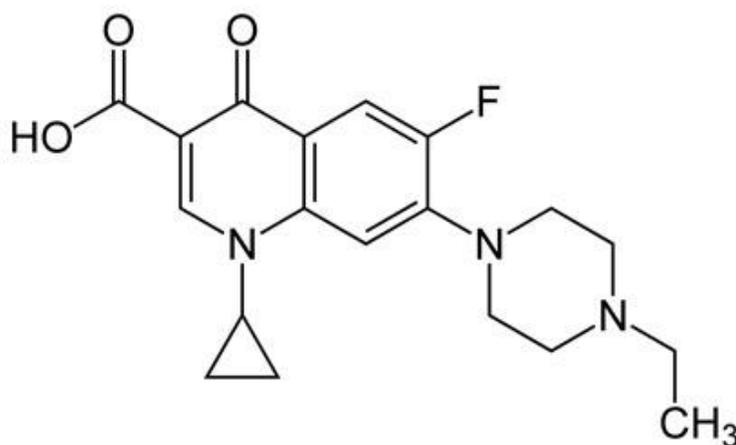


Figura 4 Estructura de la enrofloxacin.

La detección de residuos de enrofloxacin en cuerpos de agua y suelos, a concentraciones de ng/L y µg/L representa un grave problema ambiental. La contaminación de enrofloxacin se debe principalmente a la liberación del fármaco a través de la orina y heces de los animales. La persistencia de la enrofloxacin en el medio ambiente no solo contribuye al desarrollo de resistencia bacteriana de antibióticos, sino que también plantea riesgos significativos para la salud humana y ecológica. El uso creciente de la enrofloxacin en la acuicultura ha suscitado preocupaciones sobre su potencial impacto en los ecosistemas acuáticos. Por lo que abordar el tema de la contaminación de fármacos en los cuerpos de agua es crucial para proteger al ecosistema y la salud humana (Dror et al., 2020; Xi, 2024).

1.1.3 Óxido de zinc (ZnO)

En la búsqueda de materiales efectivos para la fotocatalisis, se han utilizado diversos semiconductores de óxidos metálicos como el TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , CuO , ZrO_2 y ZnO , gracias a sus propiedades ópticas, baja toxicidad, bajo costo y alta efectividad (Pandiyarajan et al., 2022). El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto químico inorgánico, que se encuentra en la naturaleza como el mineral cincita, con estructura cristalina tipo wurtzita. Este semiconductor (tipo n) pertenece al grupo II-VI, lo que significa que su conductividad se debe principalmente a la presencia de electrones como portadores de carga mayoritarios (Leitner et al., 2018). Este fotocatalizador posee un ancho de banda prohibido de 3.3 eV, es estable química y térmicamente, no es toxico y es de bajo costo.

El ZnO puede cristalizar en 3 formas distintas: hexagonal wurtzita, cúbica zinc blenda y cúbica sal de roca. En la Figura 5 se pueden observar las estructuras mencionadas. A temperatura y presión moderada, la estructura termodinámicamente más estable es la wurtzita, mientras que la fase zinc blenda solo es estable cuando se desarrolla en estructuras cúbicas. La fase sal de roca se puede obtener bajo condiciones de alta presión (Sharma et al., 2020).

La red cristalina del ZnO tipo wurtzita se puede describir como una estructura hexagonal compacta, en la cual cada ion de Zn^{2+} está coordinado con cuatro iones de O^{2-} en un arreglo tetraédrico y viceversa (Borysiewicz, 2019). Esta estructura presenta cuatro planos comunes que incluyen caras polares terminadas en Zn (0001) y O ($000\bar{1}$), caras no polares ($112\bar{0}$) y ($101\bar{0}$) que contienen el mismo número de átomos de Zn Y O. Las caras polares y la (1010) son las más estables (Sharma et al., 2020). Dicha fase cristalina pertenece al grupo espacial P63mc, con parámetros de red a y c igual a 3.2495 y 5.2062 Å, respectivamente.

Estructuras cristalinas ZnO

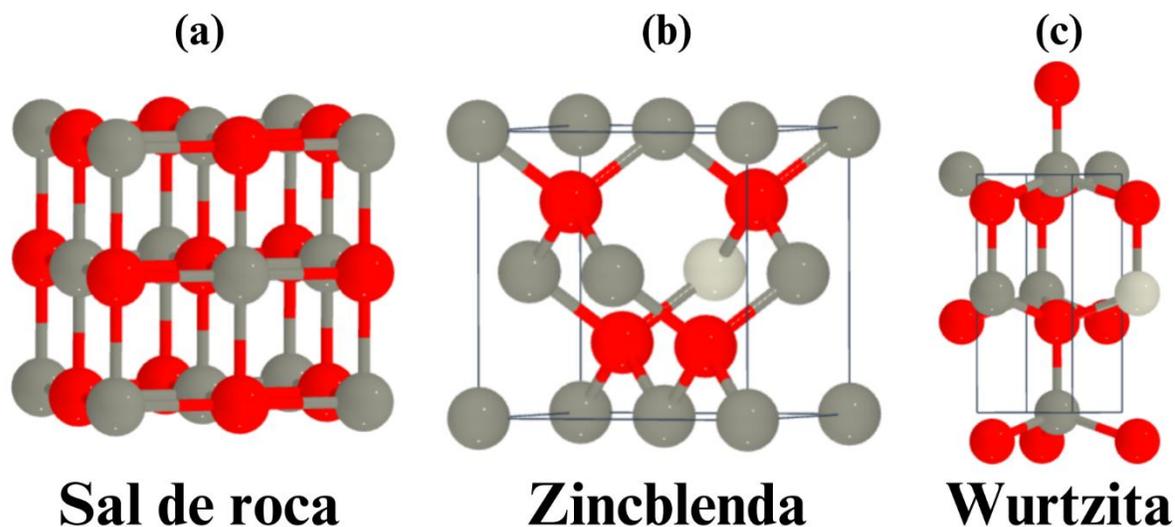


Figura 5. Estructuras cristalinas del ZnO (a) Sal de roca, (b) Zinc blenda y (c) Wurtzita. Imagen tomada y modificada de: (Minh Huong et al., 2024)

Por otro lado, una de las principales desventajas del ZnO es la alta tasa de recombinación de los portadores de carga (e^-/h^+) fotogenerados, con lo cual se disminuye las velocidades de reacción, afectando así la eficiencia del proceso fotocatalítico.

La necesidad de mejorar las propiedades fotocatalíticas del ZnO ha llevado a realizar y estudiar diversas modificaciones, tal como la creación de sistemas de heterouniones, la carga de cocatalizadores, la sensibilización y el dopaje de elementos metálicos y no metálicos. Dopar el ZnO permite controlar algunos aspectos de su estructura e inducir modificaciones en algunas de sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, incluido la modificación de la banda prohibida. Esta modificación, por un lado, permite aumentar el rango en el que el material absorbe luz para desencadenar la formación de los pares e^-/h^+ . Mientras que por otro lado, que es lo que se busca principalmente en este trabajo de investigación, es la generación de nuevos niveles de energía que actúen como trampa de electrones que permitan reducir la tasa de recombinación del par e^-/h^+ (Samadi et al., 2016; Selvaraj et al., 2024).

La energía de la banda prohibida y la separación del par e^-/h^+ dependen del tamaño, la morfología y la fase cristalina de los materiales. Esto implica que es fundamental controlar las condiciones de preparación para obtener materiales eficientes para la fotocatalisis. A través de los métodos de síntesis, es posible ajustar

estas condiciones para preparar materiales con una morfología, tamaño y fase cristalina deseados. (Ong et al., 2018).

El método por sol-gel es uno de los más utilizados en la síntesis de ZnO, es apreciado por su bajo costo, el uso de bajas temperaturas, su impacto ambiental reducido, su reproducibilidad y su simplicidad. De igual forma, este método permite un control preciso de los parámetros para la formación de nanopartículas y es particularmente adecuado para la síntesis y el dopaje de ZnO (Ruziwa et al., 2023).

1.1.4 Dopaje de materiales semiconductores

En materiales semiconductores, se conoce como dopaje a la adición de impurezas en la red cristalina del material semiconductor con el fin de modificar sus propiedades eléctricas y ópticas. A la impureza añadida se conoce como agente dopante (Tyagi, 1991). Dependiendo de la naturaleza de dicho agente, los dopajes se clasifican en dos tipos:

Dopaje tipo p: En un dopaje tipo p se tienen huecos positivos como los portadores mayoritarios. En este caso en un semiconductor de un solo elemento como el Si o Ge se agregan agentes dopantes del grupo III. Un átomo de impureza que contribuye a un hueco se llama átomo aceptador (Tyagi, 1991).

Dopaje tipo n: En un dopaje tipo n se tienen electrones como los portadores mayoritarios. En este caso en un semiconductor de un solo elemento como el Si o Ge se agregan agentes dopantes del grupo V. Estos tipos de impurezas se llaman defecto de impureza sustitutiva (Tyagi, 1991).

La incorporación de impurezas en forma de iones de metales nobles, metales de transición y TR, es una de las metodologías más efectivas para modificar las propiedades ópticas y estructurales de los materiales semiconductores.

Para el dopaje del ZnO tipo wurtzita se sustituyen los átomos de Zn de la estructura por los iones dopantes, lo que genera un nuevo nivel aceptor en la banda prohibida del ZnO, provocando una disminución del valor de la banda prohibida. El ion dopante también actúa como una trampa para los e^- fotogenerados, ayudando a retrasar el proceso de recombinación del par e^-/h^+ (Figura 6) (Minh Huong et al., 2024).

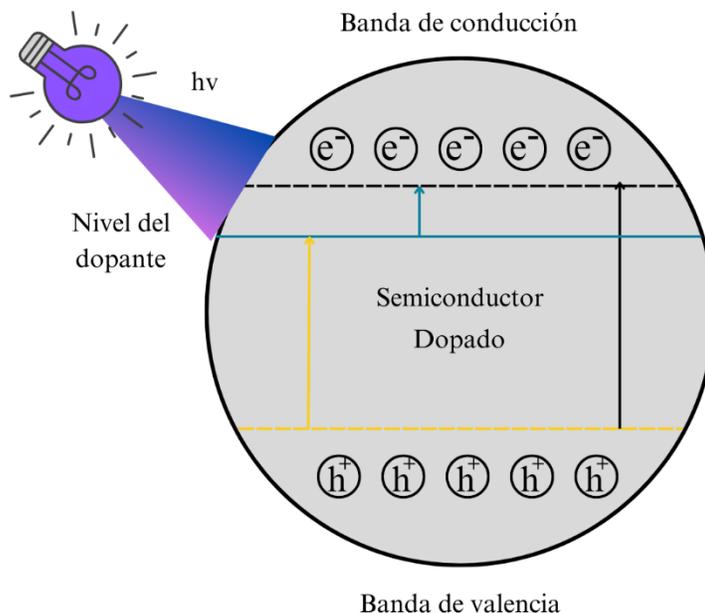


Figura 6. Nuevo nivel de energía debido al dopaje en la estructura de bandas del ZnO. Imagen tomada y modificada de: (Minh Huong et al., 2024).

1.1.4.1 Dopaje del ZnO con metales de transición

El dopaje de ZnO con metales de transición se ha utilizado como estrategia para la mejora de sus propiedades fotocatalíticas. En 2021, Bawazeer y colaboradores realizaron un estudio en el que doparon ZnO con Fe para mejorar las propiedades fotocatalíticas del ZnO en la degradación de verde de metilo bajo luz visible. En este estudio el ZnO fue dopado con diferentes porcentajes en peso de Fe: 1%, 2.5%, 5% y 7.5%. Observaron que, al aumentar el porcentaje de iones de Fe, el valor de la banda prohibida del ZnO disminuía. Esto se relacionó con el efecto del tamaño del cristal, que disminuía a medida que aumentaba la cantidad de dopaje, así como también se relacionó con el aumento en el área superficial de las nanopartículas, ya que una mayor área superficial aumentó el número de defectos estructurales (Bawazeer et al., 2021). Los resultados de degradación mostraron que la incorporación de Fe en la red del ZnO mejoraba la actividad fotocatalítica en la degradación de verde de metilo bajo luz visible. El aumento en el porcentaje de dopante aumentaba la actividad fotocatalítica, siendo la muestra preparada con el 7.5% de iones de Fe la más fotoactiva (Bawazeer et al., 2021).

En 2016 Achouri y colaboradores sintetizaron ZnO dopado con diferentes porcentajes en peso de Mn (1%,

3%, 5% y 7%) mediante el método solvotermal. Se observó que a medida que el porcentaje de dopante incrementaba, el valor de la banda prohibida disminuía por la presencia de un nuevo nivel de energía introducido en la banda por los iones de Mn. Los resultados de la actividad fotocatalítica en la degradación de Naranja II bajo luz visible mostraron que el fotocatalizador dopado con Mn al 3% exhibió una mayor actividad, mientras que los materiales dopados con mayor cantidad de Mn presentaron una menor actividad. Esto lo atribuyeron a que, cuando el porcentaje de iones dopantes sobrepasa el valor óptimo, los iones de Mn actúan como centros de recombinación de electrones y huecos, lo que provoca una disminución de su actividad fotocatalítica (Achouri et al., 2016).

En 2022 Qamar y colaboradores llevaron a cabo un estudio comparativo en el que doparon ZnO con diferentes metales de transición (Fe, Ni, Mn, Co, Cr) para evaluar su eficacia en la degradación de azul de metileno bajo luz visible.

Todas las muestras dopadas exhibieron una mejor actividad fotocatalítica bajo luz visible en comparación con las muestras de ZnO puro. Sin embargo, la muestra dopada con Mn mostró una mejor actividad con respecto a los otros metales (Qamar et al., 2022). Esta mejora en la actividad fotocatalítica se atribuyó a que cuando el material se irradia con luz, los electrones se desplazan a los nuevos niveles de energía generados por el dopante, que para el caso del Mn presenta transiciones d-d, donde los electrones quedan atrapados, lo que reduce la frecuencia de recombinación de los pares e^-/h^+ . Además, el Mn tiene orbitales d parcialmente llenos que refuerzan la estructura cristalina del ZnO. Se resaltó que con una cantidad apropiada de iones Mn, se logra reducir la frecuencia de recombinación, mejorando la actividad fotocatalítica (Qamar et al., 2022).

En 2021, Christy y colaboradores realizaron un estudio en el que degradaron diferentes colorantes orgánicos utilizando ZnO dopado con diferentes porcentajes en peso de Zr: 1%,2%,3%,4% y 5%. Las pruebas fotocatalíticas mostraron que la inserción de Zr en la red del ZnO mejoraron significativamente las propiedades fotocatalíticas del ZnO. Al aumentar la cantidad de Zr dentro de la red cristalina, se observó un aumento en la actividad en comparación con el ZnO puro, siendo la muestra dopada con 4% de Zr la que presentó la mejor actividad en la degradación de rojo 141, amarillo 105 y naranja 84 (Christy et al., 2021).

Estos estudios demuestran que la incorporación de metales de transición en la red del ZnO ayudan a mejorar las propiedades fotocatalíticas en la degradación de colorantes orgánicos. Además, subrayan la importancia de seleccionar la cantidad adecuada de dopante para evitar que las propiedades

fotocatalíticas se vean afectadas negativamente. Aunque los metales de transición se han empleado principalmente como dopantes en la degradación de colorantes orgánicos, también se han realizado estudios donde utilizan ZnO dopado con metales de transición en la degradación de fármacos.

En 2023 Al-Gariaa y colaboradores realizaron un estudio en el cual utilizaban ZnO dopado con Mn (0.25%, 0.5%, 0.75% y 1%) para la degradación del fármaco cefotaxima. Se reportó que, al aumentar la cantidad de dopante, el valor de la banda prohibida también aumentaba.

Este fenómeno se atribuyó al efecto Burstein-Moss, donde el nivel de fermi se desplaza hacia arriba debido a la presencia de estados ocupados en la banda de conducción. Los resultados de la actividad fotocatalítica mostraron que la incorporación de Mn mejoraba el porcentaje de degradación de cefotaxima en comparación del ZnO puro. La muestra dopada con el 0.75% de Mn mostró la mayor actividad, logrando remover el 99% del fármaco en 120 minutos bajo luz UV (Al-Gariaa et al., 2023).

En 2023 Rana y colaboradores realizaron un estudio comparativo en el que doparon ZnO con diferentes metales de transición (Ni, Fe, y Co) para la degradación de amoxicilina. Se encontró que el área superficial aumentaba con la incorporación de estos metales, lo cual se atribuyó a una reducción en la cristalinidad de la red del ZnO causado por la inhibición del crecimiento debido al dopaje con los diferentes metales (Rana et al., 2023).

Los resultados de degradación de amoxicilina bajo luz UV mostraron que todas las muestras dopadas exhibían una mejor actividad fotocatalítica en comparación con el ZnO puro. Se obtuvo que la eficiencia de fotodegradación fue del 80%, 67%, 66% y 58% para las muestras dopadas con Ni, Fe, Co y ZnO puro respectivamente. La muestra dopada con Ni presentó la mayor actividad, degradando un 80% de la amoxicilina. Esta comparación entre los distintos metales sugiere que cada uno utiliza una estrategia diferente para atrapar a los portadores de carga, lo cual se puede atribuir a los orbitales d de los metales de transición (Rana et al., 2023).

Los estudios mencionados anteriormente nos brindan una visión de cómo el dopaje con metales de transición mejora las propiedades fotocatalíticas del ZnO en la degradación de colorantes orgánicos, así como también en la eliminación de fármacos. Además, destacan la importancia de encontrar la cantidad óptima de dopaje para no afectar negativamente las propiedades fotocatalíticas de los materiales y hacerlos más eficientes.

1.1.4.2 Dopaje del ZnO con tierras raras

Además del dopaje con metales de transición, las tierras raras (TR) también se han estudiado para la modificación de las propiedades fotocatalíticas de semiconductores como el ZnO. El dopaje con TR ha sido de interés debido a las transiciones electrónicas f-f de los orbitales 4f (Pandiyarajan et al., 2022).

En 2023 Chanu y colaboradores realizaron un estudio en el que doparon ZnO con diferentes porcentajes de Gd^{3+} (3%, 6%, 9% y 12%) para la degradación de verde malaquita. Los resultados de las pruebas fotocatalíticas mostraron que los fotocatalizadores dopados con Gd^{3+} aumentaban la actividad en comparación con el ZnO puro. Las tasas de degradación obtenidas fueron del 77%, 96%, 71%, 60% y 57% utilizando las muestras dopadas al 3%, 6%, 9%, 12% y ZnO puro respectivamente. La muestra del 6% mostró la mejor actividad fotocatalítica (Chanu et al., 2023). Se observó que, al aumentar el porcentaje de iones dopantes, también aumentaba la actividad fotocatalítica hasta alcanzar un punto óptimo. Sin embargo, la eficiencia disminuyó cuando la cantidad de dopaje sobre pasaba la cantidad óptima, como en el caso de las muestras dopadas al 9 y 12%. Este fenómeno lo atribuyen a que, cuando se incrementa la concentración de dopante, los centros que actúan como trampas de electrones y huecos se encuentran más cerca unos de otros, lo que podría permitir que los portadores de carga atrapados se recombinen mediante la tunelización cuántica, disminuyendo así el proceso de generación de radicales necesarios para la degradación (Chanu et al., 2023).

Así mismo, estudios han demostrado que la estabilidad de los fotocatalizadores es importante para aplicaciones a largo plazo. Por ejemplo, en 2024 Selvaraj y colaboradores realizaron un estudio donde doparon ZnO con diferentes porcentajes de La^{3+} (1%, 3% y 5%) para la eliminación de azul de metileno. Se observó que, a medida que se aumentaba la concentración de La^{3+} , el valor de la banda prohibida del ZnO disminuía, lo que indicaba que las muestras podían absorber luz UV y visible. Las muestras fueron analizadas por espectroscopia de fotoluminiscencia y se observó que, a medida que la concentración aumentaba, la intensidad disminuía. Estos resultados están relacionados con una menor tasa de recombinación del par e^-/h^+ , por lo que la incorporación de iones de La^{3+} puede mejorar la actividad fotocatalítica del ZnO (Selvaraj et al., 2024). Para probar la estabilidad de los materiales, se realizaron varios ciclos de la muestra dopada con 5% de La^{3+} . El material mostró buena estabilidad durante 5 ciclos, bajo las mismas condiciones de reacción. Se confirmó por difracción de rayos X que, después del quinto ciclo, la muestra no sufría cambios de fase, lo que indicaba la buena estabilidad del fotocatalizador (Selvaraj et al., 2024).

Para intentar explicar cómo los iones dopantes logran crear nuevos niveles de energía dentro de la banda prohibida en la red cristalina de ZnO en 2024, Choudhary y colaboradores realizaron un estudio en el cual doparon ZnO con Er^{3+} para la degradación de azul de metileno. Los resultados demostraron que la incorporación de iones de Er^{3+} mejoraba significativamente las propiedades fotocatalíticas en comparación con el ZnO puro. Esta mejora se debe a la creación de niveles de energía que actúan como trampas de electrones, lo que reduce la recombinación del par e^-/h^+ (Choudhary & Mohapatra, 2024). Para entender mejor el mecanismo de como los iones de Er^{3+} actúan Choudhary y colaboradores propusieron el siguiente mecanismo:



Donde al hacer incidir la luz se genera una separación de las cargas debido a que los nuevos niveles de energía actúan como trampa de electrones en la banda de conducción, esto hace que el ion dopante pase de Er^{3+} a Er^{2+} (Ecuación 11). Los iones de Er^{2+} se transforman en Er^{3+} al reaccionar con la molécula de O_2 , lo que da como resultado la generación del radical $O_2^{\cdot-}$ (Ecuación 12). Los huecos reaccionan con el agua y generan los radicales OH^{\cdot} (Ecuación 13). Este mecanismo nos muestra como la incorporación de Er^{3+} puede reducir la recombinación del par e^-/h^+ y promover la generación de radicales (Choudhary & Mohapatra, 2024).

1.1.4.3 Dopaje con Nd

Otro de los iones de TR que se han estudiado como dopantes de ZnO es el Nd. En 2018 Alam y colaboradores realizaron un estudio comparativo en el cual doparon el ZnO con diferentes elementos de TR (La, Sm, Dy y Nd) para la degradación de azul de metileno. Todas las muestras se doparon con 1% de los iones de La, Sm, Dy y Nd (Alam et al., 2018). Los resultados de fotoluminiscencia de todas las muestras dopadas presentaron una menor intensidad en comparación del ZnO puro. Esto indicaba que la incorporación de TR ayudaba a minimizar la recombinación del par e^-/h^+ , lo que se traduce en una mejor actividad fotocatalítica. El material dopado con Nd mostró la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno (Alam et al., 2018).

En 2014 Zhao y colaboradores realizaron un estudio donde doparon ZnO con diferentes porcentajes de Nd (1%, 3% y 5%) por el método hidrotermal para la degradación de naranja de metilo. El material dopado con 3% de Nd mostró la mejor actividad en la degradación de naranja de metilo (Zhao et al., 2014).

Otro estudio realizado por Pandiyaran y colaboradores comparó la eficiencia de diferentes iones de TR (Pr^{3+} , Er^{3+} y Nd^{3+}) utilizados para dopar ZnO. El ZnO puro mostró una eficiencia del 78%, mientras que el ZnO dopado con Pr^{3+} , Nd^{3+} y Er^{3+} alcanzó eficiencias del 86%, 94% y 96% respectivamente. La mejora de las propiedades fotocatalíticas en todos los materiales de ZnO dopados con TR se atribuye a la presencia de los orbitales 4f característicos de este grupo de elementos, que ayudan a retardar la recombinación de los pares e^-/h^- , permitiendo una mayor generación de radicales reactivos necesarios para la degradación de contaminantes (Pandiyarajan et al., 2022).

Además de mejorar la degradación de colorantes orgánicos, el dopaje con Nd también se ha estudiado para la degradación de productos farmacéuticos. En 2023 Pascariu y colaboradores realizaron un estudio en el que doparon el ZnO con Nd (0.05%, 0.1%, 0.5% y 1%) para evaluar su eficiencia en la degradación de azul de metileno y del fármaco ciprofloxacina. En las pruebas de degradación de la ciprofloxacina, el material dopado con el 1% de Nd logró una degradación del 99% en un tiempo de irradiación de 120 minutos. Estos resultados destacan la efectividad del dopaje con Nd al mejorar las propiedades del ZnO, no solo para la degradación de colorantes orgánicos, sino también para la eliminación de productos farmacéuticos (Pascariu et al., 2023).

Por todo lo descrito anteriormente, proponemos un trabajo de investigación donde se sintetice el ZnO dopado con Nd, se estudien sus propiedades fisicoquímicas y se evalúa su capacidad en la degradación del fármaco enrofloxacin.

1.2 Justificación

Los estudios previos han demostrado que la modificación del ZnO mediante el dopaje con metales de transición y tierras raras mejora significativamente las propiedades fotocatalíticas del ZnO en la degradación de contaminantes orgánicos. En particular, se ha observado que el ZnO dopado con Nd optimiza estas propiedades, favoreciendo la degradación de colorantes orgánicos y fármacos. Sin embargo, no se han encontrado en la literatura trabajos que analicen el efecto del dopaje del ZnO con Nd en la degradación del fármaco enrofloxacin, lo que representa una oportunidad para desarrollar

fotocatalizadores eficientes para la degradación de enrofloxacin, utilizando un método de síntesis sencillo y rentable.

1.3 Hipótesis

La adición de Nd al semiconductor ZnO mejorará la actividad fotocatalítica del óxido de zinc puro en la degradación del fármaco enrofloxacin.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Sintetizar ZnO dopado con Nd por el método sol-gel y evaluar su foto actividad en la degradación del enrofloxacin

1.4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar ZnO por el método de sol-gel
2. Sintetizar ZnO dopado con Nd por el método sol-gel, con diferentes porcentajes de dopado (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5 %)
3. Caracterizar las muestras por DRX, MEB, PL, UV-Vis, para estudiar sus propiedades morfológicas, ópticas, estructurales y texturales
4. Evaluar las propiedades fotocatalíticas de los materiales obtenidos en la degradación del fármaco enrofloxacin

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis de ZnO dopado con Nd

La síntesis de ZnO se llevó a cabo por el método de sol-gel. En la Figura 7 se observa un esquema representativo del proceso de síntesis donde, se disolvieron 7.31 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 60 mL de agua desionizada y se dejaron en agitación durante 5 min. Posteriormente, se añadió 1.29 g de ácido tartárico diluido en 10 mL de agua desionizada, y se dejó en agitación durante 1 h. Transcurrido este tiempo, la solución se calentó a 80 °C durante 2 h para después aumentar la temperatura a 100 °C hasta obtener un xerogel. Las muestras se lavaron por centrifugación varias veces con metanol, para quitar cualquier residuo de la síntesis. Finalmente, se realizó una calcinación a 500 °C durante 2 h con una rampa de temperatura de 2 °C/min.

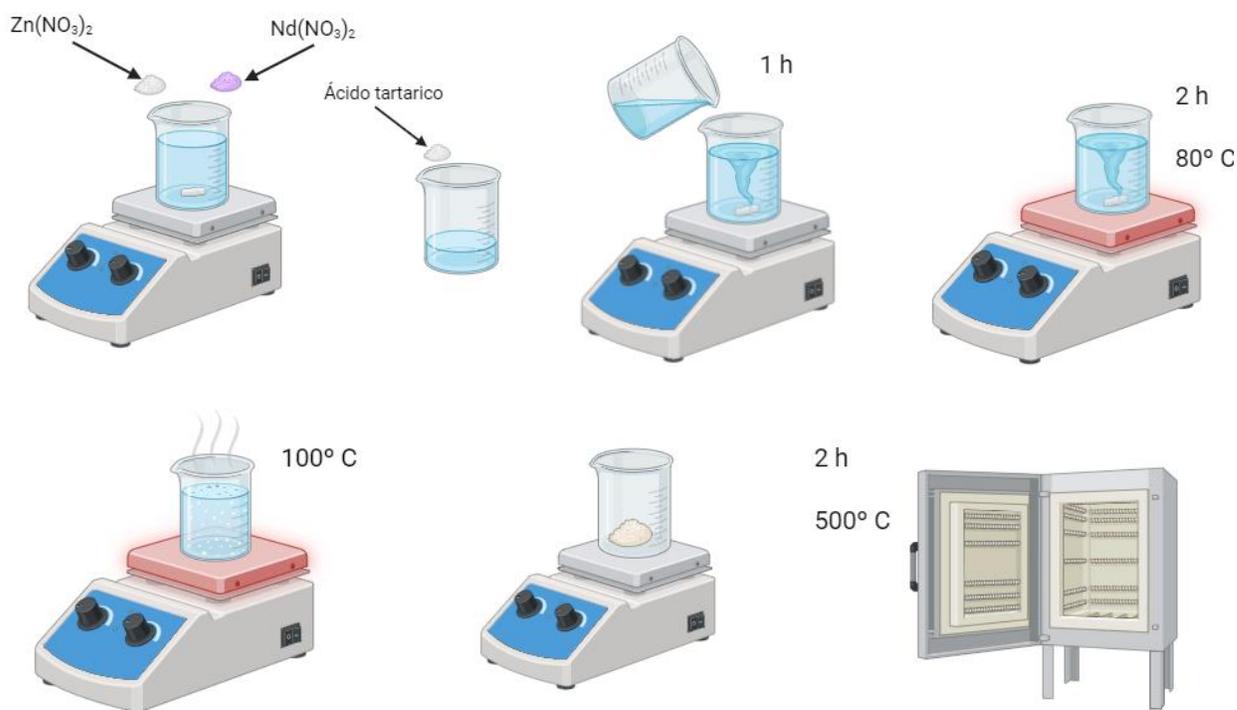


Figura 7. Esquema representativo del método de síntesis por sol-gel.

De manera similar, se realizó la síntesis de ZnO dopado con Nd ($\text{ZnO}:\text{Nd}$). Para ello, se disolvieron en agua desionizada las cantidades estequiométricas de los precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener una serie de ZnO dopado con concentraciones de 0.5, 1, 1.5, 3 y 5 % mol de Nd. En la Tabla 1 se

encuentra la nomenclatura utilizada para identificar los catalizadores sintetizados en función de la cantidad de neodimio utilizado.

Tabla 1. Nomenclatura de los materiales sintetizados.

% de Nd	Nomenclatura
0	ZnO
0.5	ZnO:Nd0.5%
1	ZnO:Nd1%
1.5	ZnO:Nd1.5%
3	ZnO:Nd3%
5	ZnO:Nd5%

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro Aeries de la marca Panalytical para identificar la fase cristalina de los fotocatalizadores dopados y sin dopar. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54 Å), haciendo un análisis en un rango de 5 ° a 90 ° en 2θ con un tamaño de paso de 0.02°. Se calculó el tamaño del cristal para todas las muestras utilizando la ecuación de Scherrer.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (14)$$

Donde:

- β es el ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima
- k es un factor de forma adimensional
- λ es la longitud de onda de los rayos X
- θ es el ángulo de Bragg

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido

Para observar la morfología de los materiales se utilizó la microscopia electrónica de barrido (MEB), donde se obtuvieron imágenes con distintos aumentos en un equipo JEOL JIB-4500 con adquisición de espectros de dispersión de energía (EDS) para la composición elemental de los materiales.

2.2.3 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Para estudiar el efecto del dopante en las propiedades ópticas de los fotocatalizadores de ZnO, se llevó a cabo la caracterización por medio de espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa. Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR en un rango de 200 a 800 nm. Con los espectros obtenidos fue posible calcular la energía de la banda prohibida de los materiales, utilizando la corrección de Kubelka-Munk y el gráfico de Tauc. Se tiene que el coeficiente de absorción y la energía están relacionados por la ecuación de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (15)$$

Teniendo en cuenta que la absorción es proporcional a la función de Kubelka-Munk se tiene:

$$[F(R_\infty)h\nu]^n = A(h\nu - E_g) \quad (16)$$

Donde:

- $F(R_\infty)$ es el coeficiente de absorción
- ν es la frecuencia de la Luz
- h es la constante de plank
- A una constante de proporcionalidad
- n un factor de transición. Puede ser tomado como $\frac{1}{2}$ o 2 dependiendo si es una transición directa o indirecta respectivamente
- E_g es la energía de la banda prohibida

2.2.4 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Se realizaron espectros de fotoluminiscencia (PL) para determinar las transiciones electrónicas de los materiales y poder determinar la relación que existe entre la intensidad del espectro de PL y el proceso de recombinación de los pares e^-/h^+ . Los espectros se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS50B, con una longitud de onda de excitación de 365 nm para todas las muestras en un rango de barrido de 380 a 650 nm.

2.2.5 Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los materiales dopados y sin dopar se determinaron por medio de la adsorción y desorción de nitrógeno. Se utilizó el equipo TRISTAR II de micromeritics para realizar las isotermas. Todas las muestras se desgasificaron a 300° C durante 4 horas al vacío. El área superficial se midió con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que el diámetro promedio de los poros se midió con el método Barret-Joyner-Halenda (BJH), donde se utilizó la isoterma de desorción de nitrógeno. El volumen de los poros se obtuvo de acuerdo con la cantidad adsorbida de nitrógeno a una presión relativa $P/P_0 = 0.99$.

2.2.6 Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales preparados fue evaluada en la reacción de degradación de enrofloxacin. Los experimentos se realizaron en un reactor cilíndrico vertical con espacio anular de reacción, con un volumen de 0.24 L. Se utilizó una lámpara UV-A Tecnolite F8 de 8W como fuente de luz UV. Los experimentos se llevaron a cabo añadiendo 120 mg de fotocatalizador en una solución de 120 mL de enrofloxacin a 20 mg/L. Esto bajo agitación continua y a pH natural, manteniendo el sistema a temperatura ambiente. Todos los experimentos se dejaron en oscuridad durante 30 minutos para lograr un equilibrio de adsorción-desorción. Pasados los 30 minutos de oscuridad, se encendió la luz y se tomaron alícuotas de 2 mL en intervalos de 5 minutos durante 60 minutos de reacción. Las alícuotas se centrifugaron para separar el fotocatalizador de la solución y posteriormente la solución se filtró con un filtro de membrana de nylon de 0.2 μm .

Para monitorear la degradación de la enrofloxacin se utilizó un sistema de cromatografía líquida de alta presión (HPLC, Agilent Technologies, 1260 infinity). El HPLC estaba equipado con una columna EVO C18 (150 x 4.6 mm Kinetex 5 μ m) y un detector de arreglo de diodos. Como fase móvil se utilizó acetonitrilo y agua, ajustando el pH a 3 con ácido fosfórico en una relación (48:52 v/v) y un flujo de 0.8 mL/min. Todos los datos se obtuvieron a una longitud de onda de 290 nm a temperatura ambiente con un volumen de inyección de 10 μ L. Para monitorear el proceso de degradación de la enrofloxacin, se siguió la evolución del pico observado a un tiempo de retención de 1.44 min.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis ZnO dopado con Nd

3.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 8 se muestran los patrones de difracción de rayos X de la muestra de ZnO puro y las de las muestras de la serie ZnO:Ndx ($x = 0.5, 1, 1.5, 3$ y 5 % mol de Nd). De manera general, se puede observar que todos los perfiles de difracción presentan picos en las posiciones 31.76° , 34.41° , 36.25° , 47.53° , 56.59° , 62.85° , 66.37° , 67.94° , 69.08° , 72.56° y 76.95° , los cuales, de acuerdo con la carta cristalografía JCPDS 01-079-2205, corresponden a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) característicos de la estructura Wurtzita hexagonal del ZnO. Además es importante mencionar que no se identificaron picos adicionales correspondientes a fases secundarias del Nd, lo que indica que la incorporación de los iones de Nd en la red del ZnO fue exitosa (Lal et al., 2023 & Selvaraj et al., 2024).

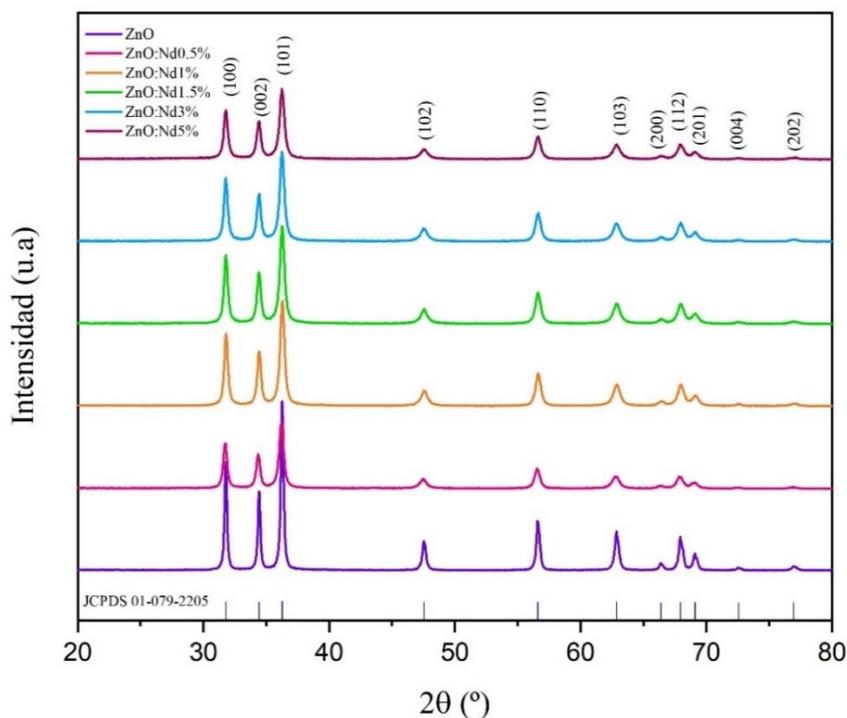


Figura 8. Patrones de difracción de rayos X de ZnO y ZnO:Nd (0.5, 1, 1.5, 3 y 5%)

Por otro lado, como se puede apreciar en la Figura 9, la incorporación de los iones de Nd en la red del ZnO provoca un desplazamiento de la posición de los picos de difracción (002) y (101) hacia ángulos menores de 2θ . Este desplazamiento puede ser causado por la sustitución de los iones de Zn por iones de Nd, ya que el radio iónico del Nd (1 Å) es mayor que el radio iónico del Zn (0.74 Å) (Lal et al., 2023). También se observa que la intensidad de los picos va disminuyendo conforme la concentración de Nd aumenta. Este fenómeno se puede atribuir a varios factores, incluyendo que la incorporación de los iones de Nd provoca defectos en la red debido a la diferencia de radios iónicos entre Nd y Zn. Estos defectos pueden afectar la cristalinidad y reducir la intensidad de los picos de difracción (Lal et al., 2023 & Selvaraj et al., 2024).

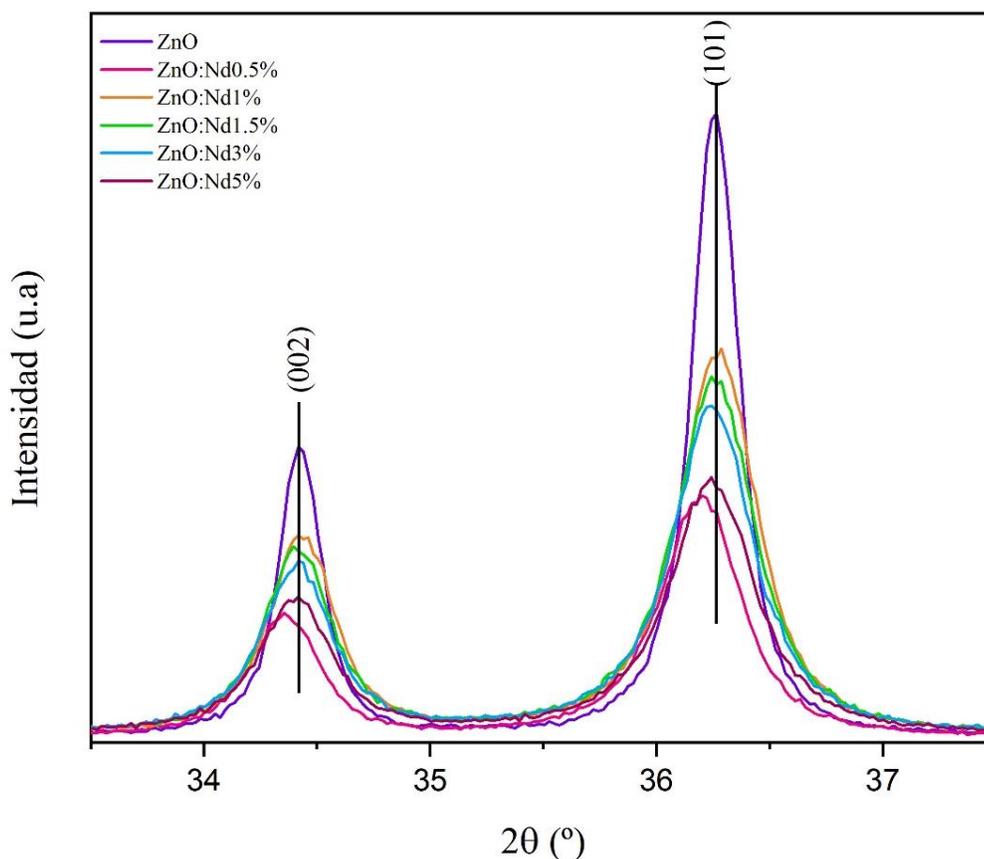


Figura 9. Desplazamiento y disminución de la intensidad en los picos principales (002) y (101).

A partir de los datos obtenidos por difracción de rayos X se calculó el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 14). En la Tabla 2 se puede observar el tamaño promedio del cristal de cada una de las muestras de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%). Se observa que disminuye el tamaño del cristal a medida que aumenta la concentración de los iones de Nd que se incorporan en la red cristalina del ZnO, pasando de 34.8 nm (ZnO) a 20.6 nm (ZnO:Nd5%). Esta disminución se puede deber al estrés inducido a la red del ZnO por el proceso de dopaje (Jara et al., 2024). Lo cual podría incidir en las

propiedades texturales de los materiales. Es importante resaltar que a medida que disminuye el tamaño del cristal, aumenta el área superficial activa, lo cual podría ser benéfico para las propiedades fotocatalíticas (Selvaraj et al., 2024).

Tabla 2. Tamaño del cristal de las muestras de ZnO y ZnO:Nd (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%).

Concentración de Nd	Tamaño del cristal (nm)
0%	34.8
0.5%	21.6
1%	22.5
1.5%	21.8
3%	21.5
5%	20.6

Estos resultados obtenidos por difracción de rayos X, además de determinar la presencia de la fase cristalina wurtzita del ZnO en todos los materiales, permiten confirmar la modificación estructural del ZnO con el Nd por el método de síntesis sol-gel.

3.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 10 (a-c) se observan las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) y los espectros de dispersión de energía (EDS) de las muestras ZnO:Nd1%, ZnO:Nd1.5% y ZnO:Nd3%. Se puede apreciar en las micrografías que todas las muestras que contienen Nd presentan una morfología irregular, así como una aglomeración de las partículas, la cual se debe al método de síntesis empleado (Alhashem, 2024). La composición elemental se analizó mediante espectroscopia de dispersión de energía como se puede observar en la Figura 10 (a-c). Este análisis permite confirmar la presencia de zinc (Zn), oxígeno (O) y neodimio (Nd) en todas las muestras, además, no se encontraron otros elementos descartando adicionalmente alguna contaminación de los materiales sintetizados. En la Tabla 3 se muestra el porcentaje atómico de las muestras ZnO:Nd1%, ZnO:Nd1.5% y ZnO:Nd3%. Los resultados confirman que el Nd presente en las muestras de ZnO:Nd1%, ZnO:Nd1.5% y ZnO:Nd3% representan el 0.94, 1.45 y 2.63 % peso atómico, respectivamente, cantidades similares a las utilizadas (teóricamente) durante la síntesis

de estos materiales lo que demuestra la incorporación de los iones de Nd a la red cristalina del ZnO (Alam et al., 2019).

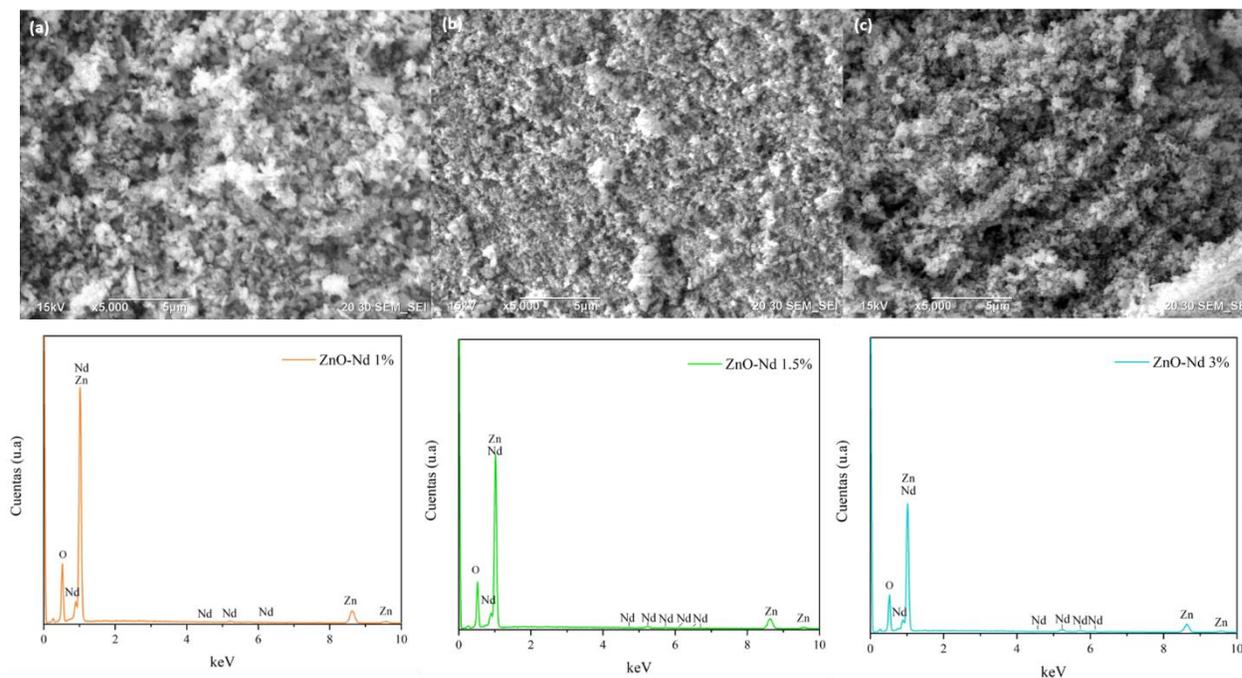


Figura 10. Micrografías de las muestras (a) ZnO:Nd1%, (b) ZnO:Nd1.5% y (c) ZnO:Nd3%

Tabla 3. Porcentaje atómico obtenido por EDS de las muestras ZnO:Nd1%, ZnO:Nd1.5% y ZnO:Nd3%

%Atómico			
Elemento	Zn	O	Nd
ZnO:Nd 1%	48.83	50.23	0.94
ZnO:Nd 1.5%	48.18	50.36	1.45
ZnO:Nd 3%	46.72	50.66	2.63

3.1.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Para estudiar las propiedades ópticas de los materiales, estos fueron caracterizados por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS). Los espectros de DRS de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%) corregidos por Kubelka-Munk se muestran en la Figura 11. De manera general se observa que los espectros obtenidos de cada uno de los materiales, además de presentar la forma característica del óxido de zinc

(Naik et al., 2020) (lo cual es debido a la mayor presencia de esta fase en los materiales) exhibieron una banda a los 365 nm asociada a la transición excitónica $1Sh \rightarrow 1Se$ del ZnO. No obstante, también se pueden apreciar diferencias significativas entre el espectro del ZnO puro y los espectros de los materiales modificados con Nd, ya que en estos últimos (los dopados con Nd) se observa un ligero desplazamiento del borde de absorción hacia el rojo. Este desplazamiento puede deberse a la incorporación de los iones de Nd en la red del ZnO. Además, también se encontraron diferentes bandas en la región visible en 528 nm, 590 nm y 748 nm, como se muestra en el recuadro de la Figura 11, y que están asociadas a las transiciones f-f del Nd^{3+} del estado fundamental $^4I_{9/2}$ a estados excitados: $^4G_{7/2}$, $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ y $^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$, respectivamente (Pandiyarajan et al., 2022). Estas bandas comienzan a aparecer y se intensifican conforme la concentración de Nd aumenta.

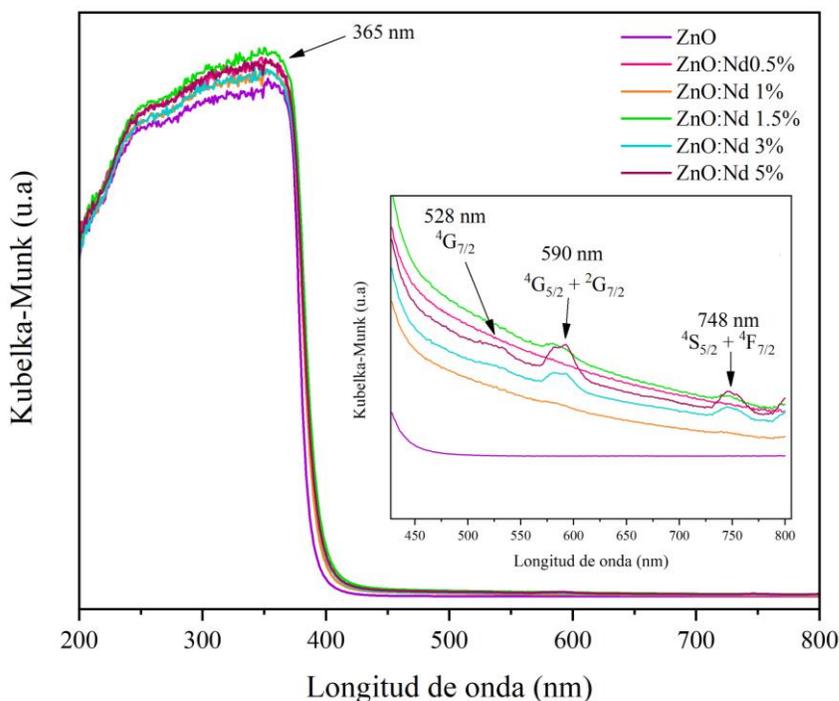


Figura 11 Espectros DRS de ZnO y ZnO:Nd (0.5, 1, 1.5, 3 y 5%)

Para poder evaluar de manera adecuada el desplazamiento del borde de absorción hacia el rojo por la incorporación de Nd, se calculó el valor de energía de la banda prohibida utilizando la ecuación de Tauc (Figura 12). Para las muestras de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%) se obtuvieron valores de energía de 3.25 eV, 3.21 eV, 3.22 eV, 3.20 eV, 3.21 eV y 3.21 eV respectivamente. Se observó que el valor del ZnO puro era menor comparado con lo reportado en la literatura (3.3eV), lo cual se puede atribuir a posibles defectos por vacancias de oxígeno o zinc. De igual forma se puede apreciar que hay un ligero cambio en el valor de la energía de la banda prohibida cuando se incorpora el Nd, lo cual puede atribuirse a la creación

de nuevos niveles de energía en las bandas del ZnO por la presencia del Nd (Pandiyarajan et al., 2022). Esto corrobora lo observado por DRX respecto al dopaje de la red cristalina del ZnO y reafirma la presencia del Nd, vista previamente por MEB.

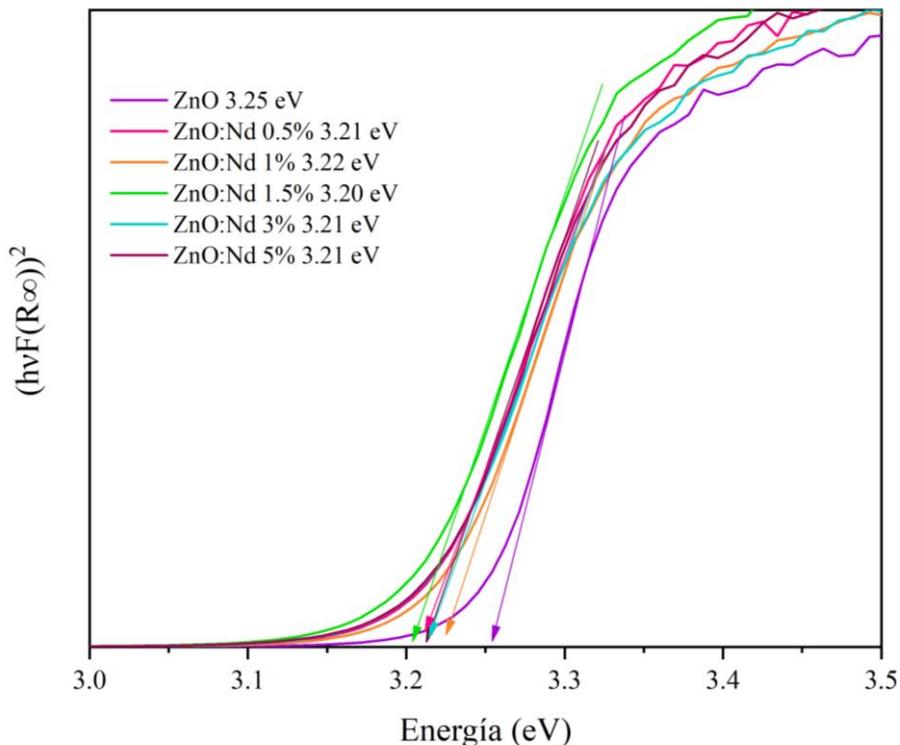


Figura 12. Cálculo de los valores de energía de la banda prohibida por el método de Tauc Plot.

3.1.4 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) de los materiales sintetizados por el método sol-gel (ZnO puro y ZnO:Ndx). Se observa que todos los espectros presentan dos bandas principales, la primera centrada en la región ultravioleta y la segunda en la región del visible. En la primera señal, el espectro asociado al ZnO está centrado en ~ 414 nm, mientras que los espectros asociados al ZnO:Nd, todos están centrados en ~ 418 nm. Esta banda de la región ultravioleta está asociada a la emisión del borde de la banda, la cual se produce por la recombinación del par e^-/h^+ (Karmakar et al., 2024).

Por otro lado, para la banda que se encuentra en la región visible también es posible observar un corrimiento. El espectro asociado al ZnO está centrado en ~ 526 nm, mientras que, los espectros asociados al ZnO:Nd están centrados en ~ 496 nm, esta banda es conocida como emisión de nivel profundo y está

asociada principalmente a los defectos de la red del ZnO, como las vacancias de Oxígeno, vacancias de Zn y sitios intersticiales de Zn (Ferreiro et al., 2023).

La principal diferencia entre los espectros es el valor asociado a su intensidad, mismo que está relacionado con la recombinación del par e^-/h^+ , es decir que, mientras mayor sea la intensidad, mayor es la tasa de recombinación del par e^-/h^+ , y mientras menor sea la intensidad menor es la tasa recombinación (Portillo-Cortez et al., 2024).

En este caso, la muestra con mayor intensidad es la del ZnO puro, mientras que todas las muestras dopadas con Nd presentan una menor intensidad. La muestra ZnO: Nd 3% es la que presenta la menor intensidad de todas las muestras, lo que indica una menor tasa de recombinación del par e^-/h^+ . En este caso una menor intensidad sugiere una mejora en la actividad fotocatalítica de los materiales, ya que al evitar recombinaciones del par e^-/h^+ se pueden generar más radicales que ayuden a degradar a los contaminantes. A partir de la caracterización por PL, se puede comenzar a inferir que la incorporación del Nd en la red del ZnO sugiere una mejora en las propiedades fotocatalíticas del ZnO.

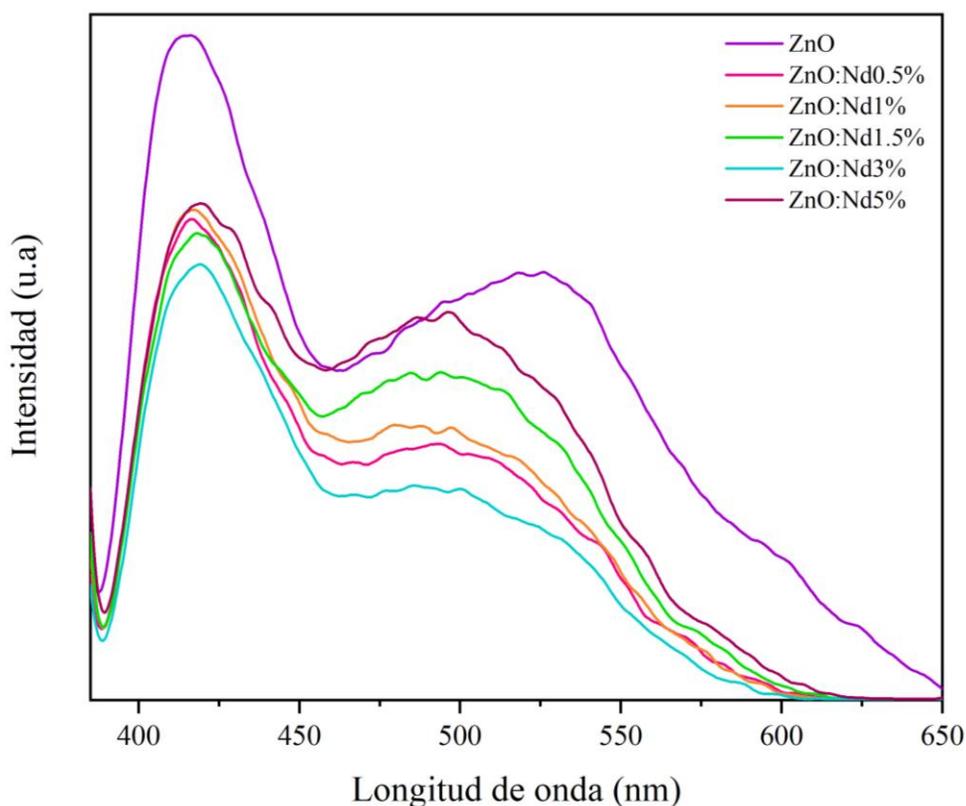


Figura 13. Espectros de fotoluminiscencia de ZnO y ZnO:Nd (0.5, 1, 1.5, 3 y 5 % mol).

3.1.5 Propiedades texturales

El valor del área superficial es un factor importante que puede contribuir en la eficiencia de la actividad fotocatalítica, ya que promueve una mayor cantidad de sitios activos. Las propiedades texturales de los materiales, obtenidas por fisisorción de N_2 , como el área superficial, el tamaño del poro y el volumen del poro se muestran en la Tabla 4. Se observa que el área superficial determinada para el ZnO fue de $7.3 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que concuerda con lo reportado en la literatura (Moezzi et al., 2012). Además, se puede apreciar un incremento en el área superficial de los materiales cuando la concentración de iones de Nd aumenta. La muestra que presentó una mayor área superficial fue la ZnO:Nd5% ($17.0 \text{ m}^2/\text{g}$). Estos resultados se pueden relacionar con el tamaño de cristal calculado a partir de los datos de difracción de rayos X, donde se observó una disminución del tamaño del cristal conforme la concentración de Nd aumentaba, por lo que un menor tamaño de cristal aumenta el valor del área superficial de los materiales. También se observó que todas las muestras presentaron mesoporos y se obtuvo que el tamaño del poro para el ZnO puro fue de 12.6 nm , mientras que para el dopado con el 5% fue de 8.8 nm . Se encontró que a medida que se incrementaba la concentración de Nd el tamaño de los poros iba disminuyendo.

Tabla 4. Propiedades texturales de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%).

Concentración de Nd (%)	Área superficial m^2/g	Tamaño del poro (nm)	Volumen del poro (cm^3/g)
0	7.3	12.6	0.050
0.5	11.3	11.8	0.009
1	12.9	10.2	0.007
1.5	14.5	9.8	0.010
3	15.7	9.3	0.009
5	17.0	8.8	0.020

El aumento del área superficial está asociado con la creación de nuevos sitios activos en el ZnO. Esto puede mejorar las propiedades fotocatalíticas debido a que una mayor área se atribuye a una mayor adsorción de las moléculas contaminantes. Por otro lado, la disminución del tamaño del poro puede ser atribuida a los defectos de la red al incorporar Nd en el ZnO. Estas modificaciones en las propiedades texturales de los materiales pueden inducir a una mejora en la eficiencia fotocatalítica en la degradación de

contaminantes orgánicos. Con estos datos se demuestra que la incorporación de iones dopantes de Nd en la red del ZnO es una estrategia efectiva para el desarrollo de fotocatalizadores más eficientes.

3.1.6 Actividad fotocatalítica y velocidad de reacción

La actividad fotocatalítica del ZnO y de los ZnO:Ndx se evaluó en la degradación del fármaco enrofloxacina, como se muestra en la Figura 14. Antes de encender la luz, las muestras permanecieron en oscuridad durante 30 minutos para evaluar la adsorción de la enrofloxacina por los fotocatalizadores. Como se puede observar en la zona sin luz, todos los materiales presentaron una adsorción significativa de la enrofloxacina en diferentes niveles, la cual puede atribuirse a la naturaleza de la interacción que tiene el fármaco con los fotocatalizadores.

Sin embargo, esta interacción va disminuyendo conforme se incrementa la cantidad de Nd incorporado al ZnO. Pasando de 83 % de adsorción con el material puro (ZnO) a 47 % de adsorción con el material que más Nd contiene (ZnO:Nd5%).

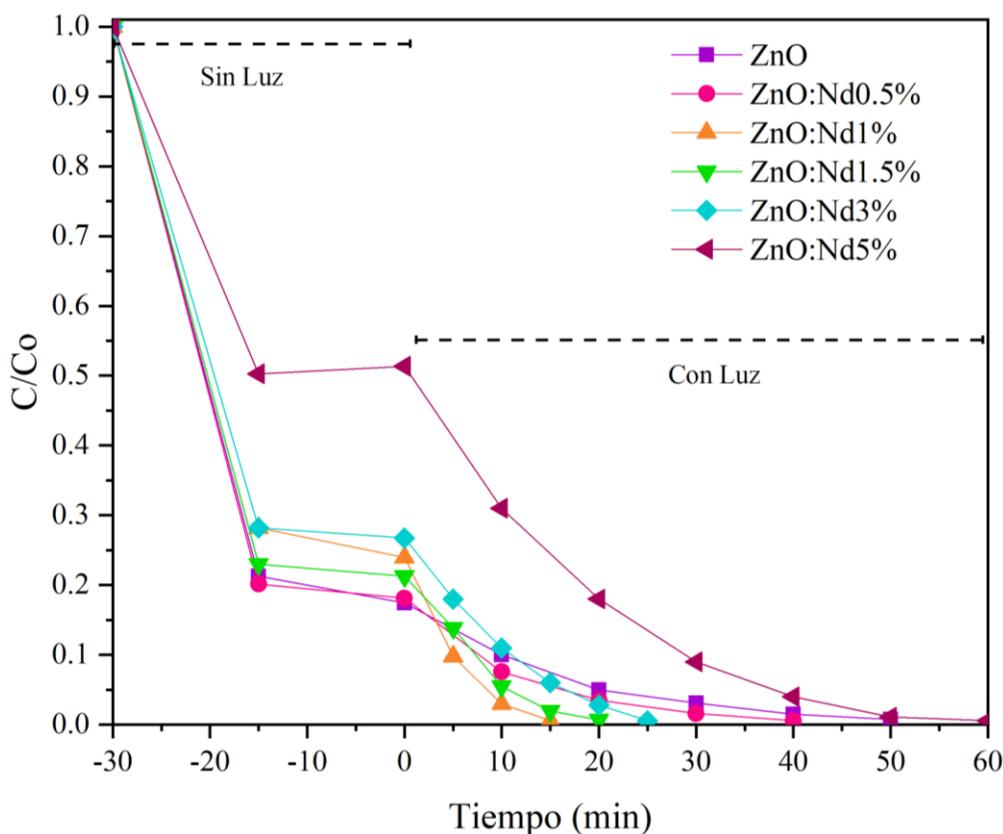


Figura 14. Actividad fotocatalítica de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%) en la degradación de Enrofloxacina.

En el caso de los resultados de actividad fotocatalítica (zona con luz), se puede observar que el fotocatalizador de ZnO puro y los fotocatalizadores modificados con Nd (ZnO:Ndx) lograron remover (adsorción y fotoactividad) en el orden del 100 % la enrofloxacin bajo irradiación con luz UV. Asimismo, se aprecia que, a excepción del catalizador ZnO:Nd5% (60 min), todos los fotocatalizadores dopados con Nd remueven el enrofloxacin en menor tiempo que el ZnO puro (50 min). El catalizador que contiene 0.5 % de Nd lo hace en 40 min, el que contiene 1 % de Nd lo hace en 15 min, el que contiene 1.5 % de Nd lo hace en 20 min y el que contiene 3 % de Nd lo hace en 25 min. Obteniendo el mejor resultado de remoción del fármaco con el fotocatalizador ZnO:Nd1%.

Para poder determinar la actividad fotocatalítica (real) que presentaron cada uno de los materiales, se determinó la constante cinética (k) de cada reacción, considerándola de pseudo primer orden (Ecuación 17):

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (17)$$

Donde C es la concentración inicial de enrofloxacin, C_0 es la concentración de enrofloxacin en un tiempo t y k es la constante de velocidad de reacción (min^{-1}) (Rungsawang et al., 2024).

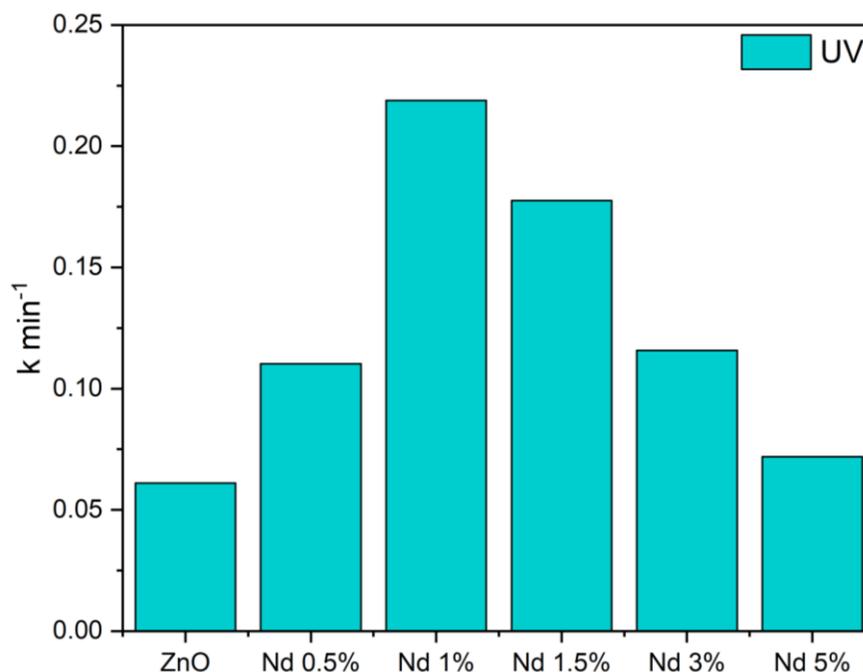


Figura 15. Constante cinética k de ZnO y ZnO:Nd (0.5%, 1%, 1.5%, 3% y 5%).

En la figura 15 se puede observar los valores obtenidos de la constante cinética k para cada uno de los fotocatalizadores. Los valores obtenidos fueron 0.061 min^{-1} , 0.11 min^{-1} , 0.21 min^{-1} , 0.17 min^{-1} , 0.11 min^{-1} y 0.07 min^{-1} , para el ZnO puro, ZnO:Nd0.5%, ZnO:Nd1%, ZnO:Nd1.5%, ZnO:Nd3% y ZnO:Nd5% respectivamente. Al comparar los valores obtenidos de k de las muestras que contienen Nd con el valor obtenido del ZnO puro se aprecia que todas las muestras que contienen Nd presentan una mejor fotoactividad respecto al ZnO puro, con valores de 1.8, 3.4, 2.7, 1.8 y 1.1 veces mayores para ZnO:Nd0.5%, ZnO:Nd1%, ZnO:Nd1.5%, ZnO:Nd3% y ZnO:Nd5% respectivamente. Ahora bien entre los materiales que contienen Nd se obtuvo un máximo de fotoactividad con la muestra que contiene 1 % mol de Nd (ZnO:Nd1%) ya que los valores obtenidos de la k con los catalizadores que contienen mayor o menor concentración de Nd fueron menores.

La determinación del parámetro k permitió evaluar el comportamiento catalítico real de los materiales, ya que como se observó en la Figura 14 la remoción completa del fármaco se llevó a cabo con todos los materiales sintetizados y en ese caso no todos los materiales modificados con Nd mejoraban el tiempo de remoción de la enrofloxacin. Sin embargo, la constante de velocidad cinética nos indica que en términos de fotoactividad todos los materiales que contienen Nd mejoran el comportamiento fotocatalítico del óxido de zinc. Demostrando así la efectividad del método de síntesis sol-gel para generar materiales, a base de óxido de zinc modificados estructuralmente, fotocatalíticamente eficientes.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, se demuestra que la incorporación de los iones de Nd a la red del ZnO contribuye significativamente en la modificación estructural, óptica y fotocatalítica del ZnO puro. Por otro lado, se obtuvo que la incorporación del Nd en la red del ZnO disminuye el tamaño del cristal, lo que proporciona una mayor área superficial. Los resultados también muestran un ligero cambio en el valor de la energía de la banda prohibida, lo cual se debe a la introducción de nuevos niveles de energía dentro de las bandas del ZnO a partir de la incorporación de los iones dopantes de Nd. A pesar de que se pudo corroborar la incorporación del Nd mediante las modificaciones de las propiedades antes mencionadas, la tendencia de incremento del área superficial específica, así como las tendencias de disminución del tamaño del cristal, del ancho de banda prohibida y de intensidad de fotoluminiscencia no existe correlación alguna con la mejora en la actividad fotocatalítica. No obstante, los resultados de fotoluminiscencia nos indican que existe una disminución del proceso de recombinación de los pares e^-/h^+ al incorporar el Nd, por lo cual todos los fotocatalizadores de la serie ZnO:Ndx presentan una mayor fotoactividad que el material de referencia. Asimismo, estos resultados demuestran que existen otros parámetros (a determinar) que están condicionando de mayor manera la fotoactividad que el proceso de recombinación de cargas.

Capítulo 4. Conclusiones

Se lograron sintetizar diferentes materiales a base de ZnO modificados con Nd que mostraron mayor fotoactividad que el ZnO puro en la degradación del fármaco enrofloxacin.

Los resultados de difracción de rayos X permitieron identificar que todos los materiales sintetizados presentaron la fase cristalina hexagonal tipo wurtzita del ZnO y que la incorporación del Nd se llevó a cabo en su estructura cristalina, lo cual provocó una disminución del tamaño del cristal (ZnO = 34.8 nm; ZnO:Nd 5% = 20.6 nm).

La incorporación de iones de Nd en la red del ZnO provocó una disminución en el valor de la energía de la banda prohibida. Además, se observó que el incremento de la concentración de Nd, provocaba la aparición de bandas relacionadas a las transiciones f-f del Nd.

La mayor fotoactividad se obtuvo con el catalizador que contenía 1% de Nd, degradando el 100% de enrofloxacin en un menor tiempo que los otros catalizadores, indicando una relación óptima de Nd:ZnO que permite maximizar la fotoactividad. Mejorando 3.4 veces el comportamiento fotocatalítico del material de referencia (ZnO).

De igual manera los resultados de PL demostraron que la incorporación de Nd inhibe los procesos de recombinación del par e^-/h^+ pero que existen otros parámetros que están condicionando el comportamiento fotocatalítico de los materiales.

Literatura citada

- Achouri, F., Corbel, S., Balan, L., Mozet, K., Girot, E., Medjahdi, G., Said, M. Ben, Ghrabi, A., & Schneider, R. (2016). Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis. *Materials and Design*, *101*, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.015>
- Al-Gariaa, A. M., Elasala, G. S., Ismail, E. H., Khalil, M. M. H., & El-Sewify, I. M. (2023). Photodegradation of antibacterial cefotaxime using Mn doped ZnO nanosphere. *Inorganic Chemistry Communications*, *158*(P1), 111434. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111434>
- Alam, U., Shah, T. A., Khan, A., & Muneer, M. (2019). One-pot ultrasonic assisted sol-gel synthesis of spindle-like Nd and V codoped ZnO for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, *212*(November 2018), 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.048>
- Alhashem, Z. H. (2024). Ni-doped ZnO nanoparticles derived by the sol–gel method: structural, optical, and magnetic characteristics. *Arabian Journal of Chemistry*, *17*(5), 105701. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105701>
- Bawazeer, T. M., Alsoufi, M. S., Shkir, M., Al-Shehri, B. M., & Hamdy, M. S. (2021). Excellent improvement in photocatalytic nature of ZnO nanoparticles via Fe doping content. *Inorganic Chemistry Communications*, *130*(March), 108668. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108668>
- Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F., & Zanoni, M. V. B. (2015). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*, *6*(5), 415–441. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0259-9>
- Bhattacharjee, B., & Ahmaruzzaman, M. (2024). Photocatalytic degradation of pharmaceuticals: Insights into biochar modification and degradation mechanism. *Next Materials*, *5*(September 2023), 100238. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100238>
- Bochynska, S., Duszewska, A., Maciejewska-Jeske, M., Wrona, M., Szeliga, A., Budzik, M., Szczesnowicz, A., Bala, G., Trzcinski, M., Meczekalski, B., & Smolarczyk, R. (2024). The impact of water pollution on the health of older people. *Maturitas*, *185*(October 2023), 107981. <https://doi.org/10.1016/j.maturitas.2024.107981>
- Borysiewicz, M. A. (2019). ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, *9*(10). <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
- Chanu, L. A., Singh, K. J., & Devi, K. N. (2023). Intrinsic defect enhanced photocatalytic activity of Gd³⁺ doped ZnO nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, *303*(February), 127832. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127832>
- Choudhary, S., & Mohapatra, S. (2024). Enhanced photocatalytic activity of Er doped ZnO nanospindles and nanorods for degradation of organic pollutants. *Inorganic Chemistry Communications*, *161*(January), 111977. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111977>
- Christy, E. J. S., Amalraj, A., Rajeswari, A., & Pius, A. (2021). Enhanced photocatalytic performance of Zr(IV) doped ZnO nanocomposite for the degradation efficiency of different azo dyes. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, *3*, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2020.10.005>

- Dror, I., Fink, L., Weiner, L., & Berkowitz, B. (2020). Elucidating the catalytic degradation of enrofloxacin by copper oxide nanoparticles through the identification of the reactive oxygen species. *Chemosphere*, 258, 127266. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127266>
- Ferreiro, A., Flores-Carrasco, G., Quevedo-López, M., Urbieta, A., Fernández, P., & Rabanal, M. E. (2023). Effect of lithium codoping on the structural, morphological and photocatalytic properties of Nd-doped ZnO. *Ceramics International*, 49(21), 33513–33524. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.248>
- Hairom, N. H. H., Soon, C. F., Mohamed, R. M. S. R., Morsin, M., Zainal, N., Nayan, N., Zulkifli, C. Z., & Harun, N. H. (2021). A review of nanotechnological applications to detect and control surface water pollution. *Environmental Technology and Innovation*, 24, 102032. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102032>
- Hama Aziz, K. H., Mustafa, F. S., Hassan, M. A., Omer, K. M., & Hama, S. (2024). Biochar as green adsorbents for pharmaceutical pollution in aquatic environments: A review. *Desalination*, 583(March), 117725. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117725>
- Iqbal, J., Shah, N. S., Ali Khan, J., Naushad, M., Boczkaj, G., Jamil, F., Khan, S., Li, L., Murtaza, B., & Han, C. (2024a). Pharmaceuticals wastewater treatment via different advanced oxidation processes: Reaction mechanism, operational factors, toxicities, and cost evaluation – A review. *Separation and Purification Technology*, 347(February), 127458. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127458>
- Jara, P., Fernández-Jiménez, R., Ferreiro, A., Urbieta, A., Rabanal, M. E., & Fernández, P. (2024). Morphological, structural and luminescent characterization of Nd-doped ZnO nano- and microstructures grown by vapor-solid method. *Materials Science and Engineering: B*, 299(October 2023). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116941>
- Kar, S., Mandal, T., & Halder, G. (2024). Sorptive and microbial remediation of fluoroquinolone enrofloxacin laden water: A holistic review on approaches, contrivances, hindrances and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 188(March), 877–904. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.05.099>
- Karmakar, A., Chakraborty, T., Chakravarty, S., Nath, M., Chakraborty, S., Mitra, S., Sarkar, S., Mandal, G., Banerjee, A., Bhaumick, C., Sutradhar, S., & Bandyopadhyay, A. (2024). The influence of Nd³⁺ doping on the structural, optical, magnetic, and dielectric characteristics of nanoscale hexagonal wurtzite type ZnO. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 591(January), 171728. <https://doi.org/10.1016/j.immm.2024.171728>
- Kock, A., Glanville, H. C., Law, A. C., Stanton, T., Carter, L. J., & Taylor, J. C. (2023). Emerging challenges of the impacts of pharmaceuticals on aquatic ecosystems: A diatom perspective. *Science of the Total Environment*, 878(March 2022), 162939. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162939>
- Lal, M., Sharma, P., & Ram, C. (2023). Optical, structural properties and photocatalytic potential of Nd-ZnO nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Results in Optics*, 10(February), 100371. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100371>
- Leitner, J., Bartůněk, V., Sedmidubský, D., & Jankovský, O. (2018). Thermodynamic properties of nanostructured ZnO. *Applied Materials Today*, 10, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.006>

- Minh Huong, L., Minh Dat, N., Thanh Hoai Nam, N., Duy Hai, N., Tan Tai, L., An, H., Quang Cong, C., Tien Dat, N., Huy, N., Dang Khoa, T., Dang Khoa, T., Thi Yen Oanh, D., & Huu Hieu, N. (2024a). A review on modification of ZnO for highly photoactive catalyst in sustainable energy production processes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 22(April), 100966. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2024.100966>
- Minh Huong, L., Minh Dat, N., Thanh Hoai Nam, N., Duy Hai, N., Tan Tai, L., An, H., Quang Cong, C., Tien Dat, N., Huy, N., Dang Khoa, T., Dang Khoa, T., Thi Yen Oanh, D., & Huu Hieu, N. (2024b). A review on modification of ZnO for highly photoactive catalyst in sustainable energy production processes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 22(December 2023), 100966. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2024.100966>
- Moezzi, A., McDonagh, A. M., & Cortie, M. B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
- Naik, E. I., Naik, H. S. B., Viswanath, R., Kirthan, B. R., & Prabhakara, M. C. (2020). Effect of zirconium doping on the structural, optical, electrochemical and antibacterial properties of ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method. *Chemical Data Collections*, 29, 100505. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100505>
- Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(July 2016), 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- Orimolade, B. O., Idris, A. O., Feleni, U., & Mamba, B. (2021). Recent advances in degradation of pharmaceuticals using Bi₂WO₆ mediated photocatalysis – A comprehensive review. *Environmental Pollution*, 289(August), 117891. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117891>
- Pandiyarajan, T., Mangalaraja, R. V., Karthikeyan, B., Udayabhaskar, R., Contreras, D., Sepulveda-Guzman, S., & Gracia-Pinilla, M. A. (2022). Influence of RE (Pr³⁺, Er³⁺, Nd³⁺) doping on structural, vibrational and enhanced persistent photocatalytic properties of ZnO nanostructures. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 268, 120679. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120679>
- Portillo-Cortez, K., Caudillo-Flores, U., Sánchez-López, P., Smolentseva, E., Dominguez, D., & Fuentes-Moyado, S. (2024). Photocatalytic Activity of Ag Nanoparticles Deposited on Thermoexfoliated g-C₃N₄. *Nanomaterials*, 14(7). <https://doi.org/10.3390/nano14070623>
- Qamar, M. A., Javed, M., & Shahid, S. (2022). Designing and investigation of enhanced photocatalytic and antibacterial properties of 3d (Fe, Co, Ni, Mn and Cr) metal-doped zinc oxide nanoparticles. *Optical Materials*, 126(August 2021), 112211. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112211>
- Rana, G., Dhiman, P., Sharma, J., Kumar, A., & Sharma, G. (2023). Photocatalytic degradation of amoxicillin using TM doped ZnO nanoparticles synthesized from orange peel extract. *Inorganic Chemistry Communications*, 158(P1), 111596. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111596>
- Rungsawang, T., Krobthong, S., Paengpan, K., Kaewtrakulchai, N., Manatura, K., Eiad-Ua, A., Boonruang, C., & Wongrerkeedee, S. (2024). Synergy of functionalized activated carbon and ZnO nanoparticles for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue and carbaryl. *Radiation Physics and Chemistry*, 223(May), 111924. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.111924>

- Ruziwa, D. T., Oluwalana, A. E., Mupa, M., Meili, L., Selvasembian, R., Nindi, M. M., Sillanpaa, M., Gwenzi, W., & Chaukura, N. (2023). Pharmaceuticals in wastewater and their photocatalytic degradation using nano-enabled photocatalysts. *Journal of Water Process Engineering*, 54(May), 103880. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103880>
- Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 605, 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>
- Selvaraj, S., Patrick, D. S., Manikandan, V. S., Vangari, G. A., Mohan, M. K., & Navaneethan, M. (2024). Synergistic effects of La-doping on ZnO nanostructured photocatalysts for enhanced MB dye degradation. *Surfaces and Interfaces*, 51(May), 104538. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104538>
- Sharma, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., & Kumar, V. (2020). A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3028–3035. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>
- Singh, S., & Kansal, S. K. (2022). Recent progress in red phosphorus-based photocatalysts for photocatalytic water remediation and hydrogen production. *Applied Materials Today*, 26, 101345. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101345>
- Tyagi, M. S. (1991). *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*. Wiley Illustrada. <https://www.amazon.com/Introd-Semiconductor-Matls-Devices-Tyagi/dp/0471605603>
- Xi, F. (2024). The enrofloxacin pollution control from fish to environment. *Marine Pollution Bulletin*, 199(August 2023), 115923. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115923>
- Zare, E. N., Iftekhara, S., Park, Y., Joseph, J., Srivastava, V., Khan, M. A., Makvandi, P., Sillanpaa, M., & Varma, R. S. (2021). An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants. *Chemosphere*, 280(March), 130907. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130907>
- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. (2018). *Photocatalysis-Fundamentals, Materials and Applications*. Springer Nature Singapore <https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9>