Remoción de diclofenaco en solución acuosa usando perovskita nanoestructurada.

Removal of diclofenac in aqueous solution using nanostructured perovskite.

Pilar Delgado Niño

Doctora en Química, Msc. en Física, Física, Docente Investigadora Universidad Libre, Bogotá, Colombia. Pilar.delgadon@unilibre.edu.co

ORCID: https://orcid.org/ 0000-0002-6166-4025

Lina Esperanza Padilla Ruiz

Ingeniera Ambiental, Universidad Libre, Bogotá, Colombia. linapadilla1006@hotmail.com

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5858-4374

Liliana Sofía Cassab Gil

Ingeniera Ambiental, Universidad Libre, Bogotá, Colombia. lilianas-cassabg@unilibre.edu.co

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6996-8170

RESUMEN

En este trabajo se presenta el proceso de síntesis y caracterización compuesto $SrZrHoTiO_3$, para su aplicación como fotocatalizador en la degradación de diclofenaco en soluciones acuosas mediante la interacción de radicación visible y un bajo contenido UV. Se determina su estructura cirstalina como tipo perovskita cúbica y granos nanométricos entre 20 y

100nm, con una gap de 2.98 Ev, características que justifican su actividad en la remoción del 43% de diclofenaco presente en agua en los primeros 50 minutos de reacción

Palabras clave: Perovskita, fotocatálisis, Diclofenaco, semiconductor, nonoestructurado, degradación.

Objetivo: Estudio de la actividad fotocatalítica del $SrZrHoTiO_3$ en la degradación del diclofenaco.

Metodología: Método científico.

Resultados: Se al logrado la remoción del 46.5 % de DCF presente en agua en un tiempo de 50 minutos usando un semiconductor tipo perovskita susceptible a la activación con luz visible

Conclusiones: Las características estructurales y morfológicas y semiconductoras de la perovskita conducen la activación eficaz en la degradación del diclofenaco solución acuosa.

Financiamiento: Universidad Libre- Bogotá - Colombia

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization process of srzrhotio3 compound is presented, for its application as a photocatalyst in the degradation of diclofenac in aqueous solutions through the interaction of visible radiation and a low uv content. Its crystalline structure is determined as cubic perovskite-type and nanometric grains between 20 and 100nm, with a gap of 2.98 ev, characteristics that justify its activity in the removal of 43% of diclofenac present in water in the first 50 minutes of reaction.

Keywords: Perovskite, photocatalysis, Diclofenac, semiconductor, nonstructured, degradation.

Objective: Study of the photocatalytic activity of SrZrHoTiO3 in the degradation of diclofenac.

Methodology: Scientific method.

Results: The removal of 46.5% of DCF present in water was achieved in a time of 50 minutes using a perovskite-type semiconductor susceptible to activation with visible light.

Conclusions: The structural, morphological and semiconductor characteristics of perovskite drive efficient activation in the degradation of diclofenac wáter solution..

Financing: Universidad Libre- Bogotá - Colombia

INTRODUCCIÓN

Actualmente se presenta una problemática ambiental entorno a la contaminación del agua, debido a sustancias orgánicas sintéticas que se conocen como "contaminantes emergentes" generados por masivos consumos de la sociedad moderna. EL diclofenaco (DCF), que es un medicamento antiinflamatorio no esteroide más utilizado en el mundo, gracias a su gran utilidad para tratamientos, tanto para humanos como para animales (Ben Ouada et al., 2019) pertenece a este grupo de CE, es un medicamento de venta libre su consumo tiene un comportamiento exponencial creciente y toma más importancia su producción debido al desarrollo de sistemas de tratamiento para la salud.

Con el uso masivo de DCF y su remoción incompleta en tratamientos convencionales de aguas, este se ha convertido en uno de los 10 principales compuestos comúnmente encontrados en efluentes de PTAR, estuarios, ríos, aguas superficiales y subterráneas e incluso en agua potable(Gani et al., 2020; Pinasseau et al., 2020) , en consecuencia a esto, la toxicidad a corto y largo plazo de este compuesto ha sido evaluada en diferentes estudios, los cuales muestran impactos negativos en relación a registros de mortalidad en crustáceos y peces cebra, efectos irreversibles en organismos acuáticos en relación a daños al hígado, riñón y branquias, también ha tenido efectos genotóxicos en la sangre e interfiere con el nivel de dopamina(Hanif et al., 2020) , estos efectos se han potencializado por la capacidad de bioacumulación del DCF y las interacciones con otros contaminantes farmacéuticos

(Tominaga et al., 2018) . Además, la ausencia de directrices y regulaciones para detectar diferentes compuestos farmacéuticos en cuerpos de agua conlleva a una mayor preocupación por parte de los actores interesados (Lamastra et al., 2016; Pinasseau et al., 2020; Reichert et al., 2019; Sharma et al., 2019; Vashisht et al., 2020), por lo que resulta necesario evaluar e implementar métodos eficaces que promuevan su degradación y remoción (Morales et al., 2017).

Entre los procesos para eliminar el DCF del agua se encuentran investigaciones sobre la osmosis inversa, nano filtración(Abdelmelek et al., 2011) y ozonización(Sein et al., 2008); igualmente estudios más recientes detallan procesos de oxidación avanzada (AOP) incluyendo la fotocatálisis (P. Chen et al., 2018), sonicación (Al-hamadani et al., 2018)y Oxidación de Fenton(Díaz-Rodríguez et al., 2020; X. Li et al., 2020). Dentro de la aplicación de estos procesos se han desarrollado e investigado varios fotocatalizadores para generar una mayor eficiencia como (zinc, tungsteno, compuestos de molibdeno, cobre o bismuto), pero es más frecuente la aplicación y síntesis de TiO2, debido a su composición y a un resultado mejor en la actividad de degradación (Trawiński et al., 2018); sin embargo estudios actuales muestran el uso de otro tipo de fotocatalizadores como Carbón modificado g-C3N4(W. Liu et al., 2019), MoS2 (Cai et al., 2019), ZnO dopado con F (Rueda-Salaya et al., 2020), CuBi2O4 / Ag3PO4 (X. Chen et al., 2020), entre otros, que se implementan por medio de la fotocatálisis de luz visible para la degradación de DCF teniendo una respuesta aceptable al uso de fuentes de luz visibles (Shojaeimehr et al., 2020), lo que genera un potencial para el uso de métodos ecológicos para la remoción de contaminantes en el agua.

En este trabajo se pretende abordar el tema desde la aplicación de materiales nanoestructurados que presenten una alternativa de tratamiento en tercer nivel de aguas contaminadas con diclofenaco, para ello se sabe que las perovskitas son materiales cerámicos conformados a partir de metales alcalinos y de transición que se interconectan por medio del oxígeno, nitrógeno o flúor. Esta unión típicamente se representa como ABX_3, en donde A por lo general es el alcalinotérreo y B el metal de transición. Son diversas las propuestas de sustitución así como diversas la propiedades tanto eléctricas como magnéticas, razones por las estos materiales tienen un gran campo de aplicaciones (Attfield, 2002; Dorenbos et al., 2003; Knight & Bonanos, 1995; Liang et al., 2004; Perovskites et al., 1999; Tio et al., 2002;

Troyanchuk et al., 1998). En la actualidad las investigaciones conducen a que las Perovskitas presentan un amplio potencial para aplicaciones catalíticas de oxidación o reducción, ya que son estables en las reacciones y su desempeño no depende principalmente de los sitios activos determinados por el área superficial específica sino de su gran dinámica de intercambio electrónico o frente a la excitación fotónica. (Safari et al., 2020; Tu et al., 2017; C. Zhang et al., 2019).

METODOLOGÍA

Síntesis del catalizador

En la síntesis del SrZrHoTiO3 (SZHT) se ha utilizado el método citrato modificado. A partir de una relación estequiométrica isopropóxido de Titanio (IV) ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (Sima-Aldirch al 97 %, al 0,1 M con ácido cítrico 1M, nitrato de estroncio Merck $SrNO_3$ (0.1M), nitrato de holmio Merk (0.05M) y tetracloruro de circonio Sigma Aldrich ($ZrCl_4$) 0.1 M, la mezcla de precursores se realiza sobre la base del ácido cítrico anhidro PanReac ApliChem ($C_5H_8O_7.H_2O$) en constante agitación, posteriormente se lleva al proceso de maduración del gel en agitación a 40°C de temperatura durante 2 horas, posteriormente el gel es llevado a una estufa en calentamiento escalonado a 2°C por minuto hasta 130°C, alcanzada esta temperatura se mantiene durante 12 horas procurando la dispersión de cationes en la red polimérica. Después del secado del gel se muele en mortero de ágata hasta alcanzar una textura con granos homogéneos de 200 micras aproximadamente, este sólido se calcina con el fin de eliminar la red carbonosa y propiciar la conformación de la perovskita en su relación estequiométrica esperada de 0,9 Sr: 0,03Ho; 0,1Zr:0,9Ti. La calcinación se realiza a 5°C por minuto hasta alcanzar 700°C en donde se mantiene por 7 horas, luego se muele rigurosamente hasta alcanzar una textura de talco. El sólido obtenido fue analizado por difracción de rayos X (DRX) en el equipo PaNalytical X´Pert-Pro con fuente de rayos X en

el cátodo de Cu. Con el fin de determinar la composición, adicionalmente se caracteriza por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), para identificar la conformación granular y se realizan estudios de trasnmitancia en esfera difusa para determinar el gap energético.

Preparación y caracterización de soluciones de reacción

Las soluciones de análisis fueron preparadas con 40 ppm diclofenaco sódico (DCF) $C_{14}H_{11}C_{l2}NNaO_2$ (99%) de Alifarma, y 30 ppm de catalizador en una matríz de agua des ionizada que se mantiene en agitación permanente de 700 rpm, hasta ajustar pH de 6,8. La concentración de diclofenaco se monitorea por la absorción de luz a la longitud de onda de 276 nm en el espectrofotómetro UV.VIS -2600 Shimatzu, para ello se implementa la curva de calibración de 10 puntos con concentraciones desde 80ppm a 5 ppm de DCF en solución acuosa a pH 6,8 caracterizada por coeficiente de correlación lineal de Pearson de 0,9925, esta curva se usa para el estudio del proceso fotocatalítico.

El proceso fotocatalítico se lleva a cabo en un fotoreactor de vidrio, con la interacción lumínica de la radiación emitida por una lámpara de Xenón de 65W, con flujo de luz constante de 1000 lm y brillo de 300cd/ mm^2, que se aloja en una cavidad refrigerada inmersa en el fotoreactor, refrigerado para mantener la reacción a temperatura constante; la solución se mantiene con un flujo constante de oxígeno de 0,001 m^3/min. La reacción se llevó a cabo durante 2400 minutos, tomando alícuotas cada 20 minutos.

RESULTADOS

A partir de los procesos de síntesis se realiza un análisis estructural y morfológico que permiten identificar la calidad del compuesto obtenido como catalizador, mediante la evaluación de los datos por DRX se determina la conformación de una fase única observado en la figura 1, en donde se puede apreciar que las reflexiones determinadas están asociadas a la fase $SrTiO_3$ en la base de datos ICDD, con corrimiento debido a que el sistema está sustituido en las posiciones del Sr por Ho. Mediante la aplicación del método de Rietveld

(Jones & Thomas, 2002), se determina que el compuesto cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo con longitud de celda de 39,03 nm e identificada en la base cristalográfica como 221, este resultado permite inferir la incorporación del holmio en la red cúbica, considerando que la esteqiometría que conduce al difragtograma experimental corresponde a $Sr_{0.93}Ho_{0.09}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_{3.2}$ (SHZT) y estructura tipo perovskita.

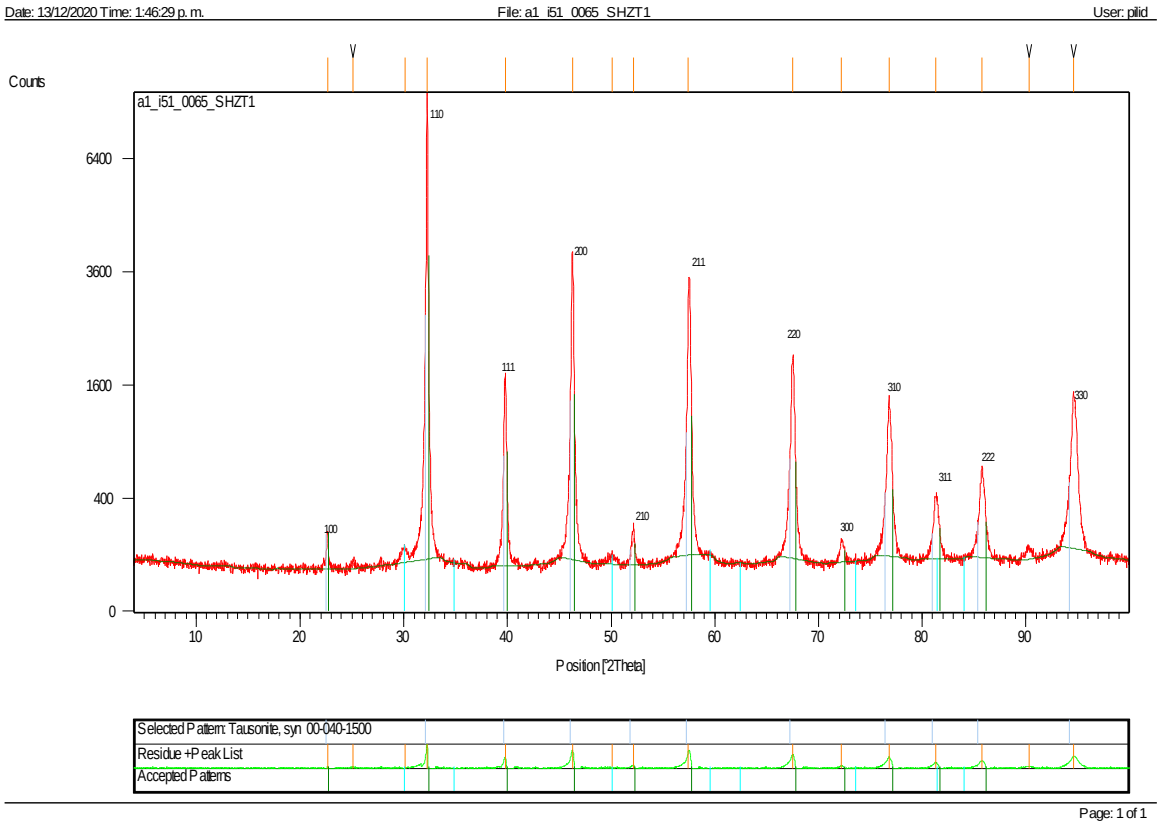

Figura 1. Difractograma del compuesto SHZT con la asignación de índices de Miller relacionados con la estructura cúbica determinada por el refinamiento de datos.

Fuente: Elaboración propia

Los resultados obtenidos por SEM (Figura 2a) permiten establecer que el proceso de síntesis empleado conlleva a una conformación granular homogénea a escala micrométrica, con una forma enracimada y con porosidad debido a la eliminación de nitruros en la fase de

calcinación. como bien se ha reportado en varios trabajos en los que se ha aplicado esta técnica de síntesis para obtener cerámicas semiconductoras, (Da Silva et al., 2011). Con los diferentes barridos realizados por TEM (Figura 2b) al catalizador, ha sido posible identificar una configuración del cristal del orden de 20 a 100 nm en algunos casos aglomerados, comportamiento que se observa desde la escala macroscópica lo que permite inferir que los granos se pueden disgregar fácilmente, éste factor es importante para procurar una dispersión adecuada del catalizador en la solución ya que en la medida en que se tengan más componentes activos habrá una mayor eficiencia en la reacción de fotocatálisis, (L. Liu et al., 2018). Adicionalmente se determina el área superficial específica S_{BET}, a partir de las isotermas en la muestra gasificada con N_2 en el equipo Micrometrics ASAP 2010 a 77K , se obtiene valor de 21 m^2/g, área comúnmente encontradas en estructuras tipo Perovskita (Park et al., 2018), este valor junto con los resultados morfológicos nos permiten clasificar al SHZT como un catalizador mesoporoso (Duan et al., 2017; Hernández-Granados et al., 2019; L. Liu et al., 2018).

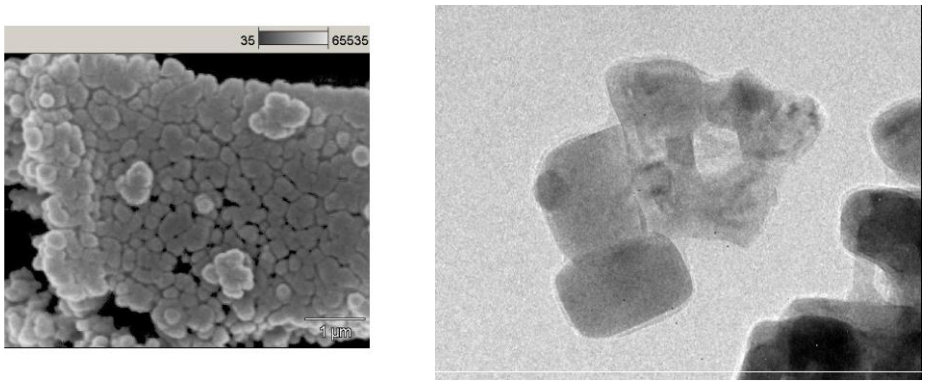

Figura 2. (a) Micrografías tomas por SEM en el equipo Hitachi S-3000N. **(b)** Micrografía tomada con Microscopio de transmisión alta resolución Jeol 1010.

Fuente: Elaboración propia

Las homogeneidad y tamaño de grano son factores importantes, estos detalles sumados a la conformación de una fase cristalina permiten identificar comportamientos asociados a la composición del material, sin embargo para proponer el compuesto como un catalizador en la reacción de fotocatálisis es fundamental la caracterización eléctrica, es decir identificarlo como un semiconductor, para ello, se han realizado mediciones de transmitancia (Figura 3) y con la aplicación de la función de Kbelka Munk (Kokhanovsky, 2007), se ha determinado que la perovskita es semiconductora con un gap de energía de 2,92 eV, con lo cual podremos esperar una actividad de este material con excitación fotónica en el rango visible.

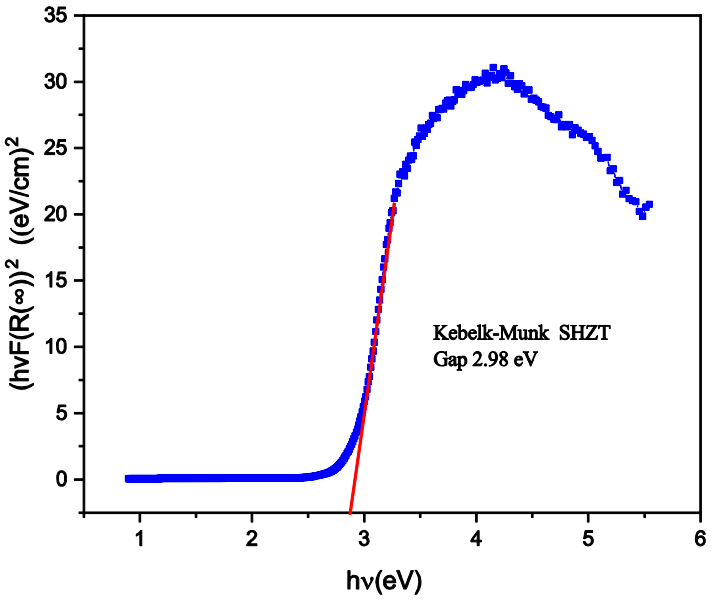

Figura 3. Absorción del compuesto SHZT tomada en el espectrofotómetro UV.VIS -2600 Shimatzu en el rango UV-VIS de 200nm a 800nm.

Fuente: Elaboración propia

Ensayos fotocatalíticos

En ésta etapa se realizaron una serie de ocho experimentos que condujeron a la determinación de los valores óptimos en pH, concentración de catalizador y concentración de diclofenaco, para poder realizar el seguimiento de la reacción en un tiempo no superior a 4 horas, las condiciones establecidas han sido para pH de 6,8, con relación de concentraciones de catalizador y contaminante de 0.7 a 0.8 , escogiéndose para este trabajo la proporción de 30 ppm de catalizador y 40 ppm de DCF el desempeño del catalizador se presenta en la figura 4, en donde se puede observar una rápida y efectiva activación del catalizador, determinando su máximo valor en la remoción del DCF a los 50 minutos de reacción, el comportamiento de lento establecido entre los 20 y 40 minutos creemos que puede estar asociado a la distribución de partículas en suspensión, pues a pesar que los ensayos transcurren en constante agitación se presenta adhesión de partículas sobre las paredes del recipiente de esta forma se hace más eficaz en el transcurso de tiempo ya que se forma una capa delgada de catalizador en torno al dedo frío y al interior del fotoreactor, de acuerdo con la característica superficial del catalizador es importante resaltar que al ser mesoporoso puede estar aportando con más sitios reactivos que afecten al DCF adsorbido en su superficie. En la figura 5 se puede apreciar como la señal de absorción es suprimida en gran medida al transcurrir los 50 minutos, tiempo en el que se alcanza una remoción del 48%, posteriormente se podría decir que la base del pico a 276 nm está elevada y en realidad de acuerdo al comportamiento en la figura 6 se ha alcanzado la máxima remoción del contaminante, pasando los 50 minutos el proceso disminuye

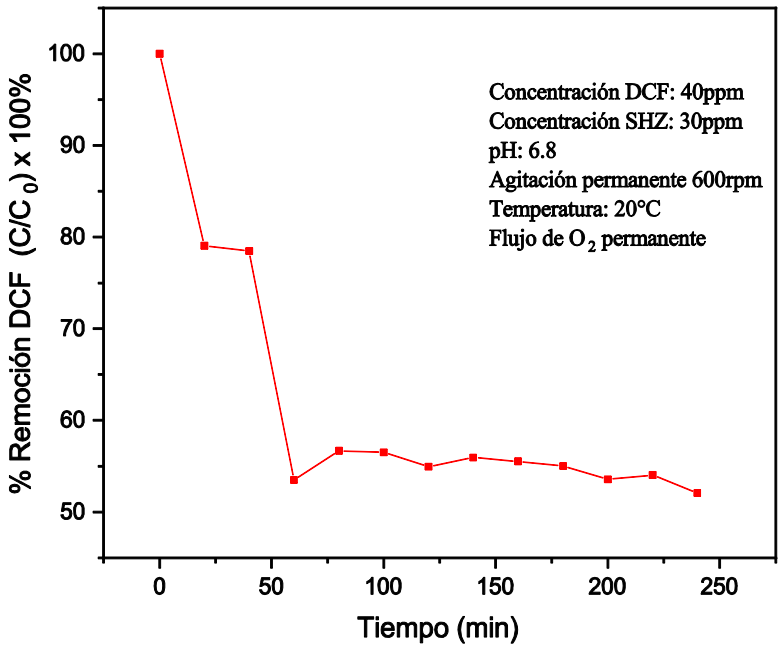

Figura 4. Porcentaje de remoción de DCF en función del tiempo para la reacción de fotocatálsis con pH 6.8.

Fuente: Elaboración propia

El resultado presentado en la figura 6, da cuenta de una actividad en el catalizador conduce a la oxidación de la molécula DCF

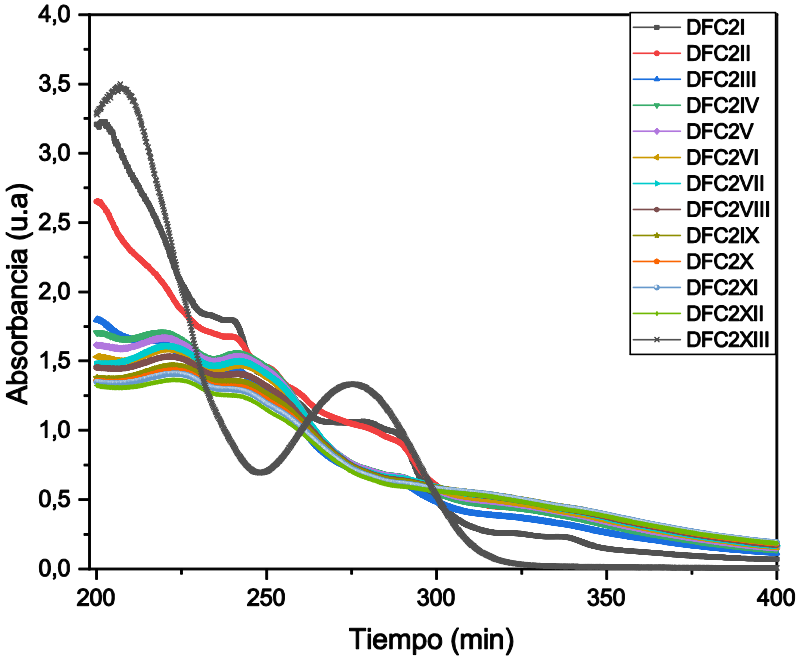

Figura 5. Espectros de absorción de luz a 276 nm por el DCF como acción de la actividad de la perovskita SHZT frente a la radiación visible.

Fuente: Elaboración propia

La reacción catalítica resulta ser favorable por lo menos en el proceso de remoción de DCF, sin embargo, para determinar que el proceso ha conducido a la degradación se realiza el estudio de la demanda química de oxígeno y carbón orgánico total, (DQO), considerando que éste parámetro es significativo para la evaluación de la calidad del agua siendo una medida relativa de la presencia de materia orgánica como índice de contaminación que puede generar el DCF. Para llevar a cabo un análisis de degradación del contaminante (DCF) se determinó la demanda química de oxigeno (DQO) siguiendo la norma estándar (Baird et al., 2017).

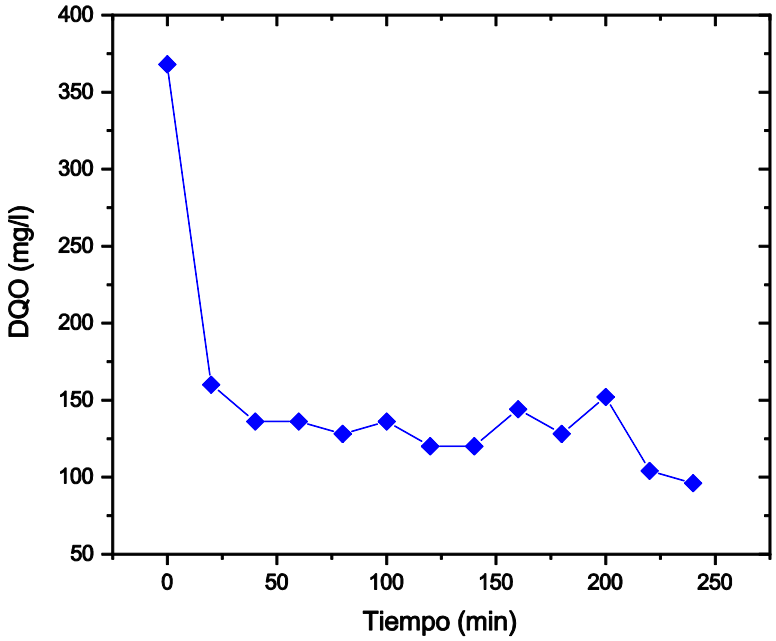

Figura 6. Demanda química de oxígeno determinada en condiciones de reacción la degradación del DCF.

Fuente: Elaboración propia

Se encuentra un consumo 240 mg/l a 128 mg/l, correspondiente al de 46,7% indicando así que aún se encuentran presentes subproductos del proceso de degradación de DCF con una estimación de susceptibilidad a seguir la oxidación química por parte de la materia orgánica presente, este valor está por debajo de la concentración límite permisible establecida por Resolución 0631 del 2015(Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, n.d.), teniendo en cuenta esta variable de respuesta como mecanismo de degradación del DCF

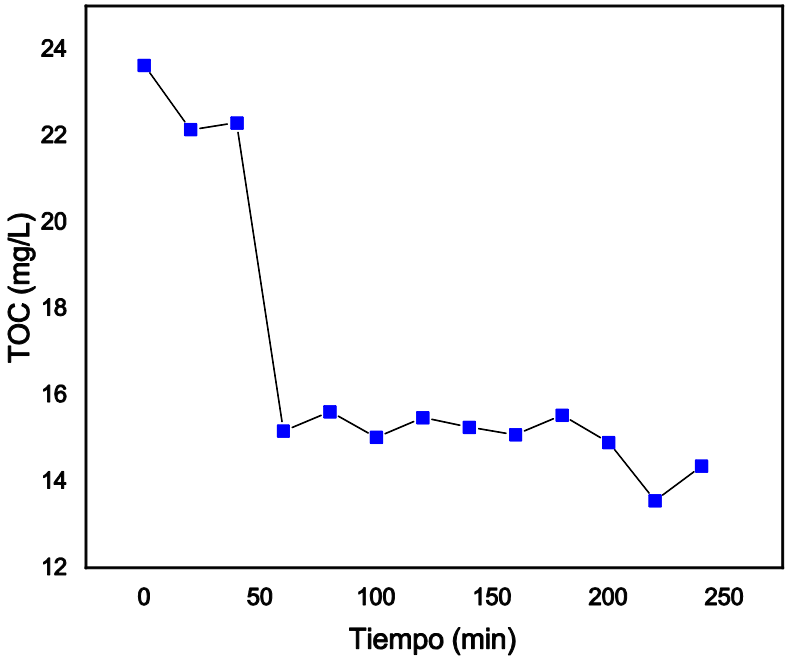

Figura 7. Carbón orgánico total de los residuos de reacción de degradación de DCF.

Fuente: Elaboración propia

Con el fin de descartar posibles efectos de fotólisis la solución se deja en condiciones de completa obscuridad con catalizador y periódicamente se toma una alícuota para verificar la absorción en un periodo de 2 meses, los resultados se presentan el gráfico 8 en donde puede observarse la estabilidad del contaminante DCF relacionada con la inactividad del catalizador frente a la ausencia de radiación.

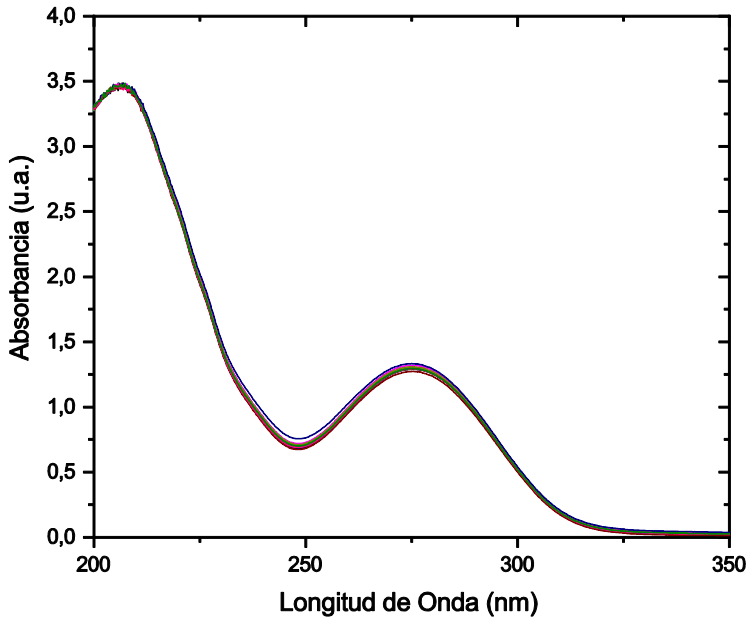

Figura 8. Respuesta de fotólisis en la solución conataminada con DCF en presencia del catalizador SHZT

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo con los resultados de eficiencia en la remoción que bien podrían analizarse desde el punto de vista cinético de reacción (figura 5) se pueden diferenciar dos tendencias una de degradación rápida que se frena en 45% de remoción para continuar en un en un proceso muy lento de degradación. Ya comportamientos como el determinado en este trabajo ha sido reportado en reacciones mediadas por TiO_2 P25 (Achilleos et al., 2010). Estudios recientes convergen igualmente en esta tendencia de remoción rápida en los primeros 20 minutos en reacciones foto-fenton (Pesqueira et al., 2020), o si se compara con estudios recientes en el proceso de remoción del DCF por procesos Foto-fenton utilizando un FeSi a partir de Boruros, (Skvortsova et al., 2020) en los que los comportamientos cinéticos de la reacción son también rápidos llegando a una remoción del 20% en 10 minutos de reacción.

CONCLUSIONES

Se ha sintetizado un semiconductor que logra activarse frente a la radiación visible y UV cercano, de acuerdo con los resultados obtenidos. Los autores relacionamos esta actividad catalítica con las características composicionales, estructurales y morfológicas de la perovskita, ya que a pesar de la baja área específica del material su tamaño de grano podría estar facilitando una interacción fotónica eficaz que permite la disminución de gap energético que reportado en semiconductores como $SrTiO_3$ están por encima de 3,02 eV, solo con dopantes, es decir sustituciones en los sitios metálicos para propiciar reacciones de oxidación (F. Li et al., 2010; Sakata et al., 2016)., o en los sitios del alcalinotérreo como en el sistema SHZT , en donde el Ho sustituye al Sr enriqueciendo los subniveles energéticos posibles de movilización de los electrones de valencia a la banda de conducción, pues el Ho corresponde a la familia de tierras raras que aportan por demás con propiedades optoelectrónicas en sistemas tipo perovskita, (Karmakar & Annapurna, 2007; Macalik et al., 2009; Machida et al., 2001; Shi et al., 2007; Tong et al., 2008; Y. Zhang et al., 2004).

La reacción evaluada en el catalizador transcurre a demás a temperatura ambiente convirtiéndose en un catalizador fácil de manejar en condiciones ambientales, lo que permitiría una implementación amplia con bajos costos, ya que el bajo flujo de oxígeno necesario en la reacción bien puede ser suministrado del entorno.

FINANCIAMIENTO

Este trabajo ha sido financiado en su totalidad por la Universidad Libre, en la convocatoria Nacional de proyectos de Investigación 2018.

AGRADECIMIENTOS

Al personal de apoyo de los laboratorios de la Universidad Libre

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdelmelek, S. Ben, Greaves, J., Ishida, K. P., Cooper, W. J., & Song, W. (2011). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products from Reverse Osmosis Retentate Using Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, *45*(8), 3665–3671. https://doi.org/10.1021/es104287n

Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., & Fatta-Kassinos, D. (2010). Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO2 photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, *161*(1), 53–59. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.020

Al-hamadani, Y. A. J., Lee, G., Kim, S., Min, C., Jang, M., Her, N., Han, J., Kim, D., & Yoon, Y. (2018). Chemosphere Sonocatalytic degradation of carbamazepine and diclofenac in the presence of graphene oxides in aqueous solution. *Chemosphere*, *205*, 719–727. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.129

Attfield, J. P. (2002). “A” cation control of perovskite properties. *Crystal Engineering*, *5*(3-4 SPEC.), 427–438. https://doi.org/10.1016/S1463-0184(02)00054-0

Baird, R. B., Eaton, A. D., & Rice, E. W. (2017). 2540 B. Total Solids Dried at 103–105°C & 5220 B. Open Reflux Method. *Standard Method For the Examination for Water and Wastewater.*, 185 & 587.

Ben Ouada, S., Ben Ali, R., Cimetiere, N., Leboulanger, C., Ben Ouada, H., & Sayadi, S. (2019). Biodegradation of diclofenac by two green microalgae: Picocystis sp. and Graesiella sp. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *186*(September), 109769. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109769

Cai, M., Li, R., Xie, Z., Huang, J., Zeng, Y., Zhang, Q., Liu, H., Lv, W., & Liu, G. (2019). Synthesis of a core-shell heterostructured MoS2/Cd0.9Zn0.1S photocatalyst for the degradation of diclofenac under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, *259*(March), 118033. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118033

Chen, P., Zhang, Q., Su, Y., Shen, L., Wang, F., & Liu, H. (2018). Accelerated photocatalytic degradation of diclofenac by a novel CQDs / BiOCOOH hybrid material under visible-light irradiation : Dechloridation , detoxicity , and a new superoxide radical model study. *Chemical Engineering Journal*, *332*(July 2017), 737–748. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.118

Chen, X., Yu, C., Zhu, R., Li, N., Chen, J., Lin, Q., Xu, S., Chen, X., & Wang, H. (2020). Photocatalytic performance and mechanism of Z-Scheme CuBi2O4/Ag3PO4 in the degradation of diclofenac sodium under visible light irradiation: Effects of pH, H2O2, and S2O82−. *Science of the Total Environment*, *711*, 134643. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134643

Da Silva, L. F., Maia, L. J. Q., Bernardi, M. I. B., Andrés, J. A., & Mastelaro, V. R. (2011). An improved method for preparation of SrTiO3 nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, *125*(1–2), 168–173. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.001

Díaz-Rodríguez, D., Palacios-Antón, M. E., Santana, R. M. D. R., Quiroz-Fernández, L. S., Gómez-Salcedo, Y., de Lucena, A. L. A., Napoleão, D. C., & Rodriguez-Diaz, J. M. (2020). Comparative Study of the Degradation of the Diclofenac Drug Using Photo-Peroxidation and Heterogeneous Photocatalysis with UV-C and Solar Radiation. *Water, Air, and Soil Pollution*, *231*(4). https://doi.org/10.1007/s11270-020-04497-y

Dorenbos, P., Andriessen, J., & Van Eijk, C. W. E. (2003). 4Fn-15D Centroid Shift in Lanthanides and Relation With Anion Polarizability, Covalency, and Cation

Electronegativity. *Journal of Solid State Chemistry*, *171*(1–2), 133–136. https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00196-2

Duan, Q., Wang, J., Ding, C., Ding, H., Guo, S., Jia, Y., Liu, P., & Zhang, K. (2017). Partial oxidation of methane over Ni based catalyst derived from order mesoporous LaNiO3perovskite prepared by modified nanocasting method. *Fuel*, *193*, 112–118. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.033

Gani, K. M., Hlongwa, N., Abunama, T., Kumari, S., & Bux, F. (2020). Emerging contaminants in South African water environment- a critical review of their occurrence, sources and ecotoxicological risks. *Chemosphere*, *xxxx*, 128737. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128737

Hanif, H., Waseem, A., Kali, S., Qureshi, N. A., Majid, M., Iqbal, M., Ur-Rehman, T., Tahir, M., Yousaf, S., Iqbal, M. M., Khan, I. A., & Zafar, M. I. (2020). Environmental risk assessment of diclofenac residues in surface waters and wastewater: a hidden global threat to aquatic ecosystem. *Environmental Monitoring and Assessment*, *192*(4), 204. https://doi.org/10.1007/s10661-020-8151-3

Hernández-Granados, A., Corpus-Mendoza, A. N., Moreno-Romero, P. M., Rodríguez-Castañeda, C. A., Pascoe-Sussoni, J. E., Castelo-González, O. A., Menchaca-Campos, E. C., Escorcia-García, J., & Hu, H. (2019). Optically uniform thin films of mesoporous TiO2 for perovskite solar cell applications. *Optical Materials*, *88*(January), 695–703. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.044

Jones, G. O., & Thomas, P. A. (2002). Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na0.5Bi0.5TiO3. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, *58*(2), 168–178. https://doi.org/10.1107/S0108768101020845

Karmakar, B., & Annapurna, K. (2007). *Blue , green and red upconversions in Ho 2 O 3 - doped fluorophosphate glasses*. *353*, 1377–1382. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.057

Knight, K. S., & Bonanos, N. (1995). The crystal structures of some doped and undoped alkaline earth cerate perovskites. *Materials Research Bulletin*, *30*(3), 347–356. https://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00009-7

Kokhanovsky, A. A. (2007). Physical interpretation and accuracy of the Kubelka{\textendash}Munk theory. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *40*(7), 2210–2216. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/7/053

Lamastra, L., Balderacchi, M., & Trevisan, M. (2016). Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX*, *3*(May), 459–476. https://doi.org/10.1016/j.mex.2016.05.008

Li, F., Yu, K., Lou, L. L., Su, Z., & Liu, S. (2010). Theoretical and experimental study of La/Ni co-doped SrTiO3 photocatalyst. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, *172*(2), 136–141. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.04.036

Li, X., Jia, Y., Zhou, M., Ding, L., Su, X., & Sun, J. (2020). Degradation of Diclofenac Sodium by Pre-magnetization Fe0/Persulfate System: Efficiency and Degradation Pathway Study. *Water, Air, and Soil Pollution*, *231*(6). https://doi.org/10.1007/s11270-020-04650-7

Liang, L., Wencong, L., & Nianyi, C. (2004). On the criteria of formation and lattice distortion of perovskite-type complex halides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *65*(5), 855–860. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.08.021

Liu, L., Jia, J., Sun, T., & Zhang, H. (2018). A facile method for scalable preparation of

mesoporous structured SmMnO3 perovskites sheets for efficient catalytic oxidation of toluene. *Materials Letters*, *212*, 107–110. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.048

Liu, W., Li, Y., Liu, F., Jiang, W., Zhang, D., & Liang, J. (2019). Visible-light-driven photocatalytic degradation of diclofenac by carbon quantum dots modified porous g-C3N4: Mechanisms, degradation pathway and DFT calculation. *Water Research*, *151*, 8–19. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.084

Macalik, L., Ma, M., Solarz, P., Fuentes, A. F., Matsuhira, K., & Hiroi, Z. (2009). *Optical spectroscopy of the geometrically frustrated pyrochlore Ho 2 Ti 2 O 7*. *31*, 790–794. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.09.001

Machida, M., Yabunaka, J., Kijima, T., & Matsushima, S. (2001). *Electronic structure of layered tantalates photocatalysts , RbLnTa 2 O 7 (Ln 5 La , Pr , Nd , and Sm) q*. *3*, 545–550.

Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible. (n.d.). *Resolucion 0631 de 2015.pdf*.

Morales, F. T., Guadalupe, G., & Arizaga, C. (2017). *EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDOS MIXTOS DE Al2O3-Ga2O3*. *6*, 246–252.

Park, G. Do, Lee, C. W., & Nam, K. T. (2018). Recent advances and perspectives of halide perovskite photocatalyst. *Current Opinion in Electrochemistry*, *11*, 98–104. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.09.009

Perovskites, L. M. M., Rodr, L. M., Ehrenberg, H., & Att, J. P. (1999). *Cation Size Variance Effects in High-Tolerance Factor*. *25*, 20–25.

Pesqueira, J. F. J. R., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2020). A life cycle assessment of solar-based treatments (H2O2, TiO2 photocatalysis, circumneutral photo-Fenton) for the removal of organic micropollutants. *Science of The Total Environment*, 143258. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143258

Pinasseau, L., Wiest, L., Volatier, L., Mermillod-Blondin, F., & Vulliet, E. (2020). Emerging polar pollutants in groundwater: Potential impact of urban stormwater infiltration practices. *Environmental Pollution*, *266*, 115387. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115387

Reichert, G., Hilgert, S., Fuchs, S., & Azevedo, J. C. R. (2019). Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution*, *255*. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140

Rueda-Salaya, L., Hernández-Ramírez, A., Hinojosa-Reyes, L., Guzmán-Mar, J. L., Villanueva-Rodríguez, M., & Sánchez-Cervantes, E. (2020). Solar photocatalytic degradation of diclofenac aqueous solution using fluorine doped zinc oxide as catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *391*(January), 112364. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112364

Safari, S., Seyed Ahmadian, S. M., & Amani-Ghadim, A. R. (2020). Visible light photocatalytic activity enhancing of MTiO3 perovskites by M cation (M = Co, Cu, and Ni) substitution and Gadolinium doping. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *394*(December 2019), 112461. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112461

Sakata, Y., Miyoshi, Y., Maeda, T., Ishikiriyama, K., Yamazaki, Y., Imamura, H., Ham, Y., Hisatomi, T., Kubota, J., Yamakata, A., & Domen, K. (2016). Photocatalytic property of metal ion added SrTiO3 to Overall H2O splitting. *Applied Catalysis A: General*, *521*, 227–232. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.013

Sein, M. M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T. C., Golloch, A., & Von Sonntag, C. (2008). Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution. *Environmental Science and Technology*, *42*(17), 6656–6662. https://doi.org/10.1021/es8008612

Sharma, B. M., Bečanová, J., Scheringer, M., Sharma, A., Bharat, G. K., Whitehead, P. G., Klánová, J., & Nizzetto, L. (2019). Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. *Science of the Total Environment*, *646*, 1459–1467. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.235

Shi, J., Zheng, J., Hu, Y., & Zhao, Y. (2007). *Influence of Fe 3 + and Ho 3 + co-doping on the photocatalytic activity of TiO 2*. *106*, 247–249. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.042

Shojaeimehr, T., Tasbihi, M., Acharjya, A., Thomas, A., Schomäcker, R., & Schwarze, M. (2020). Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *388*(July 2019), 112182. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112182

Skvortsova, L. N., Bolgaru, K. A., Sherstoboeva, M. V., & Dychko, K. A. (2020). Degradation of Diclofenac in Aqueous Solutions under Conditions of Combined Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, *94*(6), 1248–1253. https://doi.org/10.1134/S0036024420060242

Tio, L., Rodríguez, J. I., Martínez, L. M. T., Várez, A., León, C., Santamaría, J., & Sanz, J. (2002). *Relación de la estructura con las propiedades eléctricas en solución*. *V*(1).

Tominaga, F. K., Dos Santos Batista, A. P., Silva Costa Teixeira, A. C., & Borrely, S. I. (2018). Degradation of diclofenac by electron beam irradiaton: Toxicitiy removal, by-products identification and effect of another pharmaceutical compound. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(4), 4605–4611.

https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.065

Tong, Y., Lu, L., Yang, X., & Wang, X. (2008). Characterization and their photocatalytic properties of Ln 2 Zr 2 O 7 (Ln ¼ La , Nd , Sm , Dy , Er) nanocrystals by stearic acid method. *Solid State Sciences*, *10*(10), 1379–1383. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.01.027

Trawiński, J., Skibiński, R., & Szymański, P. (2018). Investigation of the photolysis and TiO2, SrTiO3, H2O2-mediated photocatalysis of an antipsychotic drug loxapine – Evaluation of kinetics, identification of photoproducts, and in silico estimation of properties. *Chemosphere*, *204*, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.022

Troyanchuk, I. O., Kasper, N. V., Khalyavin, D. D., Chobot, A. N., Chobot, G. M., & Szymczak, H. (1998). Magnetic and structural phase transitions in some orthocobaltites doped by Ba or Sr ions. *Journal of Physics Condensed Matter*, *10*(28), 6381–6389. https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/28/017

Tu, S., Huang, H., Zhang, T., & Zhang, Y. (2017). Controllable synthesis of multi-responsive ferroelectric layered perovskite-like Bi4Ti3O12: Photocatalysis and piezoelectric-catalysis and mechanism insight. *Applied Catalysis B: Environmental*, *219*, 550–562. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.001

Vashisht, D., Kumar, A., Mehta, S. K., & Ibhadon, A. (2020). Analysis of emerging contaminants: A case study of the underground and drinking water samples in Chandigarh, India. *Environmental Advances*, *1*(June), 100002. https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100002

Zhang, C., Zhao, P., Liu, S., & Yu, K. (2019). Three-dimensionally ordered macroporous perovskite materials for environmental applications. *Chinese Journal of Catalysis*,

40(9), 1324–1338. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63341-3

Zhang, Y., Zhang, H., Xu, Y., & Wang, Y. (2004). *Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO 2*. *177*, 3490–3498. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.05.026