

Degradación fotocatalítica de ibuprofeno y paracetamol utilizando materiales de TiO₂-ZnO bajo irradiación UV

Alan Ruiz Reyna, Mayerli Cristina Rivera Mendoza, Alondra Aleida Olalde Galindo, Silvia Geraldine Hernández Pérez, Aaron Iván Rodríguez Hernández, Arely Ximena Villalpando Hernández, José María Solís Murillo, Claudia Martínez Gómez*.

Departamento de Química, Sede Noria Alta, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, C.P. 36050 Guanajuato, México. claudia.martinez@ugto.mx

RESUMEN

Actualmente, la escasez de agua potable es uno de los principales problemas de los seres vivos debido a la mala disposición de residuos, uso desmedido de este recurso y sobreexplotación demográfica. Debido a esto, existen procesos de oxidación avanzada encargados de estudiar la forma de reciclar el agua, dentro de los más eficaces se encuentra la fotodegradación catalítica, la cual ha demostrado alta eficiencia en la mineralización de una amplia gama de moléculas tóxicas empleando radiación solar o UV y el uso de catalizadores para la producción de radicales hidroxilos en la oxidación de contaminantes. Por ello, en el presente trabajo se plantea el estudio de la fotodegradación catalítica de los contaminantes de ibuprofeno y paracetamol utilizando catalizadores TiO₂-ZnO con diferentes contenidos de ZnO (5%, 10%, y 15% en peso) bajo irradiación UV. Los materiales de TiO₂ y ZnO en sinergia demostraron ser eficaces en la degradación de estos fármacos, mejorando la eficiencia de cargas y mayor absorción de luz UV.

Palabras clave: Fotodegradación, Aguas Residuales, TiO₂-ZnO, Paracetamol, Ibuprofeno.

INTRODUCCIÓN

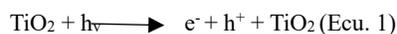
La contaminación del agua es una problemática global debido a la acumulación de residuos de contaminantes farmacéuticos que comprometen la calidad de este recurso no renovable y esencial para los seres vivos [1]. La necesidad de métodos efectivos para el tratamiento y reciclaje del agua es cada vez más urgente, especialmente para eliminar compuestos tóxicos que no pueden ser tratados con técnicas convencionales. En la última década, se han detectado trazas de productos farmacéuticos, incluidas aguas superficiales, residuales, subterráneas y, en menor medida, en agua potable [2], debido a la alta resistencia de los medicamentos en el medio ambiente y la exposición continua con seres vivos, se convierten en residuos peligrosos y perjudiciales para la salud pública [3]. La contaminación ambiental y, en particular, la contaminación del agua por productos farmacéuticos ha aumentado notablemente a lo largo de los años debido a su uso continuo y excesivo sobre todo durante la pandemia [4]. El ibuprofeno y paracetamol son dos medicamentos muy utilizados en todo el mundo y de difícil eliminación en aguas residuales por su estabilidad química y grupos funcionales [5]. Para la eliminación de estos fármacos, se han reportado procesos de tratamiento convencionales y no convencionales como coagulación-floculación, biodegradación, biofiltración, ozonización, precipitación química, procesos de oxidación avanzada homogénea combinados (AOP) y adsorción [6].

Los procesos de oxidación avanzada (POA's), y en particular la fotocatalisis, han mostrado resultados prometedores. La fotocatalisis utiliza radiación solar o UV y catalizadores semiconductores como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CeO₂, etc. [7], para generar radicales hidroxilos que oxidan los contaminantes hasta su mineralización que no se eliminan fácilmente o por completo mediante tratamientos convencionales, siendo esta técnica una opción prometedora para la eliminación de residuos farmacéuticos como ibuprofeno y paracetamol en el agua residual [8].

Los materiales de TiO_2 se presentan como una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales [9], sin embargo, recientes investigaciones demuestran que una modificación del TiO_2 mejora su actividad catalítica [10]. Por ello en el presente trabajo se estudia la degradación fotocatalítica de ibuprofeno y paracetamol, dos contaminantes farmacéuticos emergentes, utilizando catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ para su mineralización. Estos medicamentos, ampliamente utilizados como analgésicos y antiinflamatorios, son comunes en las aguas residuales y de difícil eliminación.

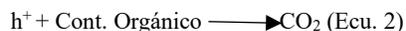
La combinación e interacción de TiO_2 y ZnO ha demostrado ser eficaz, mejorando la eficiencia de la fotocatalisis y proporcionando una solución viable para la eliminación de estos contaminantes en aguas residuales ya que, los contaminantes orgánicos en presencia de estos materiales son degradados en presencia de un semiconductor usado como fotocatalizador con una fuente de luz (UV), y un agente oxidante como el oxígeno. Los fotones con energías superiores a la energía de banda prohibida (E_g) pueden dar lugar a la excitación de los electrones de la banda de valencia (BV) que a su vez promueven las reacciones posibles. La absorción de fotones con longitudes de onda de energía más bajas o con longitudes de onda más largas provocan la disipación de energía en forma de calor. La iluminación de la superficie fotocatalítica con energía suficiente conduce a la formación de un hueco positivo (h^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción (BC).

El hueco positivo actúa como agente oxidante interactuando con el contaminante y con el agua de la reacción para producir radicales OH, mientras que el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno absorbido sobre el fotocatalizador (TiO_2). La activación de TiO_2 por luz UV puede ser representada con la ecuación 1.



En esta reacción el h^+ es el agente oxidante y el e^- es el agente reductor.

La reacción de oxidación y la de reducción se representan con los siguientes pasos:
Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



Degradación de contaminantes orgánicos:



En un proceso fotocatalítico como se muestra en la figura 1 es indispensable la energía de activación y un material que funcione como fotocatalizador para mineralizar compuestos de naturaleza tóxica obteniendo CO_2 y H_2O como principales productos de reacción.

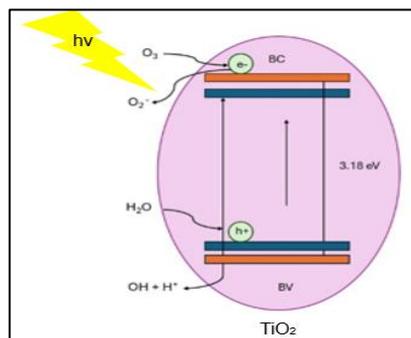


Figura 1. Diagrama fotocatalítico

Es por ello por lo que en el presente trabajo se plantea la síntesis y el uso de partículas de ZnO en la superficie del TiO_2 , para identificar el efecto de adición de ZnO variando el porcentaje (15, 10, 5% en peso) sobre la fotoactividad en la

degradación de contaminantes farmacéuticos emergentes como paracetamol e ibuprofeno en aguas residuales bajo irradiación UV.

METODOLOGÍA

Preparación de los catalizadores TiO₂-ZnO

Los catalizadores se prepararon mediante la síntesis de sol-gel, se utilizaron como precursores isopropóxido de titanio y acetilacetonato de zinc, bajo reacción en un medio ácido con un pH de 3.5 durante cuatro horas. Las proporciones en peso para TiO₂ fueron del 85%, 90% y 95%, y para el ZnO fueron del 15%, 10% y 5%. Posteriormente los materiales obtenidos en la síntesis se calcinaron a 450°C durante 4 horas y se analizaron por diferentes técnicas de caracterización para conocer sus propiedades fisicoquímicas.

Evaluación fotocatalítica

La fotodegradación catalítica se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo batch de 250 ml, las soluciones de estudio fueron de ibuprofeno y paracetamol con una concentración de 40 ppm cada una, lámpara PenRay y 100 mg de catalizador. El avance de la reacción se realizó a temperatura ambiente y agitación, tomando muestras en lapsos de 30 minutos y hasta 300 minutos, evaluando cada muestra en un espectrómetro UV-Vis, siguiendo la longitud de onda específica de cada contaminante respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis DRX

La figura 2 muestra el análisis de difracción de rayos X (DRX) donde se muestran los materiales catalíticos (TiO₂, TZ05, TZ10, TZ15), se observan picos característicos de la fase anatasa de TiO₂, siendo la señal principal alrededor de 25° (2θ).

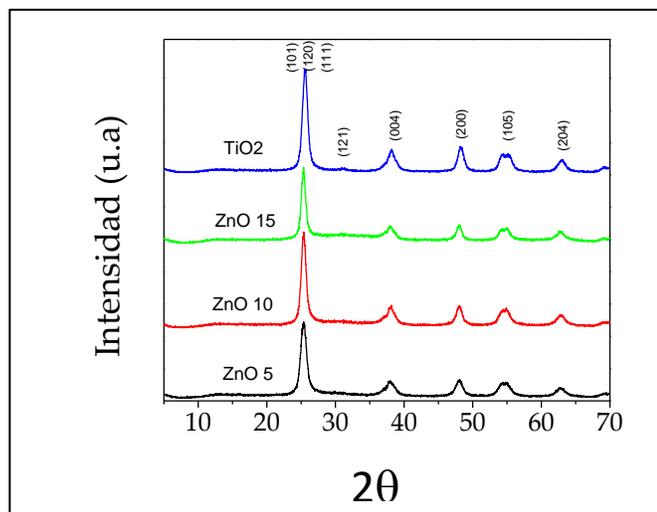


Figura 2. Patrones de Difracción para los catalizadores.

Las variaciones en las intensidades de los picos en cada una de las muestras se deben a la diferencia de cristalinidad y tamaño de partícula entre los materiales. Como se ha reportado en bibliografía [11], la modificación en la intensidad de

señales del material de referencia de TiO_2 comparada con los demás materiales se debe a cambios en las propiedades fisicoquímicas por la impregnación del ZnO .

El TiO_2 puede estar presente en tres posibles fases cristalinas distintas (anatasa, rutilo y brookita), cuya formación depende de las condiciones de síntesis específicas empleadas en la preparación del material. Los resultados en la tabla 1 demostraron la presencia de la fase: anatasa. Investigaciones previas han demostrado que una mayor proporción de fase anatasa es particularmente beneficiosa para aplicaciones fotocatalíticas. Esta superioridad se atribuye a las propiedades fotocatalíticas mejoradas de la anatasa, principalmente debido a su capacidad para reducir la recombinación del par electrón-hueco [12,13].

De acuerdo con la tabla 1 es posible observar que las muestras modificadas con ZnO (TZ05, TZ10, TZ15) presentan algunos de estos un tamaño de cristal significativamente más pequeño en comparación con el TiO_2 puro. El tamaño de cristal para TZ10 es más pequeño (4 nm), lo que puede contribuir a su superior actividad fotocatalítica.

Tabla 1. Fases cristalinas, tamaño de cristal y energía de banda prohibida de los materiales TiO_2 - ZnO .

Catalizador	Fase Cristalina	Tamaño de cristal (nm)	E_g (eV)
TiO_2	Anatasa	10.8	3.13
TZ05	Anatasa	7.8	3.14
TZ10	Anatasa	4.0	3.14
TZ15	Anatasa	6.1	3.16

En el análisis de banda prohibida (E_g) se observa como resultado un aumento en el valor para los materiales impregnados con ZnO comparados con el TiO_2 de referencia aumentando la diferencia de energía entre el estado ligado y el estado libre, entre la banda de valencia y la banda de conducción de los materiales.

Fotodegradación del paracetamol

En la figura 3 se observa el análisis de resultados para la degradación de paracetamol, la muestra TZ10 muestra una mayor actividad fotocatalítica, degradando el paracetamol en menor tiempo comparado con TZ15 y TZ05 que muestran una actividad intermedia. También es posible observar que el TiO_2 puro exhibe la menor actividad fotocatalítica para la degradación de paracetamol demostrando que los materiales en conjunto de TiO_2 - ZnO resaltan sus propiedades fotocatalíticas mejorando su actividad.

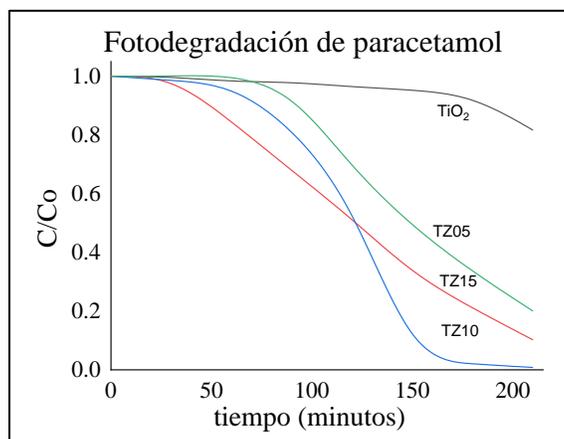


Figura 3. Velocidad de degradación relativa del paracetamol con los catalizadores de TiO_2 - ZnO

La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo bajo la presencia de la luz UV, ya que en ausencia de luz los catalizadores no presentan actividad en la degradación de la molécula.

Fotodegradación del ibuprofeno

Diversos estudios han evaluado la actividad que presenta el TiO_2 en fase anatasa, manipulando solo el pH [14]. Aunque estos experimentos arrojaron resultados satisfactorios, se observó una mejora significativa en la actividad fotocatalítica al utilizar mezclas de TiO_2 y ZnO . Esta combinación ha demostrado ser particularmente muy eficiente, permitiendo reducir los tiempos de degradación de la molécula de ibuprofeno.

En la figura 4 se observan los resultados de degradación en la molécula, observando que el catalizador de TZ10 tiene una mayor actividad fotocatalítica en la degradación del contaminante.

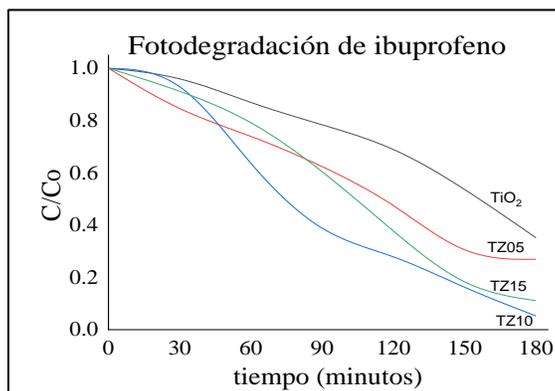


Figura 4. Velocidad de degradación relativa del Ibuprofeno con los catalizadores de TiO_2 y ZnO

Los materiales de TZ15 y TZ05 presentan una actividad intermedia, y por su parte el TiO_2 puro tiene la menor actividad para la degradación del ibuprofeno demostrando la sinergia entre el TiO_2 y ZnO para una mejor actividad en la degradación de fármacos.

La adición al 10% de ZnO sobre el TiO_2 demuestra una mejor actividad fotocatalítica dando como resultado un mayor rendimiento en la degradación de las dos moléculas de estudio, esta mejora puede ser atribuida a:

- Tamaño de cristal más pequeño, aumentando el área superficial para las reacciones.
- Posibles efectos sinérgicos entre TiO_2 y ZnO .
- Potencial reducción en la recombinación electrón-hueco.

De manera general el contenido que parece ser el óptimo de ZnO es alrededor del 10%, ya que si se presentan cantidades mayores (TZ15) o menores (TZ05) se puede observar actividad reducida comparada con TZ10. Esto sugiere un equilibrio entre los beneficios de la adición de ZnO y el mantenimiento de las propiedades inherentes del TiO_2 .

CONCLUSIÓN

En el presente estudio se sintetizaron y evaluaron las propiedades fotocatalíticas de una serie de catalizadores de TiO_2 - ZnO a diferentes concentraciones de ZnO (5, 10, 15% en peso) para la degradación de ibuprofeno y paracetamol dando óptimos resultados para combatir la contaminación farmacéutica en aguas residuales. Las pruebas fotocatalíticas demuestran que al incorporar el ZnO sobre el TiO_2 se mejora significativamente el proceso de degradación de estos fármacos bajo irradiación UV y en condiciones suaves de reacción. Los resultados en conjunto indican que el catalizador TZ10, que contiene una impregnación óptima de 10% de ZnO , demostró un mayor rendimiento en la degradación de ambos fármacos, dando lugar a especies reactivas de oxígeno en la superficie del catalizador, ya que estas especies son energéticamente viables para la degradación de paracetamol e ibuprofeno. El análisis de DRX demuestra la presencia e interacción de la red cristalina del catalizador TZ10 y su efecto favorable del tamaño de cristal (4.0 nm), ya que un aumento de ZnO mayor que 10 % en peso puede influir negativamente en la fotoactividad y la superficie disponible para las reacciones de oxidación y reducción. La combinación de TiO_2 y ZnO mejora la separación de cargas y reduce la recombinación de electrones demostrando una favorable alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – a review – part I. Chemosphere, 75(4), 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>

- [2] Kaur, A., Umar, A., & Kansal, S. K. (2015). Sunlight-driven photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drug based on tio₂ quantum dots. *Journal of Colloid and Interface Science*, 459, 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.010>
- [3] Kaur, A., Umar, A., & Kansal, S. K. (2016). Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Applied Catalysis A: General*, 510, 134–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.008>
- [4] Jamil, T. (2024). Photocatalytic Ozonation-Electrofluculation Process for the Treatment of Pharmaceutical Wastewater Using Modified Bentonite /UV/Tio₂/Zno. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-4567955/v1>
- [5] Kaur, A., Umar, A., & Kansal, S. K. (2016). Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Applied Catalysis A: General*, 510, 134–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.008>
- [6] Asadi, A. (2021). Bench-Scale Study of Aqueous MTBE Degradation by Combined Advanced Oxidation and Biological Processes. <https://doi.org/10.32920/ryerson.14653470.v1>
- [7] Zhang, H., Zhang, P., Ji, Y., Tian, J., & Du, Z. (2015). Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P25-tio₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Chemical Engineering Journal*, 262, 1108–1115. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2014.10.019>
- [8] Spence, S. D. (2012). J100-10: The National Standard for Water & Wastewater vulnerability assessments. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2012(1), 484–486. <https://doi.org/10.2175/193864712811694343>
- [9] Uheida, A., Mohamed, A., Belaqiz, M., & Nasser, W. S. (2019). Photocatalytic degradation of ibuprofen, naproxen, and Cetirizine using PAN-MWCNT nanofibers crosslinked TiO₂-NH₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 212, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.030>
- [10] Eslami, A., Amini, M. M., Asadi, A., Safari, A. A., & Daglioglu, N. (2020). Photocatalytic degradation of ibuprofen and naproxen in water over NS-tio₂ coating on polycarbonate: Process modeling and intermediates identification. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107888. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107888>
- [11] Kubiak, A., Żółtowska, S., Bartkowiak, A., Gabała, E., Sacharczuk, N., Zalas, M., Siwińska-Ciesielczyk, K., & Jesionowski, T. (2021). The tio₂-zno systems with multifunctional applications in photoactive processes—efficient photocatalyst under UV-led light and electrode materials in dsscs. *Materials*, 14(20), 6063. <https://doi.org/10.3390/ma14206063>
- [12] Miranda, M. O., Cabral Cavalcanti, W. E., Barbosa, F. F., Antonio de Sousa, J., Ivan da Silva, F., Pergher, S. B., & Braga, T. P. (2021). Photocatalytic degradation of ibuprofen using titanium oxide: Insights into the mechanism and preferential attack of radicals. *RSC Advances*, 11(44), 27720–27733. <https://doi.org/10.1039/d1ra04340d>
- [13] Trujillano, R., Rives, V., & García, I. (2022). Photocatalytic degradation of paracetamol in aqueous medium using tio₂ prepared by the sol–gel method. *Molecules*, 27(9), 2904. <https://doi.org/10.3390/molecules27092904>
- [14] Khedr, T. M., El-Sheikh, S. M., Ismail, A. A., & Bahnemann, D. W. (2019). Highly efficient solar light-assisted Tio₂ nanocrystalline for photodegradation of Ibuprofen Drug. *Optical Materials*, 88, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.027>