

Degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes (naproxeno y diclofenaco) utilizando catalizadores de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ con irradiación UV

Alan Ruiz Reyna¹, José María Solís Murillo^{1*}, Claudia Martínez Gómez^{1*}

¹Departamento de Química, Sede Noria Alta, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, C. P. 36050 Guanajuato, Gto, México. claudia.martinez@ugto.mx^{1*}

Resumen

La aparición de contaminantes emergentes que incluyen diferentes fármacos de uso cotidiano por los seres humanos y una amplia gama de compuestos químicos en los recursos hídricos ha generado una reciente preocupación debido a sus posibles impactos en la salud humana y el equilibrio ambiental. Estos compuestos aún no regulados, no son fácilmente eliminados por los sistemas tradicionales de tratamiento de aguas residuales. A pesar de encontrarse en concentraciones muy bajas, diversos estudios han demostrado que son capaces de convertirse en una amenaza ambiental significativa. Por ello, en el presente trabajo de investigación se plantea el estudio de la fotodegradación catalítica de los fármacos emergentes de naproxeno y diclofenaco utilizando catalizadores de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ con diferentes concentraciones en peso de ZnO (0.5, 1.5 y 2.5 %) bajo irradiación UV en estándares de laboratorio y aguas de desecho reales. Los materiales de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ en sinergia demostraron ser más eficaces en la degradación de estos fármacos que el material de CeO_2 comercial, mejorando la eficiencia de cargas y mayor absorción de luz UV.

Palabras clave: Fotodegradación; Aguas Residuales; $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$; Naproxeno; Diclofenaco.

Introducción

En las últimas décadas, la creciente presencia de contaminantes emergentes en cuerpos de agua ha generado una creciente preocupación ambiental, especialmente en lo que respecta a productos farmacéuticos. Estos compuestos, ampliamente utilizados y escasamente eliminados en los procesos convencionales de tratamiento de aguas, han sido detectados en diversos entornos acuáticos a nivel global [1]. Entre los más comúnmente encontrados se destacan el naproxeno y el diclofenaco, antiinflamatorios no esteroideos de uso extendido, los cuales han sido identificados en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, ríos y lagos, indicando su persistencia y circulación continua en el ambiente [2]. Estos compuestos han sido ampliamente reportados en efluentes domésticos, hospitales, estaciones de tratamiento de aguas residuales, e incluso en fuentes de agua potable, en concentraciones que varían entre ng/L y µg/L [3]. La persistencia de estos contaminantes se debe en gran parte a su baja biodegradabilidad, alta solubilidad y resistencia a los tratamientos físicos y biológicos tradicionales, tales como la sedimentación, filtración o digestión anaeróbica [4].

Estudios toxicológicos han documentado efectos adversos significativos de estos fármacos sobre organismos acuáticos, incluyendo peces, algas y crustáceos, con impactos que abarcan desde alteraciones fisiológicas hasta efectos reproductivos crónicos [5].

En el caso del naproxeno, estudios farmacocinéticos indican que aproximadamente un 95% del compuesto administrado oralmente es excretado en forma inalterada en la orina, lo cual favorece su constante ingreso a los sistemas de tratamiento [6]. De manera similar, el diclofenaco, metabolizado parcialmente en el hígado, también es liberado en formas activas al medio ambiente. Estas condiciones contribuyen a su acumulación en el entorno acuático y, en consecuencia, a su interacción con la biota acuática. Diversas investigaciones han demostrado que estos fármacos provocan efectos crónicos en organismos acuáticos, como alteraciones hormonales, daño hepático, cambios en la reproducción y comportamiento en peces, inhibición del crecimiento en algas, y mortalidad en invertebrados [7].

Ante la limitada efectividad de los tratamientos convencionales, se han desarrollado e investigado alternativas tecnológicas más avanzadas, dentro de las cuales destaca la fotodegradación inducida por radiación ultravioleta (UV). Esta técnica se basa en la ruptura de enlaces químicos mediante la absorción de energía fotónica, proceso que puede ser potenciado mediante la incorporación de fotocatalizadores [8]. Tanto el naproxeno como el diclofenaco presentan picos de absorción en la región UV (principalmente entre 200 y 300 nm), lo que los hace susceptibles a este tipo de tratamiento. Sin embargo, la eficiencia de la fotodegradación directa es generalmente limitada, por lo cual el uso de materiales catalíticos resulta esencial para mejorar la velocidad de degradación y la mineralización completa de los compuestos.

En este contexto, los catalizadores semiconductores basados en óxidos metálicos han demostrado ser una alternativa efectiva. Entre ellos, el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de cerio (CeO₂) han sido ampliamente estudiados por sus propiedades ópticas y electrónicas. El CeO₂ posee una alta capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno debido a la transición entre los estados de oxidación Ce³⁺/Ce⁴⁺, mientras que el ZnO tiene una banda prohibida adecuada para la absorción en el rango UV, aunque su eficiencia puede estar limitada por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados [9]. La combinación de ambos óxidos en sistemas heteroestructurados CeO₂-ZnO ha mostrado sinergias notables, ya que la incorporación de Zn²⁺ en la matriz de CeO₂ favorece la formación de vacantes de oxígeno, reduce la banda prohibida del sistema y promueve una separación más eficiente de las cargas fotoinducidas [10].

Por ello, el presente trabajo de investigación se centra en la síntesis de catalizadores compuestos de óxidos mixtos CeO₂-ZnO, con distintas concentraciones de ZnO (0.5, 1.5 y 2.5 % en peso) impregnadas sobre la superficie de CeO₂. El objetivo principal es evaluar el efecto sinérgico de los catalizadores CeO₂-ZnO sobre la eficiencia fotocatalítica en condiciones controladas de laboratorio y aguas residuales reales en la degradación de naproxeno y diclofenaco bajo irradiación UV, contribuyendo a una alternativa óptima para remediación ambiental de aguas contaminadas por compuestos emergentes.

Metodología

Preparación de los catalizadores CeO₂-ZnO

Los materiales catalíticos se sintetizaron por el método de impregnación húmeda, utilizando como precursores óxido de cerio (Sigma-Aldrich, 99 %), acetilacetato de zinc (Sigma-Aldrich) y agua desionizada bajo condiciones de reacción ácidas. Se prepararon las diferentes soluciones variando el porcentaje en peso (0.5, 1.5 y 2.5 %) de ZnO para obtener los diferentes catalizadores, los materiales se llevaron a secar durante 12 horas a una temperatura de 120 °C y se activaron a una temperatura de calcinación de 450 °C durante 4 horas.

Evaluación fotocatalítica

La fotodegradación catalítica de los fármacos emergentes se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo bach con 200 ml de solución, las soluciones de estudio de naproxeno y diclofenaco se estudiaron a una concentración de 15 ppm cada contaminante en dos diferentes soluciones (agua desionizada y en agua real), una lámpara PenRay y 200 mg de catalizador. Las reacciones de estudio se realizaron a temperatura ambiente y agitación constante, tomando muestra en lapsos de 10 minutos para su evaluación en un espectrómetro UV-Vis, siguiendo la longitud de onda específica de cada fármaco respectivamente.

Resultados y Discusión

Análisis de fase por DRX

La figura 1 muestra los patrones de difracción de DRX de los materiales de CeO₂-ZnO con diferentes contenidos de ZnO. Las señales muestran una fase cúbica de la referencia comercial de CeO₂ (JCPDS Data Card No. 43-1002), los picos característicos se ubican en $2\theta = 28.5, 33.9, 47.8, 56.2, 58.5$ y 69.10 correspondientes a los planos de red correspondientes.

Los patrones de DRX en los fotocatalizadores de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ a diferentes concentraciones de ZnO (0.5, 1.5 y 2.5 %), muestran una interacción superficial del ZnO sobre el CeO_2 y a mayor concentración aumenta la intensidad de las señales correspondientes al ZnO demostrando la interacción de los compuestos de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$.

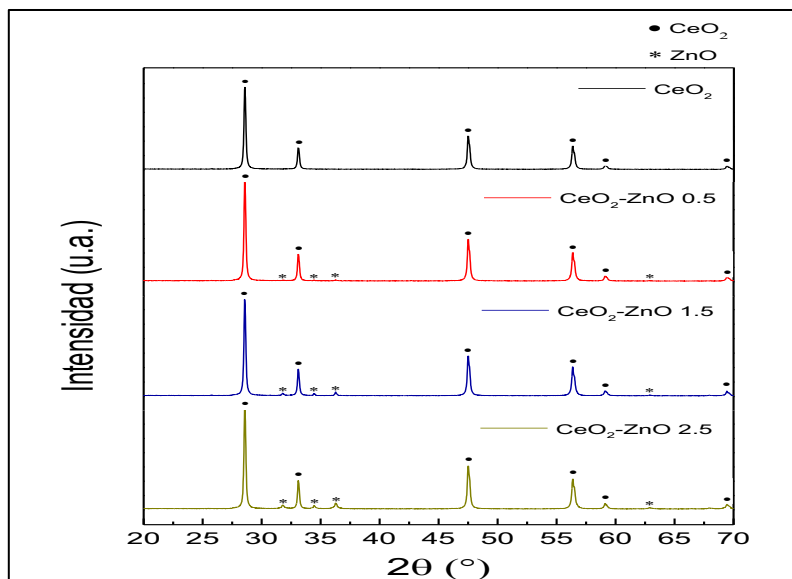


Figura 1. Difractograma de rayos X de materiales $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FT-IR de las nanopartículas de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ y CeO_2 puro se analizaron en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} como se observan en la Figura 2. Todos los materiales presentaron bandas de absorción en 506, 1383, 1623 y 3502 cm^{-1} . Las bandas centradas en $\sim 3502\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1623\text{ cm}^{-1}$ se asocian con la vibración de estiramiento y flexión del grupo hidroxilo de moléculas de H_2O absorbidas del medio ambiente.

La banda de los materiales en $\sim 1383\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la vibración de estiramiento de Ce-O-Ce y la banda ancha centrada en $\sim 506\text{ cm}^{-1}$ es responsable de la vibración de estiramiento para enlaces M – O (M = Ce y ZnO).

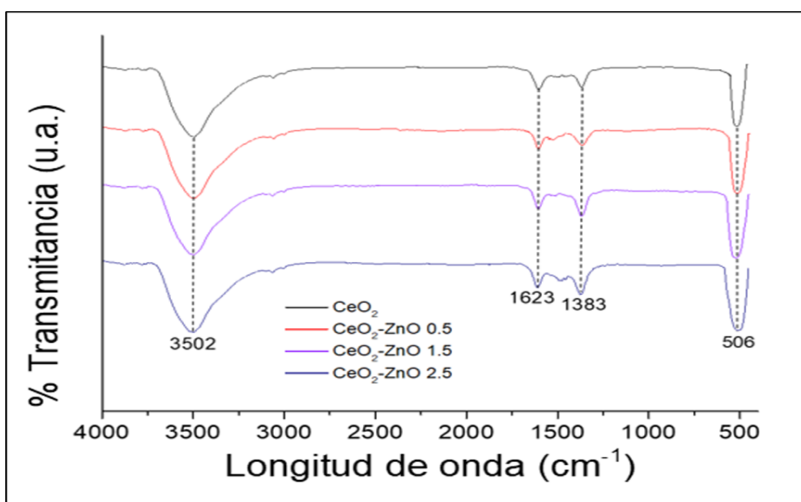


Figura 2. Espectro de FTIR de materiales $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$.

Características fisicoquímicas de los catalizadores $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$.

La tabla 1 muestra las propiedades de los catalizadores de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ como su composición química, determinación de banda prohibida y se calculó su tamaño de cristal utilizando la ecuación de Debye Scherrer.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$.

Catalizador	Composición Química (wt %)		Tamaño de cristal (nm)	Band gap
	CeO_2	ZnO		
CeO_2	100	--	46.22	3.06
$\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ 0.5	99.5	0.5	46.47	3.04
$\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ 1.5	98.5	1.5	46.56	2.98
$\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ 2.5	97.5	2.5	47.55	2.94

Fotodegradación de naproxeno utilizando catalizadores de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$

Se realizaron pruebas con los contaminantes propuestos, diclofenaco y naproxeno comercial, las cuales consistían en realizar la fotodegradación de estos con luz UV y catalizadores a base de cerio para contrastar el tiempo que tardaba en degradar los fármacos, se realizaron soluciones con 15 ppm de cada fármaco y en el caso de las mezclas de los 2 fármacos, la concentración total fue de 30 ppm. En las figuras (3, 4, 5, 6) se pueden ver que el comportamiento de estos varía dependiendo de la concentración de zinc y el medio en el que se encuentran debido a que se experimentó con 2 bases para las soluciones, agua desionizada y agua de la llave.

Se puede apreciar que el naproxeno y el diclofenaco son degradados casi en su totalidad únicamente con el catalizador del cerio, aunque el catalizador $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ que presenta la concentración mayor (2.5) también es una buena alternativa para degradarlo en su totalidad. En el caso de las mezclas, se puede visualizar que se degrada con éxito, en menor medida debido a que presenta una mayor concentración de contaminantes en contraste con las primeras muestras, pero es un resultado prometedor debido al tiempo de degradación y la cantidad degradada.

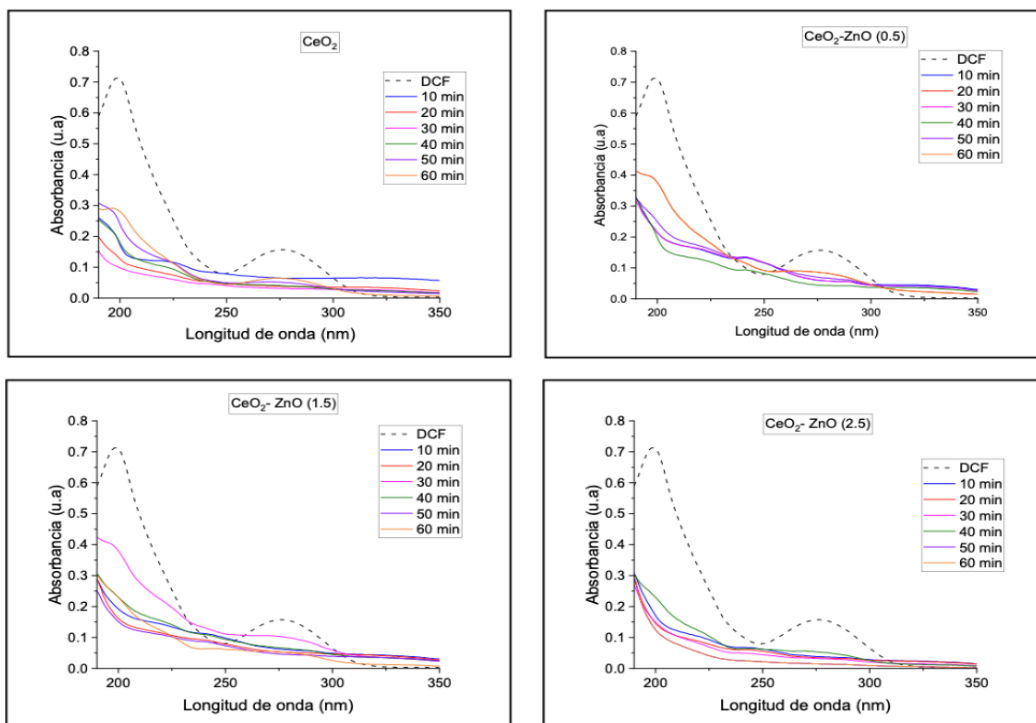


Figura 3. Espectros de UV del comportamiento del DCF en presencia de catalizadores con diferente concentración de ZnO (0.5, 1.5, 2.5).

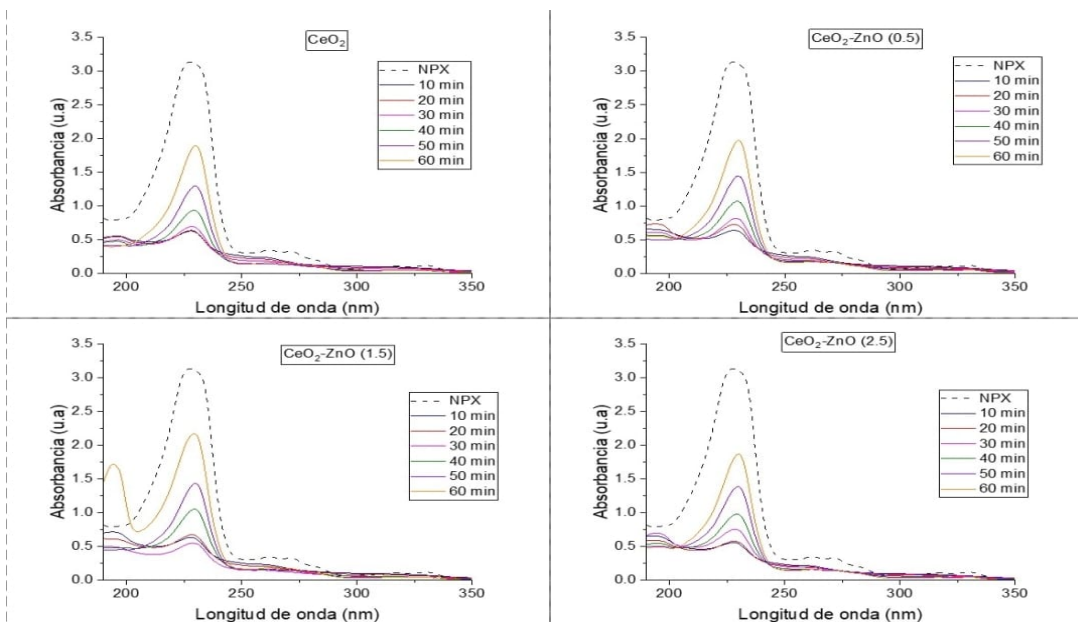


Figura 4 Espectros de UV del comportamiento del NPX en presencia de catalizadores con diferente concentración de ZnO (0.5, 1.5, 2.5).

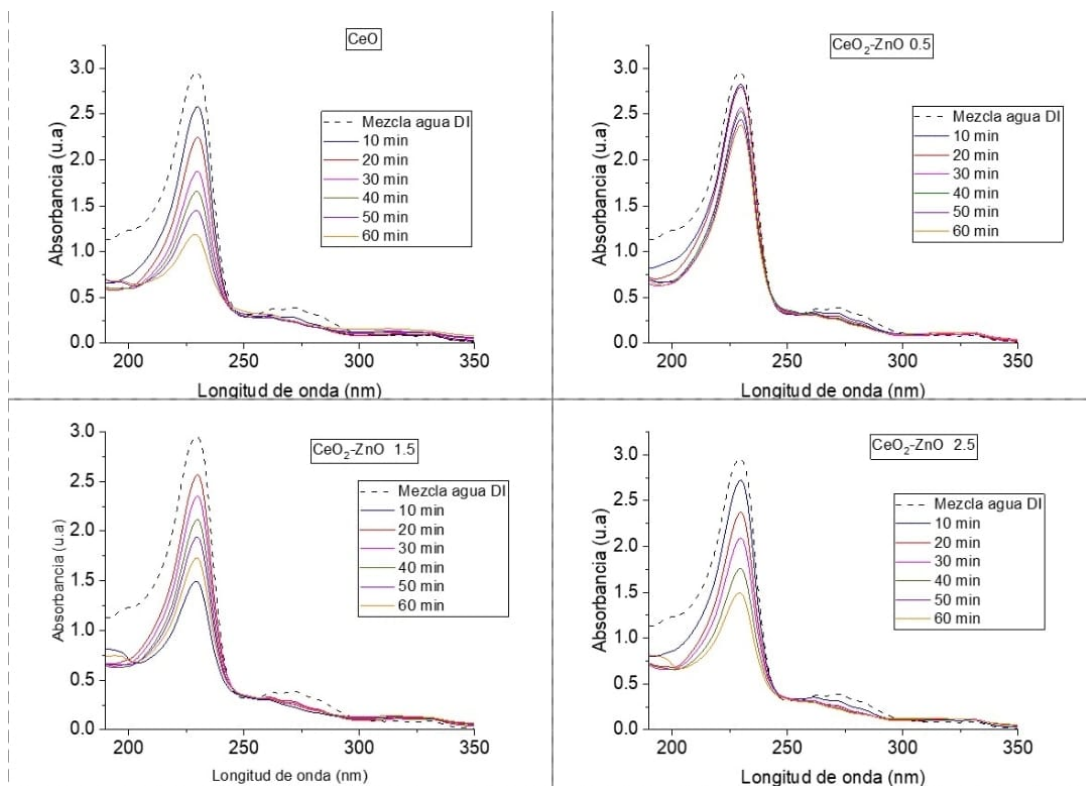


Figura 5 Espectros de UV del comportamiento de la mezcla de fármacos diluidos en agua desionizada en presencia de catalizadores con diferente concentración de ZnO (0.5, 1.5, 2.5).

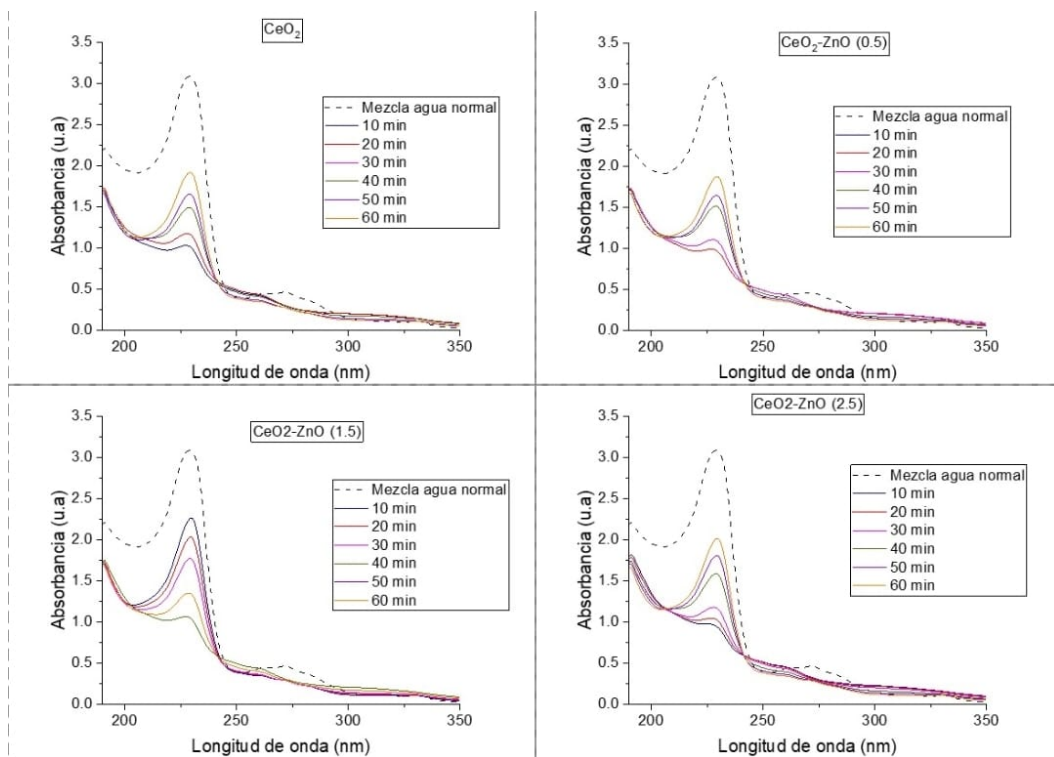


Figura 6 Espectros de UV del comportamiento de la mezcla de fármacos diluidos en agua de la llave en presencia de catalizadores con diferente concentración de ZnO (0.5, 1.5, 2.5).

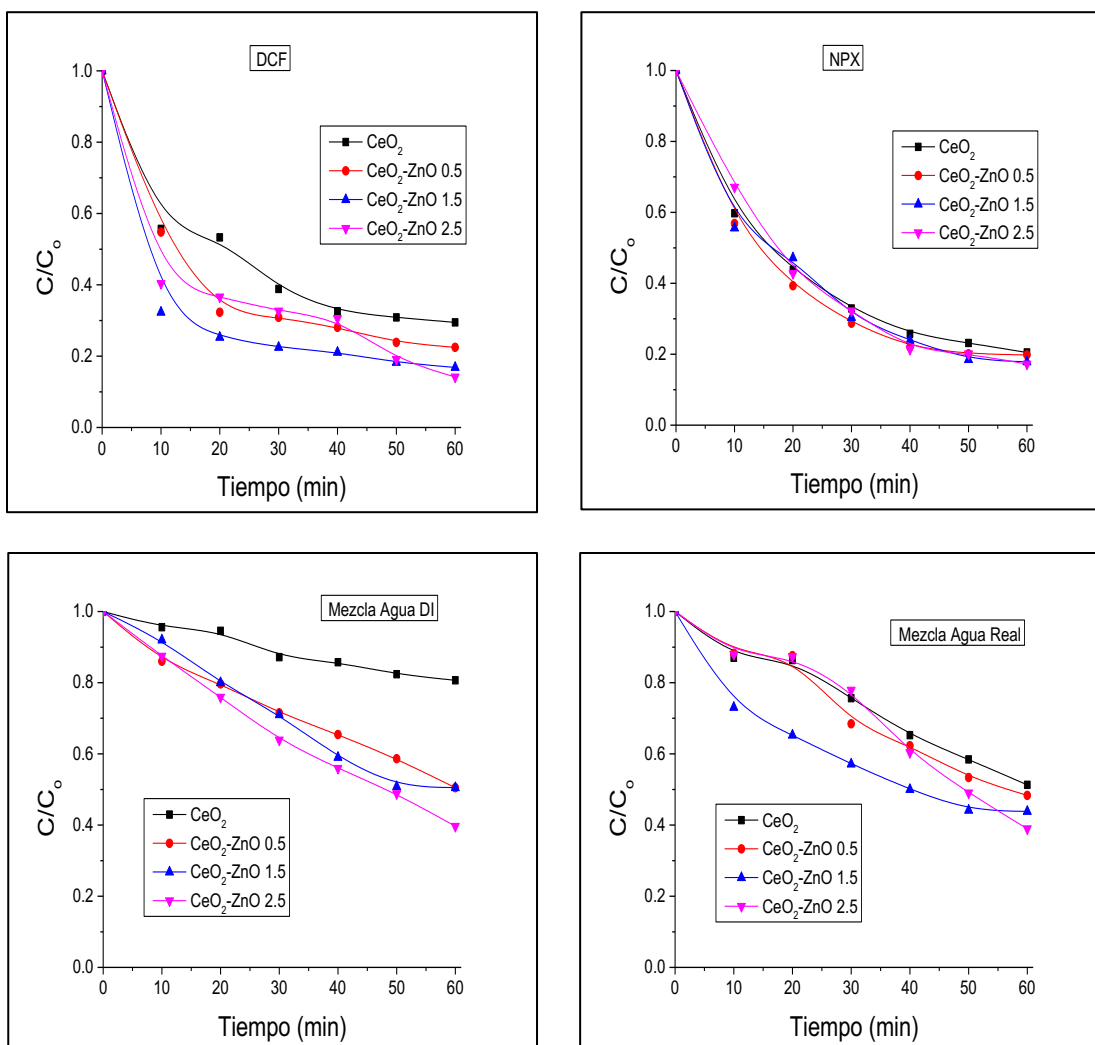


Figura 7 Graficas de concentración de los catalizadores $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ con concentración de ZnO (0.5, 1.5, 2.5)

Conclusión

Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran la eficacia de los catalizadores fotocatalíticos basados en óxido de cerio (CeO_2) y en materiales compuestos $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ sintetizados mediante métodos controlados, en la degradación de contaminantes emergentes, específicamente los fármacos naproxeno y diclofenaco, bajo irradiación con luz ultravioleta. A través del análisis espectrofotométrico UV-Vis se evidenció una disminución sistemática y progresiva de las bandas de absorción características de ambos compuestos farmacéuticos, lo que confirma su degradación efectiva tanto en condiciones controladas con agua desionizada como en medios más representativos del entorno real, como el agua potable de grifo.

La incorporación de ZnO en distintas concentraciones en la matriz de CeO_2 no solo generó una mejora significativa en la eficiencia fotocatalítica, sino que también permitió una optimización de las propiedades fisicoquímicas del material, como la generación de vacantes de oxígeno, una mayor movilidad de portadores de carga y una separación más efectiva de pares electrón-hueco. Estos factores contribuyen directamente a un incremento en la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$).

y radicales superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$), los cuales son responsables de la oxidación y posterior degradación de las moléculas de los contaminantes farmacéuticos.

Cabe destacar que los materiales compuestos $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ en especial el material de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ 2.5 % mostró un rendimiento superior al del óxido de cerio comercial, lo que evidencia que la modificación estructural mediante la incorporación de óxidos metálicos secundarios representa una estrategia efectiva para mejorar el desempeño fotocatalítico. Esta mejora es particularmente relevante en la aplicación a matrices acuosas complejas, como las aguas residuales o superficiales, donde la presencia de materia orgánica disuelta y otros interferentes puede reducir la eficiencia de tecnologías convencionales.

En este contexto, los catalizadores $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ desarrollados en este estudio se perfilan como una alternativa tecnológica prometedora, económica y ambientalmente sostenible para el tratamiento avanzado de aguas contaminadas con compuestos farmacéuticos y otros contaminantes emergentes. Su alta eficacia, incluso en condiciones simuladas de aguas reales, sugiere un potencial aplicable en sistemas de tratamiento terciario o en tecnologías de remediación ambiental basadas en la fotocatalisis heterogénea.

Bibliografía/Referencias

1. Timaus der Beek, T., Weber, F. A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., & Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>
2. Gros, M., Petrovic, M., & Barceló, D. (2012). Presence and fate of pharmaceuticals and hormones throughout the sewage treatment process. *Water Research*, 46(3), 1165–1176. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.026>
3. Zhou, L. J., Ying, G. G., Liu, S., Zhang, R. Q., Lai, H. J., Chen, Z. F., & Pan, C. G. (2019). Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China. *Science of the Total Environment*, 452–453, 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.040>
4. Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2354–2366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>
5. Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76(2), 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
6. González Alonso, S., Catalá, M., Maroto, R. R., Gil, J. L. R., Valcárcel, Y., & Catalá, M. (2010). Pollution by psychoactive pharmaceuticals in the Rivers of Madrid metropolitan area (Spain). *Environment International*, 36(2), 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.11.004>
7. Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76(2), 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
8. Wang, H. et al. (2022) “A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies”, *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2), 178–214. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4)
9. Li, L., Zhang, L., Du, H., & Chen, J. (2021). Recent progress on CeO_2 -based heterogeneous photocatalysts for water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125930. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125930>
10. Tobaldi, D. M., Seabra, M. P., & Labrincha, J. A. (2020). Novel ZnO-CeO_2 nanocomposites with improved photocatalytic performance under simulated solar light. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122177. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122177>