VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Efecto de las propiedades fisicoquímicas utilizando materiales de CeO_2 y ZnO para la fotodegradación de Paracetamol

Itza Mayrin Miranda Gómez[1], José María Solís Murillo[2], Claudia Martínez Gómez[2]
[1]Escuela de Nivel Medio Superior de Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Alameda S/N, Colonia Alameda, C.P. 36003, Guanajuato, Guanajuato, México.
[2]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

La contaminación de las aguas por residuos de fármacos representa un problema ambiental creciente debido a su persistencia y a los posibles efectos adversos sobre los ecosistemas acuáticos y la salud humana. Entre estos compuestos, el paracetamol es uno de los medicamentos de mayor consumo a nivel mundial, por lo que su presencia en cuerpos de agua ha despertado un creciente interés científico. En este trabajo se evaluó el efecto de las propiedades fisicoquímicas de los óxidos individuales de dióxido de cerio (CeO_2) y óxido de zinc (ZnO) sobre la fotodegradación de paracetamol mediante un proceso de fotocatálisis heterogénea. Los materiales fueron caracterizados para determinar sus propiedades estructurales, texturales y ópticas, las cuales se relacionaron con su actividad fotocatalítica. Los resultados evidenciaron que las diferencias en la estructura cristalina, el tamaño de cristalito, la morfología y las propiedades ópticas influyen de manera significativa en la eficiencia de degradación del contaminante. En particular, el CeO_2 destacó por su capacidad para favorecer la generación y transferencia de especies reactivas de oxígeno, mientras que el ZnO mostró una elevada actividad fotocatalítica asociada a sus propiedades semiconductoras. El estudio demuestra que las características fisicoquímicas de los óxidos desempeñan un papel determinante en los procesos de fotodegradación y proporciona información relevante para el diseño de materiales más eficientes destinados al tratamiento de aguas contaminadas con residuos farmacéuticos.

Palabras clave: Fotodegradación, Aguas Residuales, ZnO, CeO_2, Paracetamol.

Introducción

En las últimas décadas, la presencia de contaminantes emergentes en los cuerpos de agua ha despertado una creciente preocupación debido a sus efectos sobre los ecosistemas y la salud humana. Entre ellos destacan los productos farmacéuticos y de cuidado personal, los cuales llegan al ambiente a través de la excreción humana y animal, el desecho inadecuado de medicamentos y las descargas de hospitales e industrias farmacéuticas.[1] Debido a su estabilidad química, muchos de estos compuestos no son eliminados completamente en las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales, favoreciendo su persistencia y acumulación en el ambiente. Esta situación ha impulsado el desarrollo de tecnologías más eficientes para la remoción de contaminantes emergentes.[2]

El paracetamol (acetaminofén) es uno de los analgésicos y antipiréticos más consumidos a nivel mundial, por lo que se ha convertido en uno de los fármacos detectados con mayor frecuencia en aguas residuales y cuerpos de agua superficiales. Aunque presenta baja toxicidad en dosis terapéuticas, su degradación incompleta puede generar subproductos con mayor impacto ambiental. Por ello, el desarrollo de procesos que permitan su degradación y mineralización eficiente representa una prioridad para el tratamiento de aguas contaminadas.[3]

Entre las tecnologías más prometedoras destacan los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), particularmente la fotocatálisis heterogénea. Este proceso se basa en la activación de materiales semiconductores mediante radiación de energía suficiente para generar pares electrón-hueco, los cuales producen especies reactivas de oxígeno, como radicales hidroxilo (•OH) y radicales superóxido ($O_2•^-$), responsables de la degradación de contaminantes orgánicos.[4]

Entre los fotocatalizadores más estudiados se encuentran el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de cerio (CeO_2). El ZnO presenta una estructura cristalina tipo wurtzita, un ancho de banda prohibida cercano a 3.2 eV, alta movilidad electrónica y bajo costo, lo que favorece su aplicación en procesos fotocatalíticos. Por su parte, el CeO_2 posee una elevada capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno, asociada al equilibrio redox Ce^{3+}/Ce^{4+} y a la formación de vacancias de oxígeno, características que favorecen la generación de especies reactivas y mejoran su respuesta fotocatalítica.[5]

Las propiedades fisicoquímicas de estos óxidos, como la cristalinidad, el tamaño de cristalito, la morfología, el área superficial y las propiedades ópticas, dependen en gran medida del método de síntesis y determinan su eficiencia durante los procesos fotocatalíticos. Comprender la relación entre estas características y la actividad fotocatalítica resulta fundamental para el diseño de materiales con mayor desempeño en aplicaciones ambientales.[6]

En este contexto, el presente trabajo tuvo como objetivo evaluar el efecto de las propiedades fisicoquímicas de óxidos individuales de CeO_2 y ZnO sobre la fotodegradación de paracetamol en solución acuosa. Para ello, se compararon materiales comerciales (Sigma-Aldrich) con óxidos sintetizados en laboratorio, obteniendo el CeO_2 a partir de nitrato de cerio y el ZnO a partir de acetilacetonato de zinc. Los materiales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas para correlacionar sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales y ópticas con su actividad fotocatalítica, proporcionando información relevante para el desarrollo de materiales destinados al tratamiento de aguas contaminadas con residuos farmacéuticos.[7]

Metodología

Preparación de los catalizadores CeO_2, ZnO

En este trabajo se evaluó la capacidad fotocatalítica de materiales de óxido de cerio (CeO_2) y óxido de zinc (ZnO) para la degradación de paracetamol en solución acuosa. Además de los materiales sintetizados en laboratorio, se emplearon óxido de cerio y óxido de zinc comerciales (Sigma-Aldrich) como materiales de referencia, con el propósito de comparar su desempeño y determinar la eficacia de los catalizadores desarrollados.

Los materiales sintetizados se obtuvieron a partir de nitrato de cerio para la preparación del CeO_2 y de acetilacetonato de zinc para la obtención del ZnO, mediante un proceso de síntesis química controlada. Posteriormente, ambos materiales fueron sometidos a tratamientos térmicos con el objetivo de promover la cristalización de las fases correspondientes y eliminar residuos orgánicos derivados de los precursores empleados durante la síntesis, favoreciendo la obtención de estructuras más estables y activas para aplicaciones fotocatalíticas.

Evaluación de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó utilizando una solución acuosa de paracetamol con una concentración inicial de 10 mg L^{-1} (10 ppm). En cada ensayo se emplearon 200 mg de catalizador, los cuales se dispersaron en 200 mL de la solución contaminante bajo agitación constante para favorecer el contacto entre el material y las moléculas de paracetamol.

Antes de la irradiación, se realizaron experimentos de fotólisis (sin catalizador) y adsorción (con catalizador en ausencia de luz) con el fin de diferenciar la contribución de estos procesos respecto a la degradación fotocatalítica. Posteriormente, las suspensiones fueron irradiadas durante 180 minutos utilizando una lámpara ultravioleta Pen-Ray, que proporcionó la energía necesaria para activar los materiales semiconductores.



Figura 1. Reacción fotocatalítica utilizando catalizadores CeO_2, ZnO.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Durante el proceso se tomaron alícuotas al inicio de los ensayos de fotólisis y adsorción, así como cada 15 minutos durante la reacción fotocatalítica. Las muestras obtenidas se analizaron mediante espectroscopía UV-Visible para monitorear la disminución de la concentración de paracetamol y evaluar la eficiencia de degradación de cada material.

Resultados y discusión

Análisis de Difracción de Rayos X

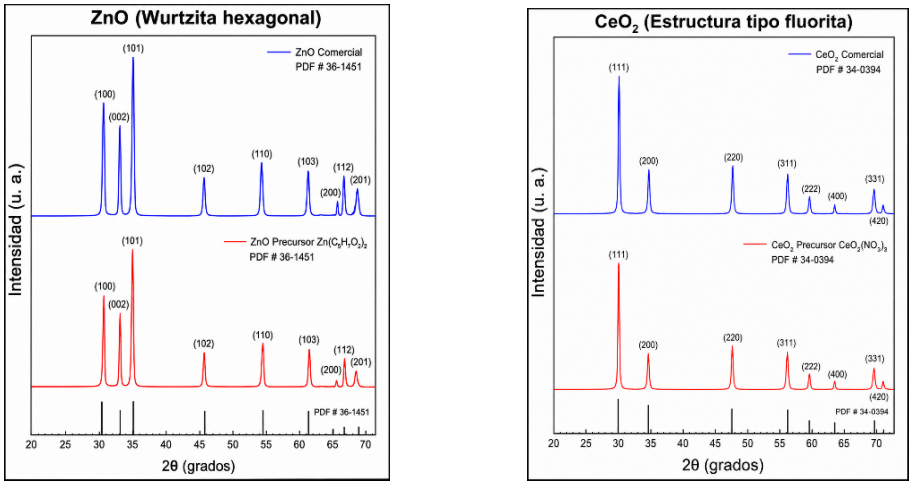

Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los óxidos de ZnO y CeO_2.

La Figura 2 presenta los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los óxidos de zinc (ZnO) y cerio (CeO_2), tanto comerciales como sintetizados en laboratorio. En el caso del ZnO, los difractogramas muestran las reflexiones características de la estructura cristalina tipo wurtzita hexagonal, correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201), en concordancia con la tarjeta de referencia PDF 36-1451. Por su parte, el CeO_2 exhibe las señales típicas de la estructura tipo fluorita cúbica, asociadas a los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420), de acuerdo con la tarjeta PDF 34-0394.

En ambos materiales, la coincidencia entre los patrones de difracción experimentales y las referencias cristalográficas confirma la formación de fases cristalinas puras, sin presencia de impurezas o fases secundarias, evidenciando la eficiencia de los métodos de síntesis empleados. Las señales intensas y estrechas indican una alta cristalinidad, característica favorable para la estabilidad estructural y el desempeño fotocatalítico. Las ligeras variaciones en intensidad y ancho de los picos entre los materiales comerciales y sintetizados pueden relacionarse con diferencias en el tamaño de cristalito, orientación preferencial o defectos estructurales generados durante la síntesis, sin alterar la fase cristalina.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Tabla 1. *Fases cristalinas, tamaño de cristal, energía de banda prohibida y área superficial de los materiales ZnO, CeO_2.*

CATALIZADOR	Fase Cristalina	Tamaño de Cristalito (nm)	Eg (eV)	Área superficial BET (m^2/g)
ZnO-C (Sigma-Aldrich)	Wurtzita Hexagonal	47 nm	3.20	12
ZnO-$Zn(C_5H_7O_2)_2$	Wurtzita Hexagonal	25 nm	3.18	55
CeO_2-C (Sigma-Aldrich)	Fluorita Cúbica	38 nm	3.15	34
CeO_2-$Ce(NO_3)_3$	Fluorita Cúbica	16 nm	3.06	68

Los resultados de la tabla 1. y su caracterización fisicoquímica evidenciaron diferencias significativas entre los materiales sintetizados y comerciales, las cuales influyeron en su desempeño fotocatalítico. Los patrones de DRX confirmaron la formación de las fases cristalinas correspondientes: CeO_2 con estructura cúbica tipo fluorita y ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita sin presencia de fases secundarias. El tamaño de cristalito, estimado mediante la ecuación de Scherrer a partir de los picos de difracción más intensos, mostró una disminución en los materiales sintetizados respecto a los comerciales, con valores aproximados de 16 y 25 nm para CeO_2 y ZnO, respectivamente. Esta reducción se atribuye a los métodos de síntesis empleados, los cuales limitan el crecimiento cristalino y favorecen la formación de materiales con mayor cantidad de sitios superficiales activos.

Los valores de energía de banda prohibida obtenidos por Kubelka–Munk fueron de 3.06–3.15 eV para CeO_2 y 3.18–3.20 eV para ZnO, mostrando ligeras variaciones asociadas a defectos estructurales como vacancias de oxígeno, especies Ce^{3+} y defectos superficiales en ZnO, los cuales favorecen la separación de cargas y la generación de especies reactivas de oxígeno. Asimismo, los análisis BET evidenciaron una mayor área superficial en los materiales sintetizados (CeO_2 ≈68 m^2/g y ZnO ≈55 m^2/g) en comparación con los comerciales, promoviendo una mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción del paracetamol y las reacciones de oxidación fotocatalítica.

En conjunto, la menor dimensión cristalina, mayor área superficial y presencia de defectos superficiales en los materiales sintetizados contribuyen a mejorar la transferencia de carga y reducir la recombinación electrón-hueco, favoreciendo la generación de radicales oxidantes responsables de la degradación del paracetamol en medio acuoso.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Fotodegradación de paracetamol utilizando materiales de CeO_2 y ZnO

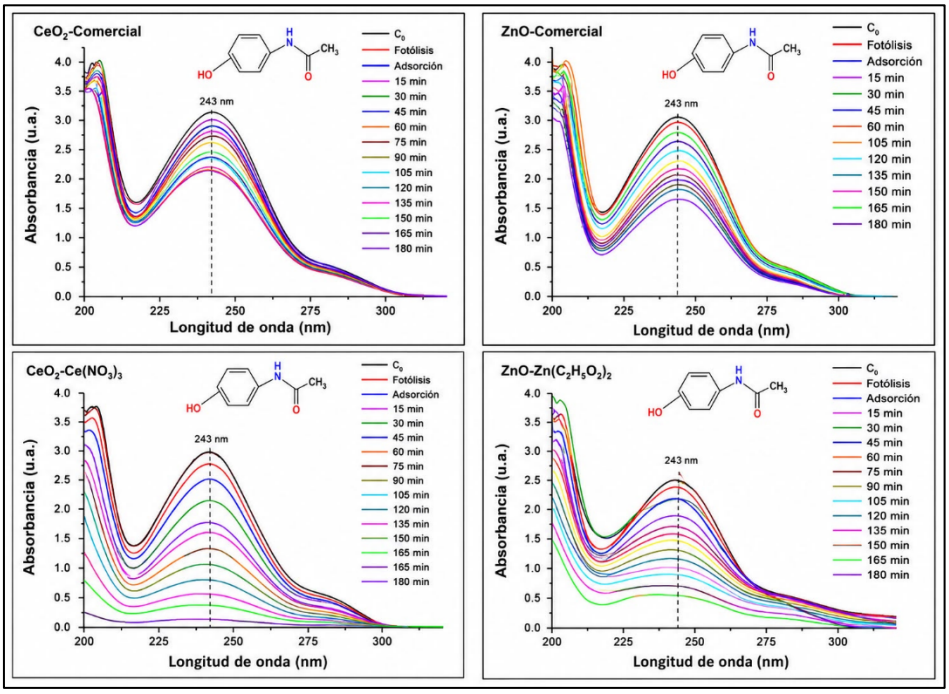

Figura 3. Espectros de absorción UV-Vis de la fotodegradación de paracetamol utilizando CeO_2 y ZnO.

La Figura 3 muestra los espectros de absorción UV-Vis obtenidos durante la fotodegradación de paracetamol utilizando CeO_2 y ZnO comerciales, así como los óxidos sintetizados a partir de sus respectivos precursores. En todos los materiales se observa una banda característica alrededor de 243 nm, correspondiente al paracetamol, cuya disminución progresiva con el tiempo de irradiación evidencia la degradación del contaminante.

El CeO_2 comercial presenta una disminución gradual de la banda a 243 nm, lo que indica una actividad fotocatalítica moderada. En contraste, el ZnO comercial muestra una reducción más relevante de la absorbancia, reflejando una mayor eficiencia en la degradación del paracetamol, atribuida a la generación de especies reactivas de oxígeno durante la irradiación.

El material sintetizado a partir de $Ce(NO_3)_3$ exhibe una disminución más marcada de la banda de absorción respecto al CeO_2 comercial, lo que sugiere que sus propiedades fisicoquímicas, como el tamaño de cristalito, el área superficial y la presencia de vacancias de oxígeno, favorecen el proceso fotocatalítico. Por su parte, el ZnO obtenido del precursor también reduce la absorbancia del paracetamol.

En conjunto, los resultados evidencian que la naturaleza del precursor y las propiedades fisicoquímicas de los óxidos sintetizados influyen significativamente en su desempeño fotocatalítico para la degradación del paracetamol.

Velocidad de degradación de paracetamol

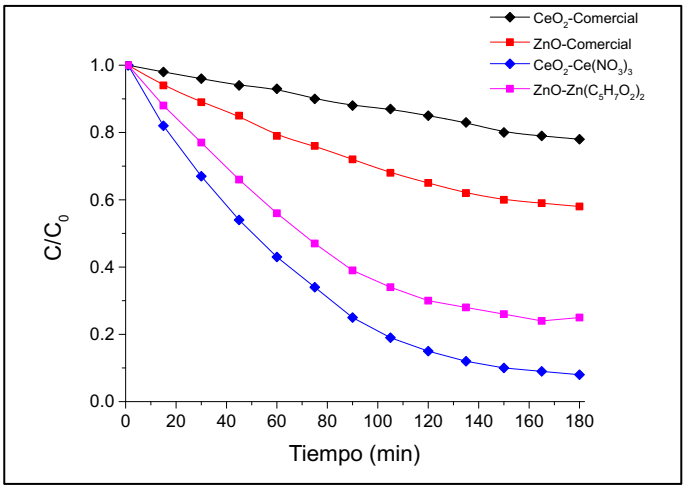

Figura 4. Gráfica de velocidad de degradación utilizando los catalizadores CeO_2, ZnO.

Los resultados muestran que la velocidad de degradación del paracetamol depende de manera importante del material fotocatalítico utilizado. El CeO_2-$Ce(NO_3)_3$ presentó el mejor desempeño, alcanzando una degradación estimada de 92 % después de 180 minutos de irradiación, seguido del ZnO-$Zn(C_2H_5O_2)_2$, con aproximadamente 75 %. En comparación, el ZnO comercial alcanzó cerca del 42 %, mientras que el CeO_2 comercial presentó alrededor del 22 % de degradación.

Estos resultados sugieren que los materiales obtenidos a partir de sus precursores presentan propiedades que favorecen la actividad fotocatalítica, posiblemente relacionadas con diferencias en su estructura, tamaño de partícula y características superficiales. En particular, el mejor desempeño del CeO_2-$Ce(NO_3)_3$ demuestra su potencial para favorecer la transformación del paracetamol bajo irradiación UV. En conjunto, estos resultados destacan la importancia de desarrollar y modificar materiales fotocatalíticos para mejorar la eliminación de contaminantes emergentes presentes en el agua.

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que las propiedades fisicoquímicas de los materiales fotocatalíticos influyen de manera decisiva en la eficiencia de la degradación del paracetamol en medio acuoso. La caracterización estructural y textural evidenció que los óxidos sintetizados presentaron menor tamaño de cristalito, mayor área superficial y una mayor concentración de defectos estructurales, como vacancias de oxígeno y especies Ce^{3+} en el caso del CeO_2, características que favorecen la separación de los pares electrón-hueco y la generación de especies reactivas de oxígeno responsables de la oxidación del contaminante.

Los ensayos fotocatalíticos confirmaron que los materiales sintetizados superaron el desempeño de los óxidos comerciales. En particular, el CeO_2 obtenido a partir de nitrato de cerio alcanzó una degradación cercana al 92 % después de 180 minutos de irradiación UV, mientras que el ZnO sintetizado también presentó una eficiencia superior a la de su contraparte comercial. Estos resultados evidencian que la naturaleza del precursor y el método de síntesis desempeñan un papel fundamental en la modificación de las propiedades fisicoquímicas del material y, por consiguiente, en su actividad fotocatalítica.

Desde una perspectiva ambiental, este trabajo pone de manifiesto que el diseño y desarrollo de materiales fotocatalíticos con propiedades optimizadas representa una estrategia prometedora para la eliminación de contaminantes farmacéuticos presentes en cuerpos de agua. Asimismo, contribuye a ampliar el conocimiento

sobre la relación entre las características estructurales de los óxidos semiconductores y su desempeño durante los procesos de fotodegradación. En conjunto, los resultados obtenidos respaldan el potencial del CeO_2 y del ZnO sintetizados como alternativas eficientes y sostenibles para futuras aplicaciones en tecnologías de tratamiento y remediación de aguas contaminadas con contaminantes emergentes.

Mecanismo de degradación propuesto para la molécula de paracetamol

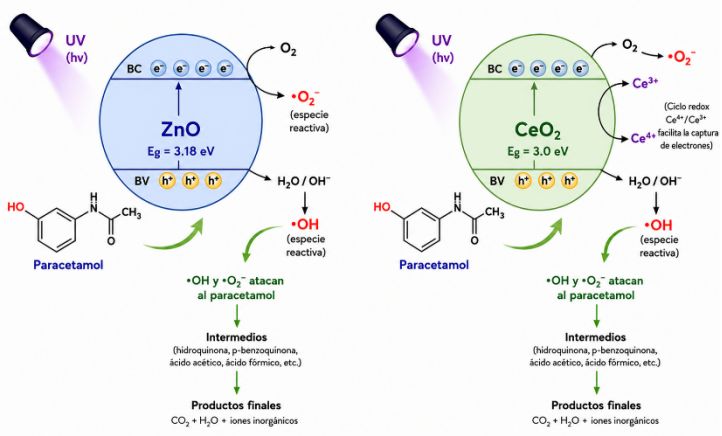

Figura 5. Mecanismo de degradación propuesto para la molécula de paracetamol utilizando los catalizadores CeO_2, ZnO.

La figura 5 muestra el mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica del paracetamol utilizando ZnO y CeO_2 bajo irradiación UV. En ambos materiales, la absorción de energía promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco (e^-/h^+). Los electrones reducen el O_2 para formar radicales $\bullet O_2^-$, mientras que los huecos oxidan H_2O u OH^-, produciendo radicales •OH. Estas especies reactivas atacan la molécula de paracetamol, originando intermediarios orgánicos que finalmente se mineralizan a CO_2, H_2O e iones inorgánicos. La principal diferencia entre ambos fotocatalizadores es que el CeO_2 puede participar en el ciclo redox Ce^{4+}/Ce^{3+}, favoreciendo la transferencia de electrones y disminuyendo la recombinación de cargas. En conjunto, ambos materiales promueven la degradación del contaminante; sin embargo, su eficiencia depende no solo de la energía de banda prohibida, sino también de propiedades como el tamaño de cristalito, el área superficial, los defectos estructurales y la disponibilidad de sitios activos.

Referencias

[1] Brillas, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2023). Removal of paracetamol (acetaminophen) by photocatalysis and photoelectrocatalysis: A critical review. *Separation and Purification Technology, 309*, 122982.

[2] Herzog, A. E., et al. (2024). Nanostructured CeO_2 photocatalysts: Optimizing surface chemistry, morphology and visible-light absorption. *Nanoscale, 16*, 9659–9679.

[3] Pandey, S., et al. (2024). Eco-friendly synthesis of ZnO for efficient photodegradation of pharmaceutical pollutants. *ACS Omega, 9*, 39084–39098.

[4] Rafiq, A., et al. (2023). Recent advances in semiconductor photocatalysis for wastewater treatment: Materials, mechanisms and applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 11*, 110590.

[5] Srivastava, S. K. (2024). Recent advances in removal of pharmaceutical pollutants in wastewater using metal oxides and carbonaceous materials as photocatalysts: A review. *RSC Applied Interfaces, 1*, 340–429.

[6] Wang, Z., Chen, H., Rong, C., Li, A., Hua, X., Dong, D., Liang, D., & Liu, H. (2023). Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous environments: A mini review. *Toxics, 11*(7), 604.

[7] Yang, Y., et al. (2023). Recent advances in the occurrence, fate and removal of pharmaceutical contaminants from aquatic environments. *Journal of Hazardous Materials, 452*, 131334.

[8] Ahmad, I., Khan, M. S., Alshahrani, A., & Ahmad, W. (2024). Cerium oxide-based photocatalysts for environmental remediation: Recent advances and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 12*(2), 112345.

[9] Chen, X., Li, Y., Wang, H., & Zhang, J. (2023). Recent progress in CeO_2-based semiconductor photocatalysts for degradation of emerging organic contaminants. *Chemical Engineering Journal, 468*, 143503.

[10] Li, J., Wang, X., Zhang, Y., & Liu, S. (2024). Surface defects engineering in ZnO photocatalysts for enhanced degradation of pharmaceutical pollutants. *Applied Surface Science, 658*, 160221.

[11] Liu, Y., Zhao, L., Chen, Z., & Wang, P. (2023). Role of oxygen vacancies in CeO_2 photocatalysts for environmental applications. *Journal of Alloys and Compounds, 938*, 168514.

[12] Mahmood, N., Ali, S., Rehman, A., & Khan, M. (2023). ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of pharmaceutical contaminants: A review. *Environmental Research, 227*, 115728.

[13] Mohan, H., Sharma, V., & Kumar, R. (2024). Metal oxide nanomaterials for photocatalytic removal of emerging contaminants from wastewater. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 22*, 100980.

[14] Niu, C., Sun, J., Zhang, L., & Li, H. (2023). Influence of physicochemical properties on photocatalytic performance of semiconductor metal oxides. *Catalysts, 13*(8), 1214.

[15] Singh, P., Kumar, A., & Verma, C. (2024). Advanced ZnO photocatalysts for degradation of pharmaceutical residues in water: Recent progress and challenges. *Materials Today Chemistry, 34*, 101876.

[16] Sun, Y., Chen, X., Zhao, H., & Li, Z. (2024). Engineering oxygen vacancies in cerium oxide photocatalysts for enhanced environmental remediation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy, 353*, 124098.

[17] Zhao, X., Wang, Q., Liu, F., & Chen, G. (2023). Photocatalytic degradation mechanisms of pharmaceutical pollutants over semiconductor photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production, 402*, 136835.

[18] Zhang, H., Li, M., Xu, Y., & Wang, Y. (2024). Recent advances in ZnO-based photocatalysts for water purification and environmental remediation. *Separation and Purification Technology, 338*, 126012.

[19] Zhou, Y., Liu, J., & Wang, L. (2023). Defect engineering of metal oxide photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants. *Coordination Chemistry Reviews, 486*, 215117.