



UNIVERSIDAD AUTONOMA
MERTROPOLITANA

CASA ABIERTA AL TIEMPO

**“FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES FARMACÉUTICOS
CON ÓXIDO DE CERIO Y ÓXIDO DE CERIO MODIFICADO CON
HIERRO Y TUNGSTENO”**

T E S I S A

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTAN

YADIRA AYALA PARADA

JESSICA GUADALUPE CADENA SILVA

ASESOR

ISAÍAS HERNÁNDEZ PÉREZ

CO-ASESORA

TATIANA RODRÍGUEZ FLORES

CIUDAD DE MÉXICO, 07 DE NOVIEMBRE DE 2023

Declaratoria

Concedemos nuestra autorización a la Coordinación de Servicios de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, para publicar el presente documento en la Biblioteca Digital, así como el Repositorio Institucional de la UAM Azcapotzalco.

Alumnas:

Yadira Ayala Parada
Matrícula: 2183000297
al2183000297@azc.uam.mx

Jessica Guadalupe Cadena Silva
Matrícula: 2183000886
al2183000886@azc.uam.mx

Asesores:

Asesor
Dr. Isaías Hernández Pérez
Profesor-Investigador Titular C
Departamento de Ciencias
Básicas e Ingeniería
ihp@azc.uam.mx

Co-asesora
Dra. Tatiana Rodríguez Flores
Doctora en Ciencias e
Ingeniería de Materiales
tatiana.ro.flores@gmail.com

Índice

Resumen	6
Capítulo I. Introducción	7
1.1 Contaminantes emergentes	7
1.2 Industria farmacéutica.....	8
1.3 Métodos de remoción.....	9
1.4 Fotocatálisis	11
1.5 Óxidos semiconductores	12
Capítulo II. Estado del arte	14
2.1 Modificación del CeO ₂	14
2.2 Dopaje del CeO ₂ con metales de transición	15
2.3 Degradación de Paracetamol e Ibuprofeno	15
2.4 Pruebas de toxicidad	16
Capítulo III. Justificación y Objetivos	17
3.1 Justificación	17
3.1.1 Objetivo general.....	17
3.1.2 Objetivos específicos	17
Capítulo IV. Metodología	18
4.1 Síntesis por coprecipitación	18
4.2 Caracterización morfológica y estructural	19
4.3 Caracterización óptica.....	20
4.4 Estudios de evaluación de la degradación fotocatalítica.....	20
4.4.1 Curva de calibración	20
4.4.2 Evaluación fotocatalítica.....	22
4.5 Diseño factorial 2 ^k	23
4.6 Pruebas de toxicidad	23
4.7 Modelo cinético	25
5.1 Caracterización morfológica y estructural	26
5.2 Análisis DRX.....	26
5.3 Propiedades ópticas.....	28
5.4 Análisis de fotoluminiscencia	30
5.5 Desempeño fotocatalítico.....	33
5.6.1 Ibuprofeno.....	33

5.6.2 Paracetamol.....	34
5.6.3 Efecto de la intensidad	36
5.6.4 Efecto del tamaño de cristal	37
5.6.5 Efecto de la concentración del fotocatalizador	38
5.6.6 Efecto de la morfología del fotocatalizador	40
5.6 Diseño factorial 2^3	41
5.7 Pruebas toxicológicas.....	45
5.8 Modelo cinético	47
6 Anexos	50
7 Bibliografía	53

Agradecimientos

Con nuestra más profunda gratitud y aprecio, agradecemos a nuestras familias, amigos y profesores que nos ayudaron hacer posible este proyecto.

Nuestro más sincero agradecimiento a nuestros asesores, el Dr. Isaías Hernández Pérez y la Dra. Tatiana Rodríguez Flores, por compartirnos sus conocimientos y moldearnos para convertirnos en mejores personas, por transmitir continuamente su entusiasmo por la investigación y enseñanza, por su valiosa orientación y apoyo, su experiencia y consejos fueron fundamentales, sin ellos este proyecto no habría sido posible.

A nuestros padres, por su amor y apoyo incondicional, por cubrir todas nuestras necesidades económicas y morales, por su paciencia y comprensión, por sus consejos y por estar ahí siempre.

A nuestras hermanas, por su amor incondicional, su apoyo constante y paciencia, por ser inspiración y por cada palabra de aliento que nos dio impulso para continuar.

Gracias a nuestros amigos, por estar presentes, por su infinito apoyo moral, por escucharnos, darnos sus comentarios y animarnos con todas las risas y momentos compartidos, gracias por acompañarnos a lo largo de este camino.

Nos gustaría agradecer a E. Morales, C. Flores, O. Novelo, L. Bazán y A. Tejeda del Instituto en Investigación de Materiales de la UNAM, por brindarnos tiempo en el equipo de caracterización y al laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la División de Ciencias Básicas de la UAM-A.

Agradecemos profundamente a la Universidad Autónoma Metropolitana, donde desarrollamos nuestra formación académica como estudiantes de Licenciatura.

Finalmente, agradezco a mi compañera y amiga por haberse atrevido a creer en sí misma, por haber demostrado ser más fuerte y capaz de lo que nunca imaginó, darse cuenta de su valor y haberse convertido en su proyecto más importante.

Resumen

La contaminación del agua es una de las problemáticas más grandes a nivel mundial, debido a descargas de diversos contaminantes, entre estos, se encuentran los “contaminantes emergentes”, como los fármacos, que por su inadecuada eliminación han provocado impactos significativos en los ecosistemas acuáticos. Debido a que estos contaminantes son orgánicos, su degradación por tratamientos convencionales se ve dificultado, haciendo necesaria la búsqueda de otros tratamientos como los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Entre estos procesos se encuentra la fotocátalisis, un método económico y sustentable, en la que se usan fotocatalizadores para el proceso.

Entre los fotocatalizadores más utilizados se encuentran los óxidos semiconductores, por lo que, en este trabajo se empleó Óxido de Cerio puro (CeO_2) como fotocatalizador para la degradación de fármacos, debido a propiedades como su alta estabilidad, área superficial, propiedades térmicas, ópticas y químicas. Adicionalmente, con la intención de mejorar su eficiencia fotocatalítica se realizó el dopaje con hierro y tungsteno en tres diferentes concentraciones molares, 10%, 20% y 30%.

Los materiales se obtuvieron con el método de co-precipitación y se caracterizaron estructural, morfológica y ópticamente mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía UV-Vis, respectivamente. El material puro y modificado con hierro y tungsteno se evaluó fotocatalíticamente a través de la degradación de ibuprofeno y adicionalmente, con la degradación de paracetamol, estas reacciones se siguieron a través de espectroscopía UV-Visible. Finalmente se encontró que, la adición de metales de transición como Fe o W mejoran el desempeño fotocatalítico, ya que la incorporación de W favorece la remoción de Ibuprofeno, mientras que, el tungsteno la eliminación de paracetamol. Adicionalmente, se pudieron optimizar las condiciones de operación, mediante un diseño de experimentos tipo factorial. Estos resultados demuestran que, la hipótesis formulada al inicio del estudio es verdadera.

Capítulo I. Introducción

Los problemas ambientales son una de las principales preocupaciones a nivel mundial. La contaminación del agua es una causa importante de muerte y enfermedad tanto en países en desarrollo como en países industrializados. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, alrededor de 2 mil millones de personas consumen agua de fuentes contaminadas, lo que aumenta el riesgo de contraer enfermedades como el cólera y la fiebre tifoidea. Cada día la calidad del agua disminuye. Los seres humanos dependen de este recurso vital, ya sea para satisfacer sus necesidades básicas o para fines industriales y de agricultura (Chopra & Kumar, 2020). Para que el ecosistema sobreviva, es esencial que cada recurso hídrico funcione adecuadamente. Los principales factores y causas de la contaminación del agua son las descargas de líquidos y desechos sólidos hacia diferentes cuerpos de agua, como son océanos, mares, ríos, lagos y aguas subterráneas (Mohammed Al-Dulaimi & Hassan Al-Taai, 2021). Según los estudios más recientes de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (APA), casi la mitad de los ríos y arroyos del mundo y más de un tercio de las aguas de los lagos están contaminados y no son seguros para la pesca, actividades acuáticas o el consumo. La reducción en la contaminación del agua es muy importante ya que este recurso tiene un impacto directo en la vida no solo humana, sino de la mayoría de los seres vivos, sin embargo, actualmente la atención e interés público en ella parece estar disminuyendo, debido a la gran cantidad de agentes tóxicos emitidos y complejidad de su tratamiento.

1.1 Contaminantes emergentes

Actualmente, entre los contaminantes más comunes se encuentran los llamados “emergentes”. De acuerdo con la APA, un “contaminante emergente” es una sustancia química o material que se caracteriza por representar una amenaza percibida, potencial o real para la salud humana y el medio ambiente, ya que carece de estándares de salud (EPA et al., 2012). Estos contaminantes emergentes, son sustancias orgánicas artificiales que no se encuentran de forma natural en el ambiente (Chopra & Kumar, 2020). Algunos ejemplos de estos contaminantes incluyen: medicamentos, productos de cuidado personal, plaguicidas, retardantes de llama, aditivos industriales, aditivos alimentarios, productos de estilo de vida y drogas ilícitas (Bravo et al., 2009). Las principales fuentes de estos contaminantes se encuentran las descargas de aguas domésticas y hospitalarias, aguas generadas por la ganadería, agricultura y acuicultura. Además, los lixiviados de

vertederos también son una vía mediante la cual estos contaminantes llegan al agua subterránea e incluso pueden estar presentes en el agua potable (Chopra & Kumar, 2020). Particularmente, las plantas de tratamiento de aguas residuales de los municipios son de las principales responsables de la presencia de contaminantes emergentes en aguas superficiales y subterráneas. A pesar de la implementación de diversas regulaciones aplicadas a ciertos productos químicos catalogados como sustancias peligrosas prioritarias, las plantas tradicionales de tratamiento de aguas residuales originalmente no fueron diseñadas para eliminar la mayoría de los contaminantes emergentes (Morin-Crini et al., 2022). Debido a que su uso se ha incrementado y existen muy pocos tratamientos para su eliminación (Patiño et al., 2014; Sandoval et al., 2020), la presencia de los contaminantes emergentes en entornos acuáticos del mundo, ha pasado a ser de gran interés, ya que algunos de los compuestos químicos actúan como alteradores hormonales, mientras que otros son cancerígenos y mutágenos (Morin-Crini et al., 2022). Adicionalmente, debido a propiedades como, baja biodegradabilidad, capacidad de adsorción y solubilidad, su distribución se ha facilitado, esto ha suscitado una creciente preocupación y debate, ya que la magnitud del riesgo para la salud humana y los efectos en los ecosistemas siguen siendo desconocidos.

1.2 Industria farmacéutica

En todo el mundo, se emplean aproximadamente 4.000 ingredientes farmacéuticos activos en la composición de medicamentos. Particularmente los fármacos son compuestos orgánicos que han sido diseñados específicamente para mantener una estabilidad química en nuestro organismo. Sin embargo, a pesar de sufrir transformaciones biológicas y fisicoquímicas, por su demandante consumo global, una vez que son liberados en el medio ambiente, se vuelven difíciles de degradar por tratamientos convencionales, lo que conlleva riesgos significativos. En los últimos años, la demanda de fármacos ha incrementado debido a la presencia de enfermedades del tipo estacionarias y al ritmo de vida acelerado de la población, causando enfermedades de estrés que exigen el consumo de fármacos desde antibióticos, cremas antimicóticas, medicamentos para la ansiedad, hasta narcóticos, etc. (Nasi & Barrick, 2009). No obstante, una vez administrados, los productos farmacéuticos no metabolizados a menudo pueden excretarse a través de la orina o las heces, lo que convierte a los pacientes y los animales en las principales fuentes de contaminación. Además, otras fuentes de contaminación por fármacos están las industrias farmacéuticas, hospitales y hogares, debido al desecho de

medicamentos (caducos) no utilizados. Los ingredientes activos de los fármacos están diseñados para estimular una respuesta específicamente en humanos y animales a dosis bajas con el propósito de infligir una acción inmunológica, metabólica o farmacológica, en las funciones fisiológicas (Zuccato et al., 2007), sin embargo, los residuos de estas sustancias o sus metabolitos representan un peligro para las especies no objetivo (Malacova et al., 2021).

Algunos de los fármacos que no requieren receta médica incluyen paracetamol, naproxeno e ibuprofeno. El ibuprofeno (ácido 2-metilpropil, 4-fenil, 2-propanoico) es el tercer medicamento más consumido a nivel mundial (Marchlewicz et al., 2015) por su eficiencia como antiinflamatorio, analgésico y para aliviar dolor de cabeza, muscular, neurológico, fiebre y dolor posoperatorio (Jan-Roblero & Cruz-Maya, 2023). A pesar de que el ibuprofeno parece tener la capacidad de biodegradarse, el hecho de que sea detectado en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales y que se encuentre en cantidades significativas en el ambiente sugiere la existencia de factores que limitan su descomposición biológica (Aulestia et al., 2022). Así mismo, el paracetamol, (4-hidroxiacetanilida, 4-acetamidofenol), es uno de los fármacos más prescritos (Wu et al., 2012; Yang et al., 2008a) por su amplia disponibilidad en el mercado durante más de 50 años, por ser el componente de más de cien medicamentos (Xu et al., 2008), y por ser reportado como seguro para el uso humano como antiséptico y analgésico. Generalmente, este fármaco es metabolizado en el hígado. No obstante, hay conocimientos limitados sobre el destino que puede tener el paracetamol en el medio ambiente (Chandrashekar & Venkatesh, 2009).

Así mismo, estos y muchos otros fármacos se han detectado en aguas superficiales y subterráneas en varias regiones de México (Gibson et al., 2010; González-González et al., 2014; Rivera-Jaimes et al., 2018). A pesar de que estos fármacos se pueden encontrar en el medio ambiente en concentraciones bajas, aún se desconoce el impacto a largo plazo en los organismos vivos, aunque se estipula que podrían representar riesgos potencialmente peligrosos, por lo que se debe poner un mayor énfasis en los estudios sobre la toxicidad crónica de estos medicamentos (Perry & Zylstra, 2007).

1.3 Métodos de remoción

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) utilizan métodos de tratamiento físico, biológico y químico. Los métodos físicos incluyen la filtración, sedimentación,

floculación, evaporación, entre otros, para el tratamiento de residuos farmacéuticos estos métodos no suelen ser altamente eficaces, debido a que implican la separación de fases sin modificar la estructura química (Patel et al., 2019) y evitando que estos contaminantes emergentes pierdan propiedades tóxicas, además tienen altos tiempos de retención y generan lodos que deben ser tratados por separado. Los contaminantes farmacéuticos pueden afectar la eficacia de los métodos biológicos, mientras que algunos métodos químicos podrían permitir la formación de otros compuestos con mayor toxicidad y persistentes (Iqbal et al., 2022), lo que complica más la eliminación o gestión de estos contaminantes. Debido a esto, ha surgido la necesidad de buscar otras alternativas para el tratamiento de aguas residuales, que permitan la remoción o eliminación de contaminantes emergentes. A lo largo de los últimos años han aparecido diversas tecnologías para poder remover y/o eliminar contaminantes emergentes, estos van desde procesos físicos, biológicos y químicos hasta combinaciones entre estos mismos, con la intención de aumentar el porcentaje de remoción de estos contaminantes (Prado et al., 2017). Los procesos de oxidación avanzada (POA) han surgido como una gran alternativa, evaluándose como una elección prometedora debido a que los radicales hidroxilo y superóxido son altamente reactivos y no son selectivos, estos radicales que se generan en los POA logran oxidar de manera eficaz diversos contaminantes (H. Wang et al., 2023), sin embargo, algunos POA presentan como desventaja costos elevados en comparación con otros procesos convencionales. No obstante, cuando se aplican como pre o pos-tratamiento, pueden implicar una gran mejora en la biodegradabilidad o completa eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales. Entre algunos de los procesos se encuentran la sonólisis, oxidación electroquímica, foto-Fenton, ozonización y la fotocatálisis heterogénea.

La sonólisis asiste a las reacciones químicas involucrando procesos de cavitación acústica inducidos de forma mecánica, lo que promueve la producción de radicales hidroxilo, como consecuencia de la formación, crecimiento y colapso de microburbujas, sin embargo, su eficiencia puede verse afectada debido a factores como, la potencia y la frecuencia del ultrasonido que se le aplica (Güyer & Ince, 2011). Esta no requiere de la adición de otros agentes químicos, pero ocupa mucha energía, por lo que resulta en una baja mineralización y es complicado llevarla a gran escala. En la oxidación electroquímica se generan especies reactivas de oxígeno sobre la superficie de un electrodo mediante la aplicación de electricidad y sin la necesidad de utilizar agentes

químicos, por lo que no hay residuos secundarios (Garcia-Segura et al., 2018). A pesar de sus ventajas, es un método de alto costo y su efectividad depende de la superficie del electrodo, donde además pueden ocurrir reacciones secundarias no deseadas. En el método de Fenton, una mezcla de iones de hierro y peróxido de hidrógeno en solución acuosa desencadenan la producción del radical hidroxilo. Este proceso requiere mantener un pH bajo y la adición de las concentraciones adecuadas de hierro, por lo que es necesaria la eliminación posterior de los iones de hierro, así como neutralizar la acidez (Kanakaraju et al., 2018). En el método de ozonización, el ozono es un agente oxidante muy poderoso, que reacciona con los compuestos orgánicos de forma directa: como ozono molecular o de forma indirecta, al desencadenar radicales hidroxilo, que es una fuente adicional de agentes altamente oxidantes, la ozonación, es un proceso limpio que no genera lodos, sin embargo, presenta una baja eficiencia de oxidación, debido a que el ozono es de naturaleza selectiva y lenta velocidad de reacción, además de que este método resulta bastante costoso por la alta cantidad de energía requerida para la generación del ozono (Ikehata et al., 2006).

1.4 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un método amigable con el ambiente y permite que se establezca un contacto eficiente, entre el semiconductor y el contaminante en solución (Habib et al., 2021), tiene un alto potencial para degradar eficientemente compuestos orgánicos recalcitrantes tales como, colorantes, pesticidas, fertilizantes, fármacos, entre otros, los cuales son refractarios a otros procesos de tratamiento. Este método se basa en la excitación de los electrones (e^-), cuando un semiconductor es irradiado por luz cuya energía es igual o mayor al valor del band gap, dichos electrones migran a la banda de conducción dejando un hueco (h^+) en la banda de valencia. Una vez formados los portadores de carga (par e^- - h^+) estos pueden migrar a la superficie del catalizador en donde reaccionan con el medio y consecuentemente se desencadenan reacciones de óxido-reducción, sin embargo, existe la posibilidad de que estos pares electrón-hueco también se recombinen, lo cual no es deseable en este tipo de procesos, ya que reduce la actividad fotocatalítica del semiconductor. Cabe mencionar que, la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se conoce como banda prohibida o band gap, porque es una región sin estados electrónicos en el semiconductor.

1.5 Óxidos semiconductores

Algunos de los fotocatalizadores semiconductores más utilizados son el TiO_2 , ZnO , MgO , V_2O_5 , WO_3 , Fe_2O_3 y el CeO_2 . El valor del band gap es lo que distingue a los semiconductores de aislantes y conductores; los aislantes tienen un band gap muy grande (>4 eV), por lo que el intercambio de electrones hacia la banda de conducción es prácticamente imposible, por otro lado, en el caso de los conductores las bandas de valencia y conducción están sobrepuestas, lo que significa que los electrones en la banda de valencia ya tienen suficiente energía para moverse libremente en la banda de conducción. Por lo tanto, no necesitan la energía adicional proporcionada por la luz para saltar a la banda de conducción y participar en las reacciones químicas. Dentro de los materiales disponibles, el CeO_2 es un semiconductor de alta elección debido a su alta abundancia en la naturaleza y su propiedad ajustable de oxidación, que resulta de la fácil transición entre Ce^{4+} y Ce^{3+} (Majumder et al., 2019). Además, pertenece al grupo de los lantánidos, siendo un sólido cristalino, este material no es tóxico, es de bajo costo y no es fotocorrosivo, tiene una energía de banda prohibida de 3.2 eV, lo que le permite absorber principalmente en la región UV. Propiedades como su capacidad para ser fabricado en rango nanométrico, su morfología única, alta cristalinidad, área superficial, propiedades térmicas, ópticas, redox y su capacidad de almacenar oxígeno están fuertemente relacionadas con su actividad catalítica (Habib et al., 2021), sin embargo, debido a su limitada fotoactividad en el espectro de luz visible, el cual constituye la mayoría de la luz solar, se ha investigado la forma de mejorar su rango de absorción de luz hacia esta región. Para esto, se han empleado diferentes métodos, como la formación de soluciones sólidas, fotosensibilización superficial, el acoplamiento de semiconductores y el dopaje de metales, con este último método, también es posible mejorar características como la estabilidad y la capacidad de almacenamiento de oxígeno utilizando distintos elementos. Principalmente, se busca reducir el ancho de la banda prohibida mediante la modificación con iones de metales de transición como el Fe y W, haciendo que estos se incorporen a la red del semiconductor creando centros de energía de impurezas entre la banda de valencia y la banda de conducción, llevando así a una reducción de la banda prohibida. El dopaje con metales de transición mejora los defectos en la red del semiconductor, aumentando el área superficial, y por lo tanto una mayor capacidad de adsorción (Iqbal et al., 2022).

La síntesis del CeO_2 , se lleva a cabo mediante distintos métodos entre los cuales se incluyen el proceso de sol-gel, precipitación, hidrólisis forzada, sonoquímicos, síntesis

electroquímica solvotérmica, y de microondas (Iqbal et al., 2022). La precipitación (y co-precipitación) son métodos de bajo costo y de fácil operación, para él se requiere de una solución en la cual se modifica el pH, provocando, la precipitación de los iones en forma de oxo-hidróxidos.

Debido a su alto potencial, en este estudio se busca mejorar la actividad fotocatalítica del óxido de cerio, mediante la incorporación de Fe y W, con el propósito de poder emplearlo en la degradación de contaminantes farmacéuticos.

Capítulo II. Estado del arte

La documentación sobre la presencia de fármacos en el medio acuático se comenzó a registrar desde hace medio siglo (Hignite & Azarnoff, 1977; Watts et al., 1984). No obstante, fue hasta mediados de los años 90 que la comunidad científica comenzó a mostrar un creciente interés (Nyoka et al., 2020).

Con la tecnología de Foto-Fenton solar y con Fe^{2+} como fotocatalizador, Prieto-Rodríguez y col., en 2013 alcanzaron una remoción de ibuprofeno de hasta el 95%, mientras que, con fotocatálisis solar, se reportó un 85% de remoción del mismo fármaco y TiO_2 como fotocatalizador.

2.1 Modificación del CeO_2

Eriksson y colaboradores en 2018, demostraron que los cambios en el tamaño de las nanopartículas afectan directamente a sus características y comportamiento fotocatalítico, la disminución en el tamaño de partículas aumenta la relación área superficial/volumen, lo que influye fuertemente en el desempeño fotocatalítico del CeO_2 . Numerosos estudios han analizado varios precursores para la síntesis de nanopartículas de óxido de cerio utilizando el método de precipitación. Los cambios en cualquiera de los factores, como el precursor, pH y temperatura alteran las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de CeO_2 . Tanto Pujar y colaboradores en 2018, como Farahmandjou y colaboradores, en 2016, han trabajado con el método de precipitación para la obtención de óxido de cerio utilizando precursores como el nitrato de cerio hexahidratado y el hidróxido de sodio.

Por otro lado, Chen & Chang en 2005 utilizaron nitrato de cerio acuoso e hidróxido de amonio y sugieren que la temperatura cambia la morfología de las nanopartículas de cúbicas a hexagonales.

En su estudio, Nanda en 2016 buscó modificar la superficie de las nanopartículas de óxido de cerio con el fin de mejorar las propiedades catalíticas, ópticas y de luminiscencia. Para lograrlo, utilizó el método de precipitación asistida por etilenglicol inducida por amoníaco para sintetizar nanopartículas de óxido de cerio dopadas con samario. Estas nanopartículas dopadas con Sm presentaron un tamaño hidrodinámico de 236 nm, como se determinó mediante dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés).

Los estudios antes mencionados sobre la síntesis de nanopartículas de óxido de cerio utilizando el método de precipitación muestran el empleo de nitrato de cerio hexahidratado como precursor. Por otro lado, Umebayashi y colaboradores, en 2002 así como Jiaguo Yu y colaboradores en 2009, demostraron que la introducción de iones dopantes metálicos en el cerio se reduce la brecha energética entre la banda de valencia y de conducción, especialmente cuando se utilizan metales de transición 3d, lo cual aumenta la absorción de luz visible. Asimismo, Mishra y Ahmaruzzaman en 2021 encontraron que, metales como cobalto (Co), titanio (Ti), hierro (Fe) y manganeso (Mn) mejoran la actividad fotocatalítica.

2.2 Dopaje del CeO₂ con metales de transición

Doong y col., en 2009 reportaron que la incorporación de Fe³⁺ en el TiO₂ evitó la recombinación de los pares electrón-hueco y presentó un corrimiento de la absorción hacia la región visible, debido a que los iones Fe³⁺ sustituyen a los iones Ti⁴⁺, modificando la red cristalina. Wang y col., en 2014 estudiaron la influencia de la concentración de Fe³⁺ en la cristalización de los recubrimientos de TiO₂. Descubrieron que un aumento en la cantidad de hierro (por encima del 15% en peso) provocó una disminución en el tamaño del cristal, lo cual permitió una mayor degradación.

Yang y col., en 2008 notaron que el dopaje con tungsteno en α -MnO₂ había cambiado la morfología de nanovarillas a nanopartículas. Este cambio resultó en un considerable aumento en el área superficial del MnO₂ dopado, lo que, a su vez, condujo a una mayor estabilidad y actividad catalítica del material dopado.

2.3 Degradación de Paracetamol e Ibuprofeno

Con el propósito de encontrar el método más eficiente para la degradación de productos farmacéuticos en efluentes acuosos, se han realizado múltiples estudios. En el caso del paracetamol Sirés y col. en 2006 optaron por la vía electroquímica utilizando Fe²⁺ Cu²⁺ y luz UV, con el propósito de electrogenerar peróxido de hidrógeno. Así mismo, Andreozzi y col., en 2003 usaron el método de ozonización y fotólisis HO• en donde observan grados de mineralización de hasta el 30% y el 40% respectivamente y Skoumal y col., en el 2006 estudiaron la mineralización del paracetamol a través de la ozonización catalizada con Fe²⁺ Cu²⁺ y luz UV obteniendo una mineralización de hasta el 83%. Por otro lado, Yang y col., en 2008 utilizaron fotocatálisis con TiO₂ y alcanzaron una mineralización de más del 95% en 80 min.

En el caso de la degradación del ibuprofeno Choina y col., en 2013 estudiaron el tratamiento fotocatalítico empleando un catalizador de Titania y descubrieron que este material es capaz de lograr una mineralización rápida y eficiente. Así mismo Méndez-Arriaga y col., en 2009 eligieron trabajar con el proceso de fotocátalisis solar con TiO_2 y la adición de H_2O_2 . A partir de los resultados obtenidos, llegaron a la conclusión de que es posible predecir el tiempo necesario para alcanzar una biodegradabilidad suficiente. Finalmente, Madhavan y col., en 2010 trabajaron con procesos combinados de oxidación avanzada, sonólisis y fotocátalisis y observaron una mayor degradación para la sonofotocátalisis en presencia de Fe^{3+} .

2.4 Pruebas de toxicidad

La legislación de la Unión Europea no consideró que el ibuprofeno fuera perjudicial para los organismos acuáticos. Sin embargo, estudios realizados con algas verdes y *Daphnia magna* demostraron el efecto tóxico que podría tener el ibuprofeno, especialmente cuando se combina con otros medicamentos.

Marco-Urrea y col., en 2009 demostraron que, mediante pruebas de toxicidad de Microtox con *Photobacterium phosphoreum*, los derivados hidroxilados del ibuprofeno son más tóxicos que el compuesto original. Por otro lado, (Pomati et al., 2004) encontraron que el crecimiento de los fotótrofos acuáticos se ve influenciado por la concentración de microgramos por litro de ibuprofeno. En un estudio realizado por De Lange y col., en 2006 se determinó que, a los 14 días de exposición a concentraciones de 20, 40 y 80 mg/L de ibuprofeno, la *Daphnia magna* mostro disminución en la reproducción, con el aumento de la concentración del fármaco y en 80 mg / L, se detuvo totalmente su reproducción. Considerando que este rango de concentración de ibuprofeno en el medio ambiente es relevante, la información proporcionada por Marchlewicz y col. (2015) es de gran importancia.

Han y col. (2010) encontraron que, después de 120 días de exposición al ibuprofeno, la población de control era significativamente mayor, lo que indico un cambio importante en la supervivencia de los peces.

Capítulo III. Justificación y Objetivos

3.1 Justificación

El agua es uno de los recursos más importantes y esenciales para la vida, en donde, menos del 1% está disponible para el consumo humano, sin embargo, la contaminación del agua es un problema a nivel mundial, ya que la accesibilidad a este vital líquido, se ha visto afectada debido al crecimiento acelerado de la población, provocando su sobre explotación, tanto en las actividades cotidianas, como en las industriales que, generan diversos tipos de contaminantes emergentes, los cuales son difíciles de remover por tratamientos convencionales. Por lo que, el presente estudio, está orientado a la búsqueda e implementación de un método de remoción eficientes de fármacos, empleando fotocatalizadores de CeO_2 , modificados con Fe y W, que puedan operar bajo irradiación UV y solar, permitiendo la eliminación de compuestos orgánicos con estructuras complejas, como son el paracetamol y el ibuprofeno. Así como, encontrar la influencia de la fase, tamaño de cristal, morfología y área superficial sobre la fotoactividad.

3.2 Objetivos

3.1.1 Objetivo general

- Degradar fotocatalíticamente contaminantes emergentes (fármacos) empleando como fotocatalizador Óxido de Cerio modificado con diferentes iones.

3.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el Óxido de Cerio y Óxido de Cerio dopado por el método de coprecipitación.
- Caracterizar estructural, morfológica y ópticamente los materiales sintetizados.
- Evaluar el desempeño utilizando el Óxido de Cerio y Óxido de Cerio modificado, empleando como reacción modelo la fotodegradación de un fármaco (ibuprofeno).
- Determinar la toxicidad de las aguas tratadas mediante el cultivo de *Daphnia magna*.
- Optimizar las condiciones de fotodegradación del Óxido de Cerio y Óxido de Cerio modificado, mediante un diseño factorial 2^3 y superficie de respuesta.
- Desarrollar un modelo cinético que describe la fotodegradación de un fármaco, variando: la concentración del fármaco, la concentración del fotocatalizador, longitud de onda (λ) y el pH.

Capítulo IV. Metodología

En este capítulo se describe el procedimiento experimental, que abarca la síntesis de los materiales, las técnicas de caracterización empleadas para cada uno, así como, el protocolo de la evaluación fotocatalítica, la aplicación de un diseño de experimentos tipo factorial 2^k y la evaluación de la toxicidad de las aguas resultantes después del tratamiento fotocatalítico.

4.1 Síntesis por coprecipitación

La síntesis de los materiales se realizó por el método de co-precipitación, ya que, es un método que permite tener una alta homogeneidad y pureza en los materiales, es de bajo costo, de fácil reproducibilidad y por su practicidad con el equipo de laboratorio que utiliza.

De acuerdo a la Figura 1, para este procedimiento, se partió del uso de nitrato de Cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck grado reactivo) como precursor, se pesó la cantidad necesaria del reactivo y se disolvió en una mezcla a partes iguales de agua y etilenglicol para obtener una concentración de 0.2M de nitrato de Cerio. El sistema se mantuvo en agitación durante treinta minutos para asegurar la disolución total del precursor. El pH se ajustó adicionando gota a gota la disolución de NaOH 4M hasta alcanzar un pH de 12, dejándolo en en agitación constante por dos horas a estas condiciones, una vez transcurrido este tiempo, las muestras se dejaron en reposo 24 h, para promover su cristalinidad, posteriormente las muestras se lavaron y filtraron con etanol y agua deionizada, hasta eliminar los compuestos solubles y obtener un sólido amarillo claro. Terminado el proceso de filtración se secó a 60°C en la parrilla y finalmente se realizó el tratamiento térmico a 350°C , manteniendo la temperatura constante durante dos horas en una atmósfera de aire estático.

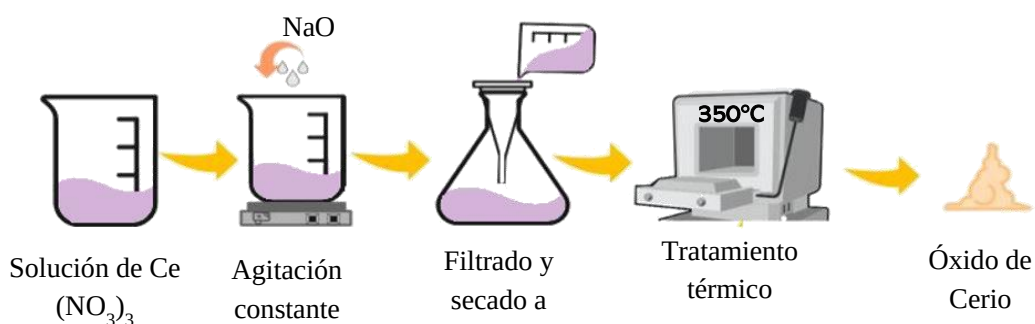


Figura 1. Metodología del proceso de síntesis utilizada para la obtención de CeO_2 puro y dopado, donde se añadieron las cantidades necesarias de nitrato de hierro y metatungstato de sodio, para obtener una concentración molar dopante de 10%, 20% y 30% para cada uno.

Para los materiales dopados con hierro y tungsteno se siguió la misma metodología mencionada anteriormente, solo que para este caso se emplearon como precursores nitrato férrico (Merck, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, grado reactivo) y metatungstato de sodio (Aldrich, $\text{Na}_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$, grado reactivo).

4.2 Caracterización morfológica y estructural

La caracterización morfológica y estructural del CeO_2 con y sin dopantes, se llevó a cabo utilizando técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). La identificación de la estructura cristalina, el tamaño de cristal promedio y parámetros de red de las nanopartículas de CeO_2 con y sin dopantes, se realizó mediante DRX utilizando un difractómetro Siemens D-5000, donde las condiciones de operación fueron: una corriente de 20 mA, voltaje de 40 kV, un tamaño de paso de 0.02° , 2θ y una fuente de irradiación de $\text{Cu } \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

El tamaño de cristal se determinó mediante la ecuación (1) de Scherrer

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{\text{FWHM} \times \cos \theta} \quad (1)$$

Donde β es el tamaño del cristal, k es un factor numérico de forma de cristal donde se consideró un valor de 0.9, λ es la longitud de onda de la fuente emisora de rayos X, FWHM es el ancho a la altura media del pico de difracción de rayos X y θ es el ángulo de la reflexión que se evalúa.

Se observó que el punto de reflexión más intenso de CeO_2 corresponde al plano (111) por lo que el cálculo del tamaño de cristal se realizó en este plano. Para el cálculo de los parámetros de red y la distancia interplanar en un sistema cúbico se utilizó la ley de Bragg ecuaciones (2) y (3).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Donde d es la distancia interplanar, a es el parámetro de red y (h, k, l) son los índices de Miller del plano.

Por otra parte, la morfología de las muestras sintetizadas se analizó mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo marca JEOL modelo 7600F.

4.3 Caracterización óptica

Para determinar la absorbancia óptica y la energía de la banda prohibida (E_g) se realizaron mediciones de UV-Vis en un espectrofotómetro Varian Cary IG, en el modo de reflectancia difusa, equipado con una esfera de integración y referencia de BaSO_4 . La banda prohibida se obtuvo mediante la transformada de Kubelka-Munk (4) y la ecuación de Tauc (5) para transiciones indirectas.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{1-R}{2R} \quad (4)$$

$$[F(R)h\nu]^{1/2} = c (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

Donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk, R es la reflectancia de la muestra, K el coeficiente de absorción y S el coeficiente de dispersión, c es una constante, $h\nu$ la energía del fotón y E_g la energía de la banda prohibida.

Por otra parte, para determinar el grado de recombinación y los tipos de defectos estructurales presentes, se estudiaron sus propiedades luminiscentes por espectroscopía de fotoluminiscencia utilizando un espectrofluorómetro Varian Eclipse equipado con una lámpara de Xenón como fuente de excitación, operando a una longitud de onda de excitación de 370 nm.

4.4 Estudios de evaluación de la degradación fotocatalítica

Con el propósito de evaluar la profundidad en la degradación fotocatalítica de los materiales sintetizados, previamente se obtuvieron las curvas de calibración correspondientes al ibuprofeno y paracetamol, mediante espectrofotometría UV-Vis de líquidos empleando disoluciones acuosas de concentración conocida.

4.4.1 Curva de calibración

Para conocer la concentración de los contaminantes en el tiempo, se realizó una curva de calibración en la cual se estableció la relación de la absorbancia en función de la concentración (de acuerdo con la ley de Lambert-Beer $A = \epsilon l C$) del paracetamol e ibuprofeno. Para ello, se prepararon diluciones de cada uno de los fármacos con concentraciones conocidas: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 y 100 ppm respectivamente. En la Figura 2 se observó que la banda de absorción representativa para el ibuprofeno está a una longitud de onda de 222 nm y de acuerdo con la Figura 3, la banda de absorción para el paracetamol está en 242 nm. De acuerdo con esto, se registró la absorbancia a esta

longitud de onda en relación con la concentración de ambos fármacos, posteriormente, se utilizó un ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos para generar las curvas de calibración. Los coeficientes de correlación obtenidos fueron de 0.9971 para el ibuprofeno y de 0.9953 para el paracetamol.

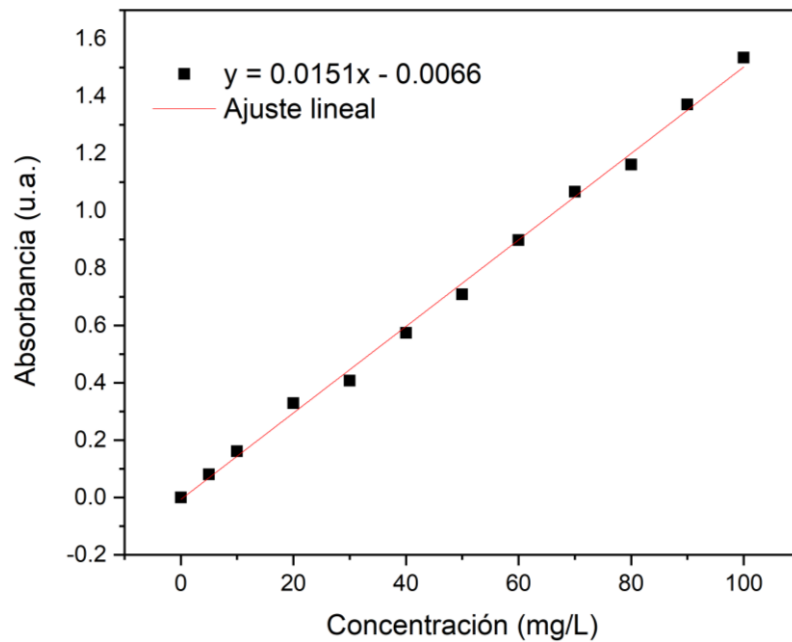


Figura 2. Absorbancia medida en 222 nm de disolución de ibuprofeno.

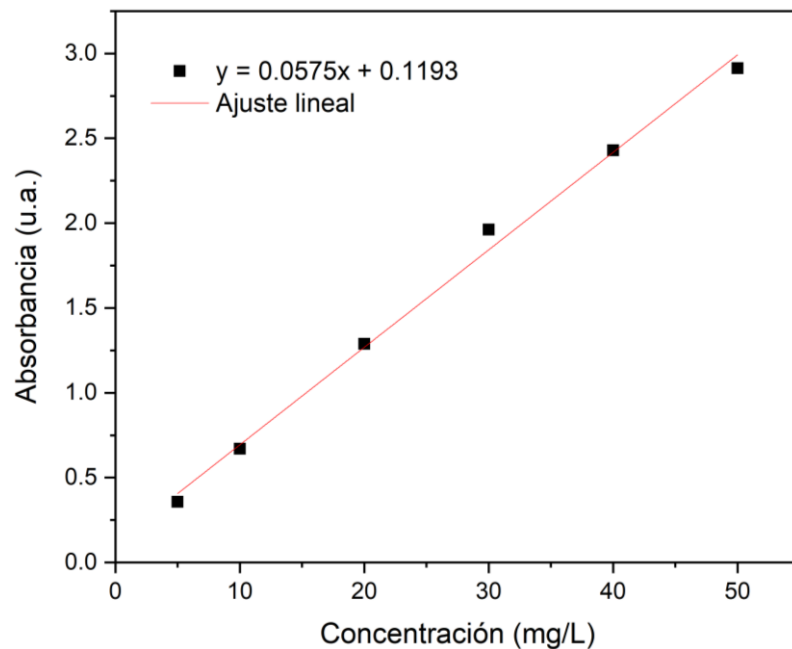


Figura 3. Absorbancia medida en 242 nm de dilución de paracetamol.

4.4.2 Evaluación fotocatalítica

Para evaluar la eficiencia fotocatalítica del CeO_2 puro y CeO_2 modificado se realizó la degradación del ibuprofeno y paracetamol en un reactor tipo batch con una capacidad de 300 mL, equipado con una camisa de enfriamiento, lámpara UV ($\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$) marca Techno Lite, modelo HEL-20W/BLB y agitación magnética constante, la concentración de los fotocatalizadores fue de 1 g/L, y una concentración de cada contaminante de 20 ppm. Antes de iniciar la reacción la solución se dejó durante 30 minutos en oscuridad y agitación vigorosa, esto con el fin de establecer el equilibrio de adsorción-desorción. La reacción inició al encender la lámpara ultravioleta, como se muestra en la Figura 4. Las reacciones fueron monitoreadas por espectroscopía UV-Visible, en donde se tomaron alícuotas en intervalos de 5 minutos durante los primeros 20 minutos, posteriormente se tomaron alícuotas cada 20 minutos hasta completar 120 minutos. Cada alícuota fue previamente filtrada (con un acrodisco® SFCA de $0.2 \mu\text{m}$) antes del análisis.

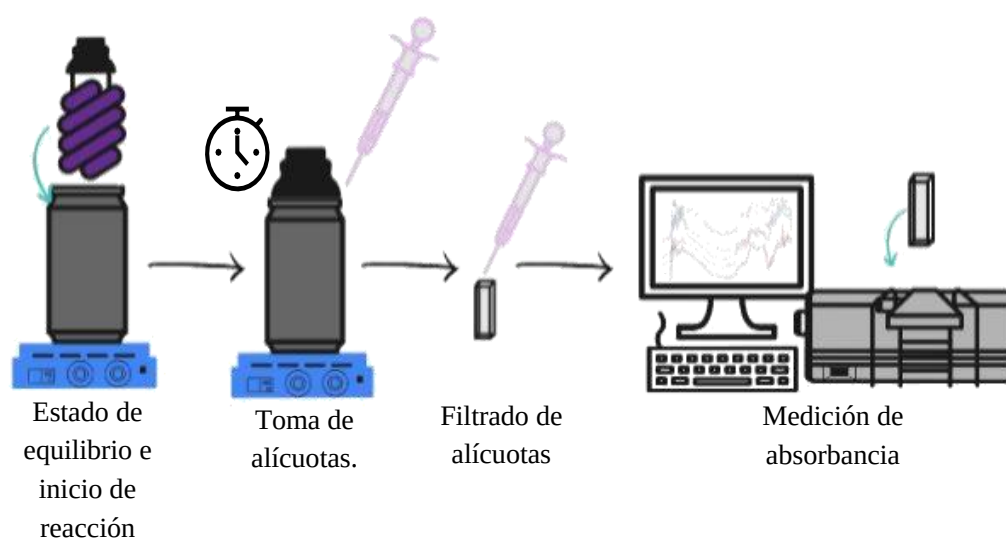


Figura 4. Metodología de evaluación fotocatalítica.

El porcentaje de degradación se obtuvo a partir de la ecuación (6):

$$\%D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (6)$$

En donde $C_0 = A_0$ y $C_t = A_t$ son las concentraciones o absorbancias del fármaco al inicio y en el tiempo t , respectivamente.

4.5 Diseño factorial 2^k

Con el objetivo de conocer cómo influyen los parámetros operacionales en la fotodegradación del ibuprofeno, tales como la dosificación del fotocatalizador, el pH de la solución y la concentración del fármaco, se realizó un diseño de experimentos del tipo factorial completo 2^k , el cual permitió encontrar los valores óptimos para obtener el mayor porcentaje de degradación. Los parámetros previamente mencionados se etiquetaron como A, B y C, con la notación codificada -1 y +1, es decir, cuando se tiene un valor máximo y un valor mínimo de dichos parámetros. Los rangos y niveles experimentales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Rangos experimentales y niveles de los parámetros operacionales.

Parámetros	Símbolo	Rangos y niveles	
		-1	+1
Fotocatalizador (g/L)	A	0.5	1
Concentración del fármaco (mg/L)	B	10	20
pH de la solución	C	7	9

Para realizar el modelado matemático, el análisis estadístico y computacional, y la optimización de las variables experimentales se empleó el software estadístico Minitab.

4.6 Pruebas de toxicidad

Para evaluar la toxicidad del contaminante después del tratamiento fotocatalítico se optó por llevar a cabo las pruebas de toxicidad en conformidad con la Norma NADF-020-AMBT-2011. Esta selección se basó en su capacidad para cumplir con el propósito central de asegurar que los productos de las reacciones de degradación no sean tóxicos. Esta norma proporciona una metodología viable y adaptable a los recursos y circunstancias dadas en el momento del desarrollo de esta investigación.

El ensayo de fitotoxicidad se efectuó por el método de determinación del índice de germinación, donde se adquirieron semillas de lechuga. El producto venía en un empaque hermético para evitar su rehidratación hasta el momento de la prueba.

La metodología seguida se muestra en la Figura 5, donde se preparó un blanco en una caja Petri con un filtro Whatman No. 40, se agregaron 4 mL de agua desionizada y se

distribuyeron en el papel 10 semillas de lechuga. Para realizar la evaluación, se repitió el procedimiento para la preparación del blanco, usando la solución resultante de las degradaciones, cada una se agitó durante 20 min y se tomaron 4 mL de esta, posteriormente se agregaron dentro de las cajas Petri con la misma cantidad de semillas de lechuga en cada una.

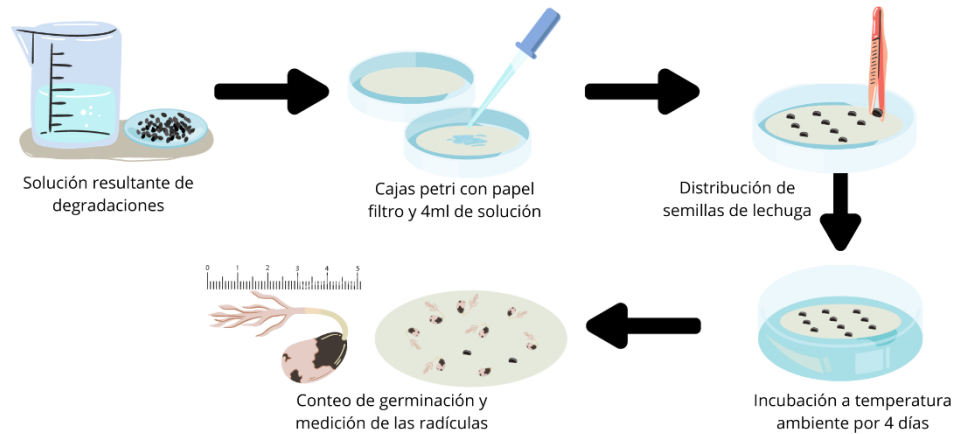


Figura 5. Metodología de la determinación de fitotoxicidad con el uso de semillas de lechuga.

Las cajas se mantuvieron a temperatura ambiente durante 4 días. Transcurrido este periodo de tiempo, se procedió a contar las semillas germinadas en cada caja, incluyendo el blanco y se calculó el Porcentaje de Germinación Relativa (PGR) mediante la ecuación (7), por otro lado, se midió el largo de la radícula de las semillas que germinaron en cada caja y se determinó el Crecimiento de Radícula Relativo (CRR) usando la ecuación (8). Para la calcular el Índice de Germinación (IG) se empleó la relación entre el (PGR) y el (CRR) usando la ecuación (9).

$$PGR = \frac{n^{\circ} \text{ de semillas germinadas en el extracto}}{n^{\circ} \text{ de semillas germinadas en el testigo}} \times 100 \quad (7)$$

$$CRR = \frac{\text{elongación de radículas en el extracto}}{\text{elongación de radículas en el testigo}} \times 100 \quad (8)$$

$$IG = \frac{PGR \times CRR}{100} \quad (9)$$

4.7 Modelo cinético

Se presentó un modelo cinético de pseudo-primer orden para investigar influencia del CeO_2 y el CeO_2 modificado con Fe y W sobre la degradación del ibuprofeno y paracetamol, utilizando la isoterma de Langmuir.

Capítulo V. Resultados

5.1 Caracterización morfológica y estructural

Para determinar la morfología de los materiales sintetizados se realizaron estudios de MEB, ver Figura 6. En el caso del CeO_2 y CeO_2 modificado con 0.1, 0.2 y 0.3 de hierro (Fe), mostradas en la Figura 6, a), b), c) y d), respectivamente, se observa la formación de aglomerados con nanopartículas de diversos tamaños. Por otra parte, como se observa en la Figura 6 e), f) y g), al dopar al CeO_2 con tungsteno se observó una aglomeración menor con la presencia de partículas cuasiesféricas. Esta variación no revela una relación dependencia de la cantidad de dopante añadido al material, pero sí de la naturaleza de este.

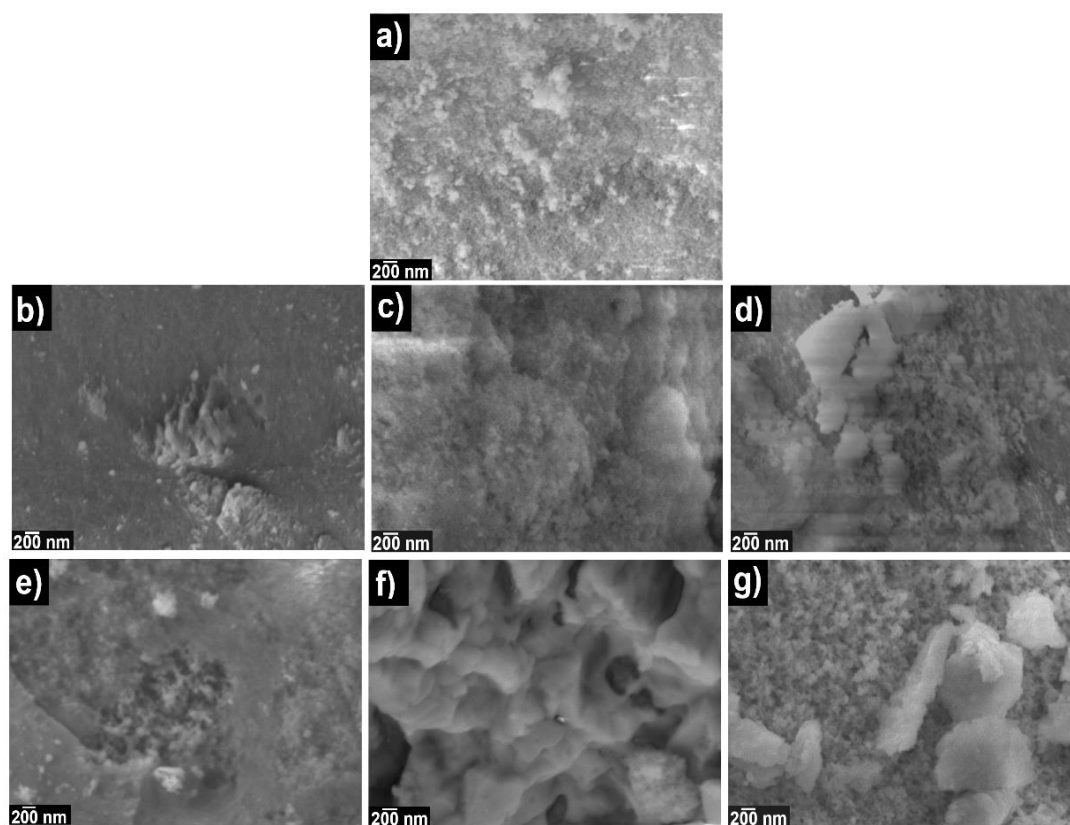


Figura 6. Micrografías SEM de a) CeO_2 , b) (0.1) Fe- CeO_2 , c) (0.2) Fe- CeO_2 , d) (0.3) Fe- CeO_2 , e) (0.1) W- CeO_2 , f) (0.2) W- CeO_2 , g) (0.3) W- CeO_2 .

5.2 Análisis DRX

Los polvos de CeO_2 puro y dopado con Fe y W se analizaron mediante DRX, para identificar la estructura cristalina, así como determinar el tamaño de cristal de las muestras y los parámetros de red.

De acuerdo con los difractogramas mostrados en la Figuras 7 y 8 del CeO_2 y los modificados con Fe y W, respectivamente, se observó que todas las muestras presentan una estructura cúbica tipo fluorita con un crecimiento preferencial en $2\theta=28^\circ$, el cual corresponde al plano (111), en donde la intensidad disminuye al añadir estos iones dopantes a la red cristalina del CeO_2 . De acuerdo con los difractogramas de las muestras dopadas con W, el ensanchamiento y disminución en la intensidad de las reflexiones indicaría una inhibición en el tamaño del cristal, mientras que, para las muestras dopadas con Fe, se observó que el tamaño de cristal se mantiene prácticamente constante, a excepción de la muestra dopada con 0.2 de Fe, en donde se observó un mayor ensanchamiento en el pico y por lo tanto un menor tamaño de cristal, por lo que tener dopajes de 0.1 y 0.3 de Fe no inhiben el crecimiento del tamaño de cristal. Por otra parte, no se detectaron reflexiones de otras especies, que indiquen la presencia de alguna impureza.

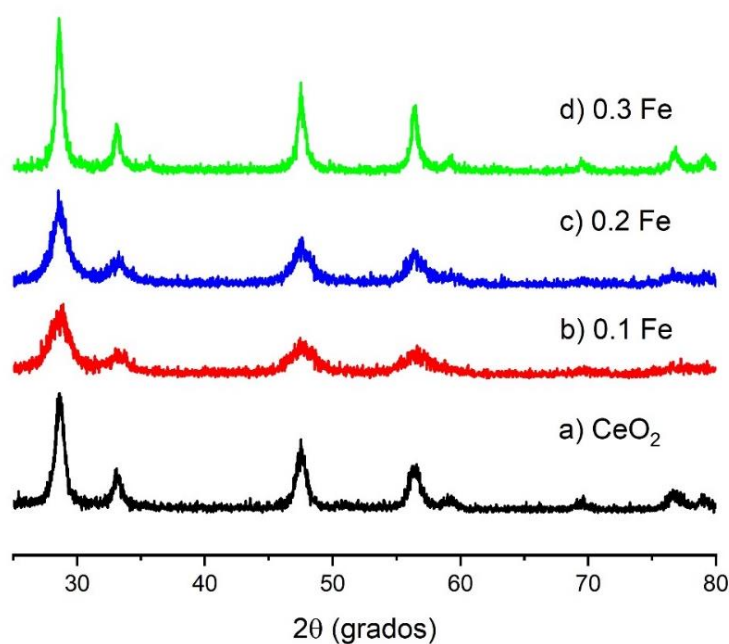


Figura 7. Patrón DRX para a) CeO_2 , b) (0.1) Fe- CeO_2 , c) (0.2) Fe- CeO_2 , d) (0.3) Fe- CeO_2 .

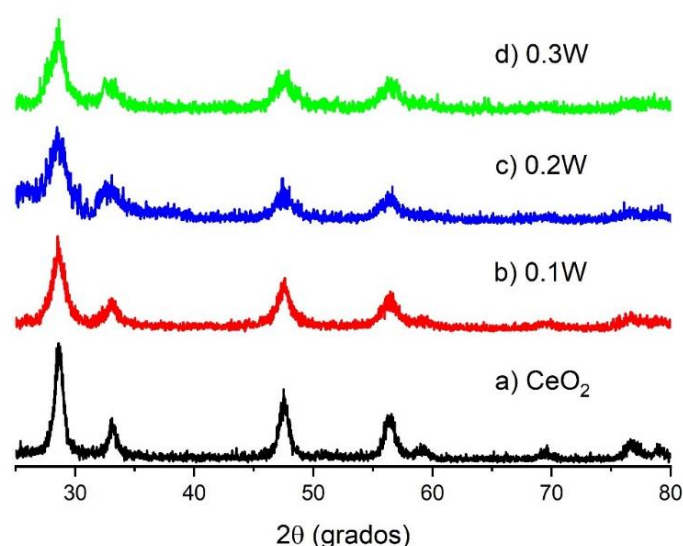


Figura 8. Patrón DRX para a) CeO_2 , b) (0.1) W-CeO_2 , c) (0.2) W-CeO_2 , d) (0.3) W-CeO_2 .

A partir de los difractogramas, tomando el pico de difracción más intenso y a partir de la ecuación de Scherrer (1) se calculó el tamaño de cristal de los materiales, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de cristal y parámetros de red del CeO_2 puro y modificado con Fe y W.

Material	CeO_2	Fe- CeO_2			W- CeO_2		
		[0.1]	[0.2]	[0.3]	[0.1]	[0.2]	[0.3]
Tamaño de cristal (nm)	21	23	16	20	17	16	14
Parámetros de red	5.4021	5.4058	5.4095	5.4188	5.4226	5.4300	5.4505

Estos resultados revelan que los parámetros de red también presentan un cambio tras la modificación con cada uno de los elementos, aumentando en ambos casos tras aumentar la concentración de los iones dopantes, siendo más notorio para las muestras dopadas con W, más adelante se podrá observar, como se mencionó en la justificación (apartado 3.1), estos cambios tienen una influencia importante sobre el desempeño fotocatalítico.

5.3 Propiedades ópticas

El análisis por espectrofotometría UV-Vis (ver lado izquierdo de la Figura 9) reveló una importante absorbancia en la región ultravioleta para todas las muestras. El CeO_2 presenta dos bandas de absorción características, la más intensa en 367 nm, que corresponden a transiciones electrónicas permitidas y una banda ancha de menor intensidad en la región

visible a 640 nm aprox. (asociada a transiciones no permitidas). Se observó que al dopar con 0.1 de W, no se modifica la banda de absorción localizada a 367 nm; sin embargo, si hay una disminución en su intensidad y la banda a 640 desaparece; cuando se incrementa el dopaje a 0.2 y 0.3 molar de W existe un corrimiento hacia el rojo, esto es longitudes de onda mayores (374 y 379 nm respectivamente), dichos desplazamientos pueden ser atribuidos al incremento en el parámetro de red, que va desde 5.4021 para el CeO₂ puro hasta 5.4505 para la muestra con 0.3 molar de W,

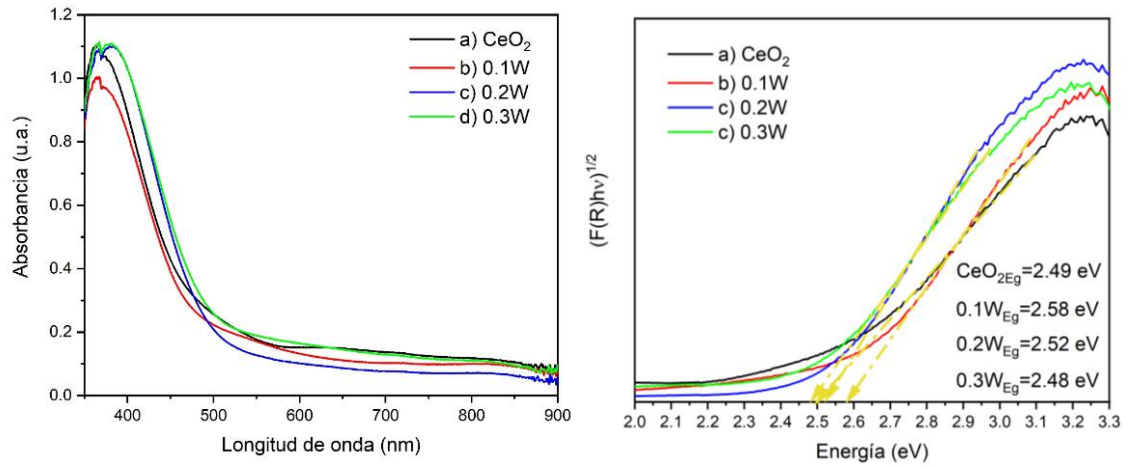


Figura 9. En el parte de la izquierda se muestra el espectro de absorción UV-Vis y en el lado derecho la gráfica de $(F(R)hv)^{1/2}$ vs. hv para para a) CeO₂, b) (0.1) W-CeO₂, c) (0.2) W-CeO₂, d) (0.3) W-CeO₂.

En la Figura 9 (lado derecho), se muestra el grafico $(F(R)hv)^{1/2}$ vs. hv del CeO₂ sin dopar y dopado con W. Se determinó que la banda prohibida de CeO₂ puro fue de 2.49 eV y la de los materiales dopados con 0.1, 0.2 y 0.3 de W, fueron de 2.58 eV, 2.52 eV y 2.48 eV, respectivamente, la mínima variación de la banda prohibida de las muestras dopadas con W en comparación con la muestra de CeO₂ puro, puede deberse al exceso de W, el cual pudo haber originado la formación de otra fase no detectada en DRX, sin embargo, nos indica la posible generación de una heterounión entre CeO₂ y WO₃. Los iones que lograron una inserción en la estructura del CeO₂ pudieron ocasionar lo que se conoce como el efecto Burstein-Moss (Chu et al., 2014), creando un ligero incremento en la energía de la banda prohibida.

De acuerdo con el lado izquierdo de la Figura 10, en el caso de la modificación con Fe, este provocó al igual que la modificación con W, una sensibilización en el CeO₂ hacia la región visible, además de presentarse corrimientos hacia el rojo. Para la muestra de CeO₂ dopada con 0.1 de Fe la banda de absorción se encuentra en 383nm, mientras que para las

muestras dopadas con 0.2 y 0.3 se encuentra en 369nm y una banda ancha de 376 a 520 nm, respectivamente. De acuerdo con la banda de absorbancia reportada para el CeO_2 sin modificar, se observó que solo la muestra dopada con 0.2 presentó un ligero corrimiento hacia el rojo.

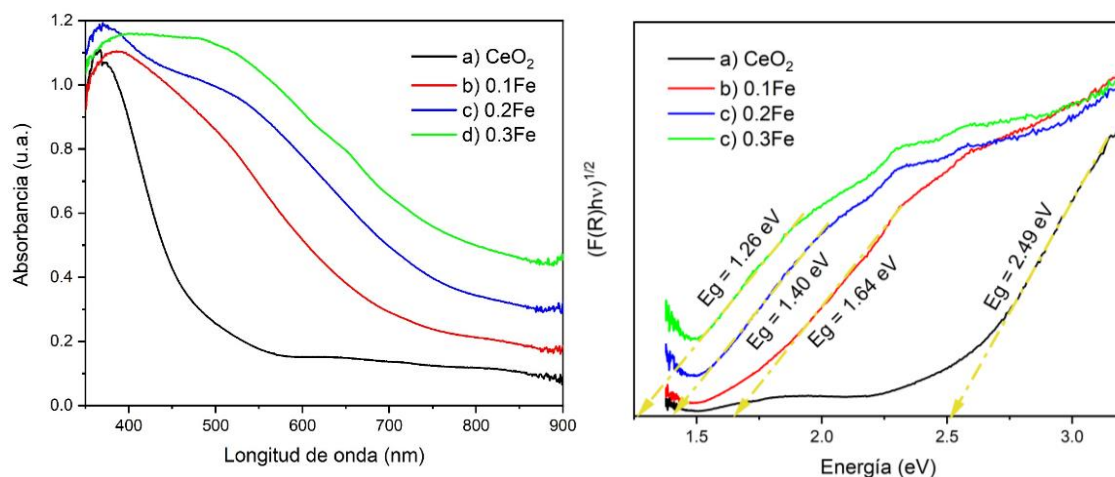


Figura 10. En el parte de la izquierda se muestra el espectro de absorción UV-Vis y en el lado derecho la gráfica de $(F(R)hv)^{1/2}$ vs. hv para para a) CeO_2 , b) (0.1) Fe- CeO_2 , c) (0.2) Fe- CeO_2 , d) (0.3) Fe- CeO_2 .

La banda prohibida se estimó ajustando la región lineal y tomando el band gap obtenido tras la intersección con el eje.

De acuerdo con la gráfica del lado derecho de la Figura 10, se observa una influencia significativa en el band gap dada la incorporación del Fe. Para el caso de las muestras dopadas con un contenido de 0.1 de Fe, se calculó una banda prohibida de 1.64 eV, para la muestra con 0.2 fue de 1.40 eV y para la muestra con 0.3 fue de 1.26 eV. La disminución de la banda prohibida indica la correcta inserción de los iones de Fe en la red del CeO_2 , lo que podría haber generado estados interbanda y por lo tanto la modificación en la absorbancia óptica del CeO_2 . Los resultados anteriores, corrobora la presencia de los iones dopantes en la red cristalina del CeO_2 .

5.4 Análisis de fotoluminiscencia

En la Figura 11 y Figura 12 se observan los espectros de emisión de fotoluminiscencia del CeO_2 dopado con hierro y tungsteno, respectivamente, los estudios se realizaron en una longitud de onda de excitación de 375, en un intervalo de 400 a 600 nm. En ambas figuras se observa que hay un pico de emisión prominente en aproximadamente 425nm

pero con diferentes intensidades según el ion dopante, este pico se atribuye a la recombinación de excitones.

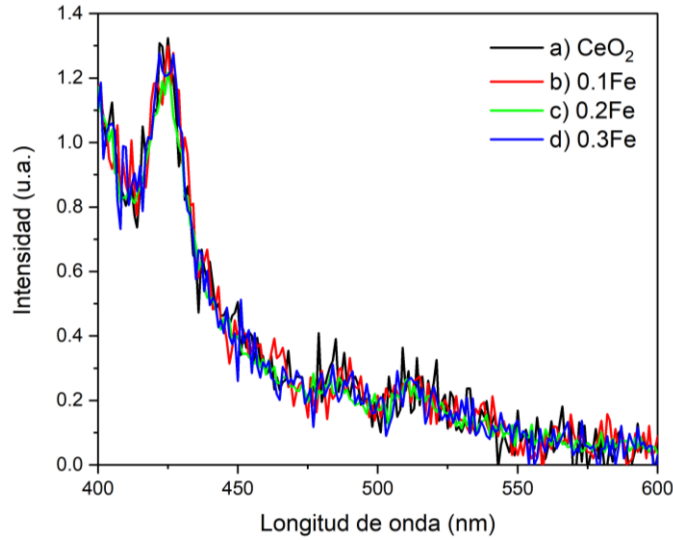


Figura 11. Espectro PL de a) CeO_2 , b) $(0.1) \text{Fe-CeO}_2$, c) $(0.2) \text{Fe-CeO}_2$, d) $(0.3) \text{Fe-CeO}_2$.

En el caso de la Figura 12, que muestra la modificación del CeO_2 con W, conforme la concentración del ion es mayor, la intensidad aumenta, lo que podría provocar una mayor recombinación; mientras que, en el caso de CeO_2 modificado con Fe no se observa un cambio significativo con el aumento o disminución de la concentración del ion dopante.

Por otra parte, las señales localizadas entre 475 a 500nm, se asocian a intersticios de Ce y/o O, mientras que las bandas en 520 están relacionadas con vacancias de oxígeno.

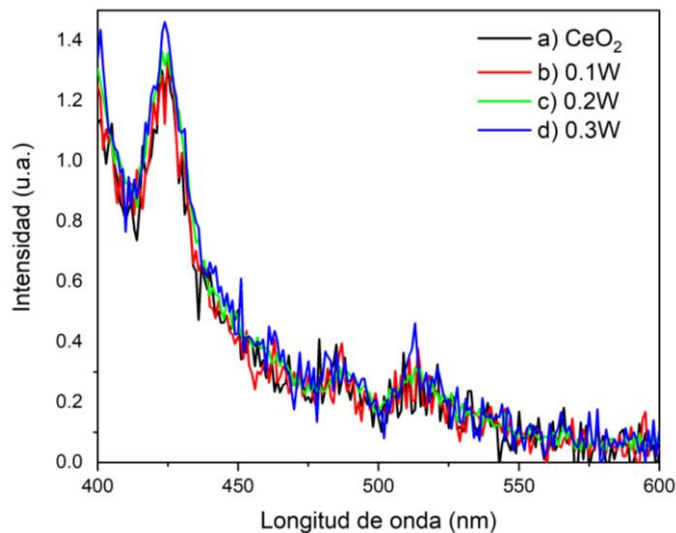


Figura 12. Espectro PL de a) CeO_2 , b) $(0.1) \text{W-CeO}_2$, c) $(0.2) \text{W-CeO}_2$, d) $(0.3) \text{W-CeO}_2$.

Por otra parte, se obtuvo la energía de Urbach utilizando los datos obtenidos de $\ln F(R)$ vs $h\nu$ para determinar la cantidad de defectos. En la Figura 13 es posible observar que las

muestras dopadas con 0.1 y 0.2 de Fe presentan una menor energía de Urbach (234 y 312 meV, respectivamente) comparada con el CeO_2 puro (375 meV), lo que indica una menor presencia de defectos, sin embargo, al incrementar la concentración de hierro hasta 0.3 la energía de Urbach aumenta a 515 meV.

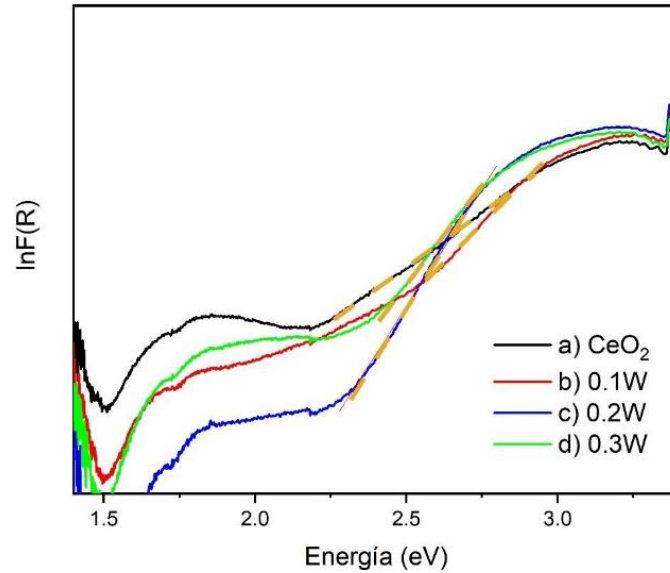


Figura 13. Energía de Urbach de a) CeO_2 , b) (0.1) W- CeO_2 , c) (0.2) W- CeO_2 , d) (0.3) W- CeO_2 .

Por otra parte, de acuerdo con la Figura 14, en el caso de las muestras dopadas con tungsteno se encontró que en todas las concentraciones la energía asociada a los diferentes tipos de defectos disminuía de 375 meV hasta un mínimo de 172 meV.

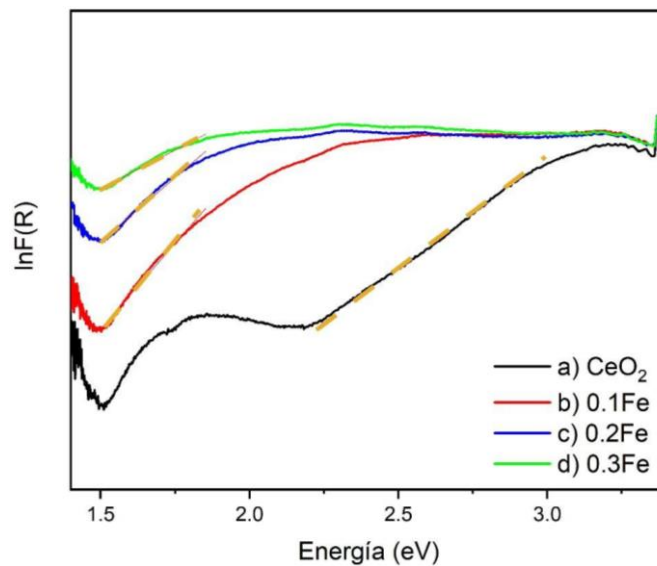


Figura 14. Energía de Urbach a) CeO_2 , b) (0.1) Fe- CeO_2 , c) (0.2) Fe- CeO_2 , d) (0.3) Fe- CeO_2 .

Para la muestra dopada con 0.2 de W, mientras que para las muestras con 0.1W y 0.2W su energía de Urbach es muy similar entre sí, siendo de 272 y 224 meV, respectivamente.

De acuerdo con estos resultados es posible observar que la presencia de tanto Fe como de W disminuyen la cantidad de defectos presentes en el CeO_2 .

5.5 Desempeño fotocatalítico

5.6.1 Ibuprofeno

Se evaluó la fotoactividad del CeO_2 puro y del CeO_2 modificado con Fe y W a tres concentraciones diferentes cada uno, las condiciones de degradación fueron las siguientes: Ibuprofeno a 20ppm y pH natural, usando 1g/l de fotocatalizador y un tiempo de reacción de 120 minutos bajo irradiación UV. En la Figura 15, se muestran los porcentajes de degradación de Ibuprofeno con hierro, mientras que en la Figura 16 se muestra la variación en el porcentaje de degradación utilizando tungsteno.

El CeO_2 modificado con hierro y tungsteno presentan mayor efectividad a comparación del CeO_2 puro en la degradación del ibuprofeno, confirmando que se mejora su actividad fotocatalítica.

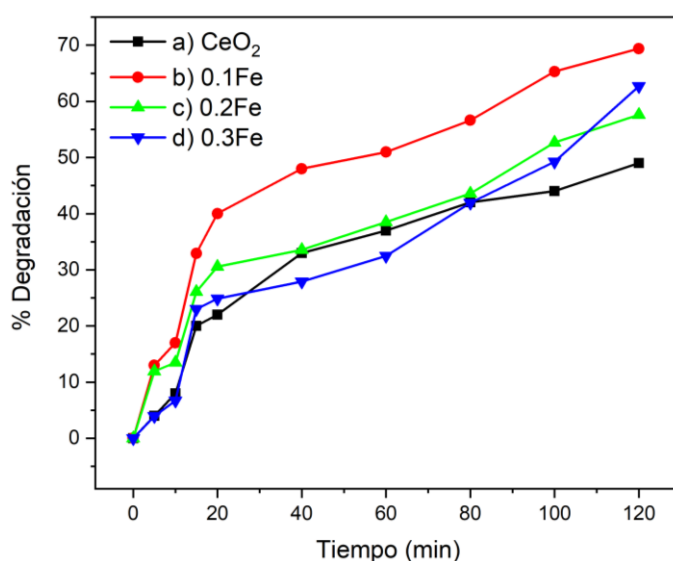


Figura 15. Actividad fotocatalítica de soluciones de ibuprofeno con luz UV de a) CeO_2 , b) (0.1) Fe- CeO_2 , c) (0.2) Fe- CeO_2 , d) (0.3) Fe- CeO_2 .

En el caso del CeO_2 modificado con tungsteno se obtuvieron porcentajes de degradación del fármaco de 91%, 100% y 74% para las concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.3, respectivamente. Esto nos indica que, mediante el dopaje con este material, es posible obtener fotocatalizadores con propiedades adecuadas para utilizarse en procesos de fotocatalisis con luz ultravioleta. Por otro lado, los valores obtenidos para el CeO_2

modificado con hierro fueron de 69% para la concentración de 0.1, 58% con 0.2Fe y 63% con 0.3Fe.

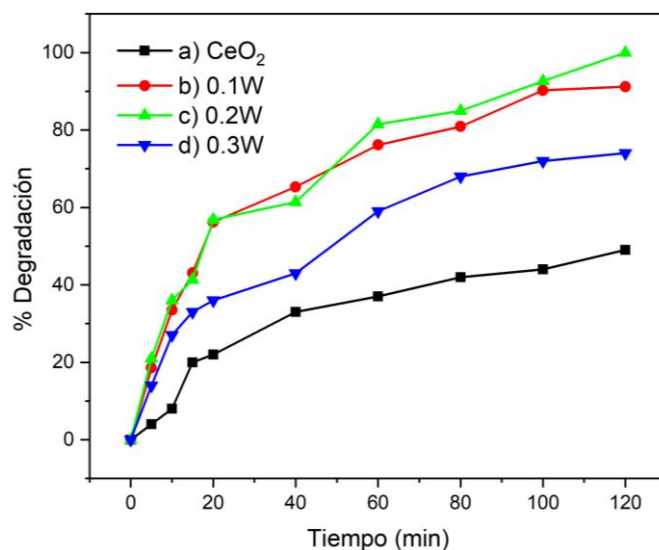


Figura 16. Actividad fotocatalítica de soluciones de ibuprofeno con luz UV de a) CeO₂, b) (0.1) W-CeO₂, c) (0.2) W-CeO₂, d) (0.3) W-CeO₂.

En el caso del Fe, su incremento en la actividad está relacionado con la disminución de la brecha de banda y el cambio en la absorción ya que estos materiales presentaron un corrimiento hacia la luz visible. Mientras que para el CeO₂ dopado con W el incremento en su actividad fotocatalítica está atribuido a la disminución en la energía de Urbach que está asociada a la cantidad de defectos dentro del CeO₂.

5.6.2 Paracetamol

Para evaluar la eficiencia de los materiales no solo con ibuprofeno sino con otro tipo de fármacos, también se evaluó la actividad fotocatalítica mediante la degradación de paracetamol bajo las mismas condiciones.

Para el CeO₂ puro se obtuvo una fotodegradación del 62%. Al evaluar el efecto del dopante en el CeO₂ se observó que los dopantes incrementan el porcentaje de degradación del paracetamol. Como se observa en la Figura 17 para las concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.3 de hierro, se encontró una degradación del fármaco de 82%, 90% y 88%, respectivamente.

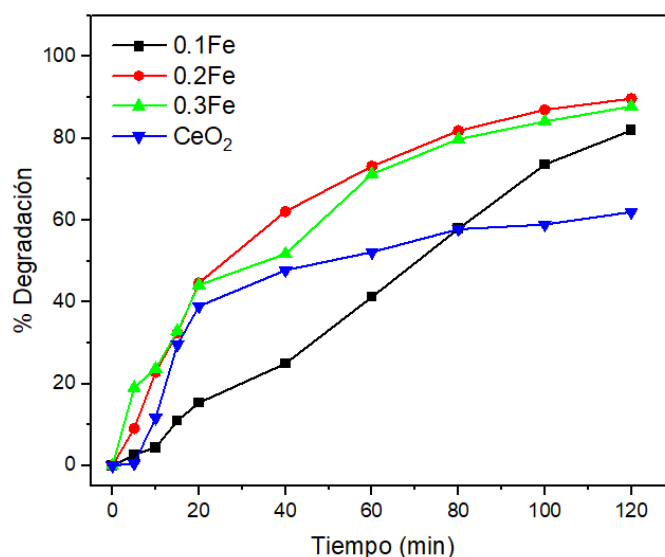


Figura 17. Actividad fotocatalítica de soluciones de paracetamol con luz UV de **a)** CeO₂, **b)** (0.1) Fe-CeO₂, **c)** (0.2) Fe-CeO₂, **d)** (0.3) Fe-CeO₂.

Mientras que, de acuerdo con la Figura 18, tras el dopaje con tungsteno se obtuvo una degradación de 75% con 0.1 W, 75% con 0.2 W y 66% con 0.3 W.

Para el CeO₂ dopado con 0.2 de Fe se alcanzó el mayor porcentaje de degradación, seguido del 0.3 y 0.1. A partir de estos resultados es posible corroborar que la inserción de iones Fe incrementa de manera significativa la fotodegradación del paracetamol en aproximadamente un 31%.

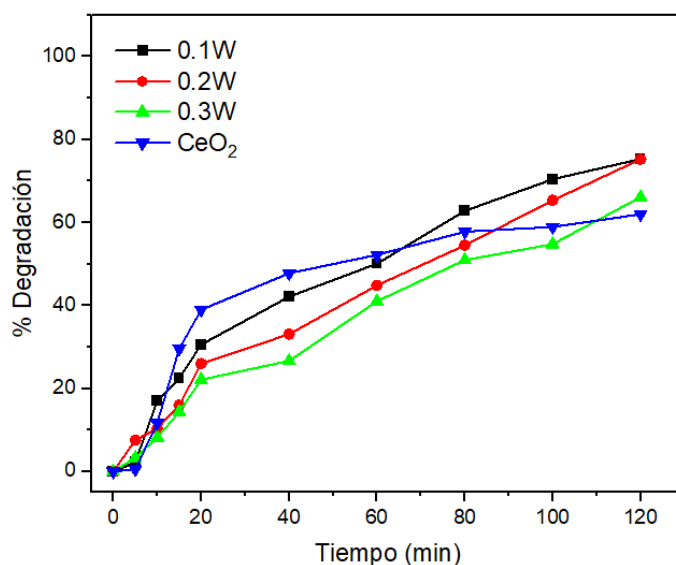


Figura 18. Actividad fotocatalítica de soluciones de paracetamol con luz UV de **a)** CeO₂, **b)** (0.1) W-CeO₂, **c)** (0.2) W-CeO₂, **d)** (0.3) W-CeO₂.

Como se esperaba, para el caso de las muestras dopadas con W, se alcanzaron porcentajes de degradación superiores a la muestra pura, sin embargo, la muestra que contenía el 0.1 de tungsteno alcanzo solo el 66%, es decir, solo un 4% más que el CeO_2 , por lo que la influencia del W con esta concentración de dopante es baja.

La degradación del paracetamol resultó ser más efectiva usando como fotocatalizador el CeO_2 dopado con Fe, esto podría atribuirse a la mejora en las propiedades, tales como la disminución de la banda prohibida y el cambio de absorción hacia la región visible; además la disminución en el tamaño de cristal pudo haber generado un incremento en el área superficial del fotocatalizador, por otra parte, el Fe en comparación con el W presentó una mayor afinidad para la degradación del paracetamol.

Para el caso del W, se conservó la misma tendencia que en la degradación del ibuprofeno, en donde la concentración 0.2 puede ser un límite y por encima del cual el porcentaje de degradación disminuye. Los estudios para la degradación de paracetamol presentaron menores porcentajes de degradación en comparación con las pruebas realizadas con el ibuprofeno. Esta diferencia fotocatalítica de las muestras dopadas con Fe y W, entre un contaminante y otro, esta atribuida a la diferente estructura química de los contaminantes, en donde el Fe presento una mayor afinidad para la degradación del paracetamol, mientras que el W tuvo un mejor desempeño para el ibuprofeno.

5.6.3 Efecto de la intensidad

En la Figura 19, se observa el porcentaje de degradación vs la intensidad del CeO_2 modificado con hierro. En el caso del paracetamol la eficiencia del proceso depende de la intensidad, cuando esta disminuye el porcentaje de degradación aumenta, mientras que para el ibuprofeno el porcentaje de eliminación disminuye junto con la intensidad. En el caso del CeO_2 modificado con tungsteno, la Figura 20 nos muestra que no hay una relación de dependencia entre la concentración del fotocatalizador y la intensidad, ya que el proceso fotocatalítico es más eficiente en 1.32, pero después disminuye fuertemente; mientras que, en la degradación del paracetamol nuevamente encontramos una mayor eficiencia en dicha intensidad y posteriormente vuelve a disminuir.

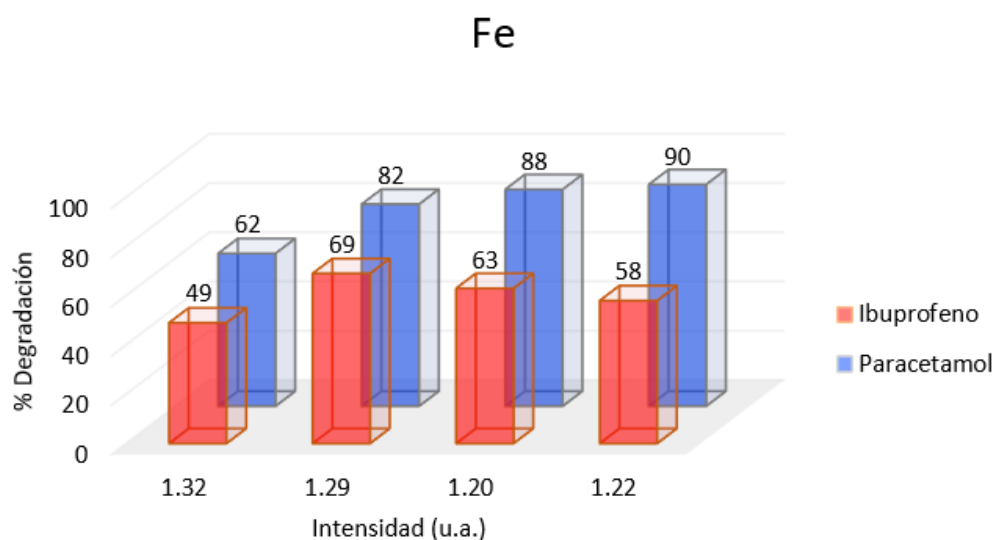


Figura 19. Efecto de la intensidad en la degradación de Ibuprofeno y Paracetamol con Fe-CeO₂.

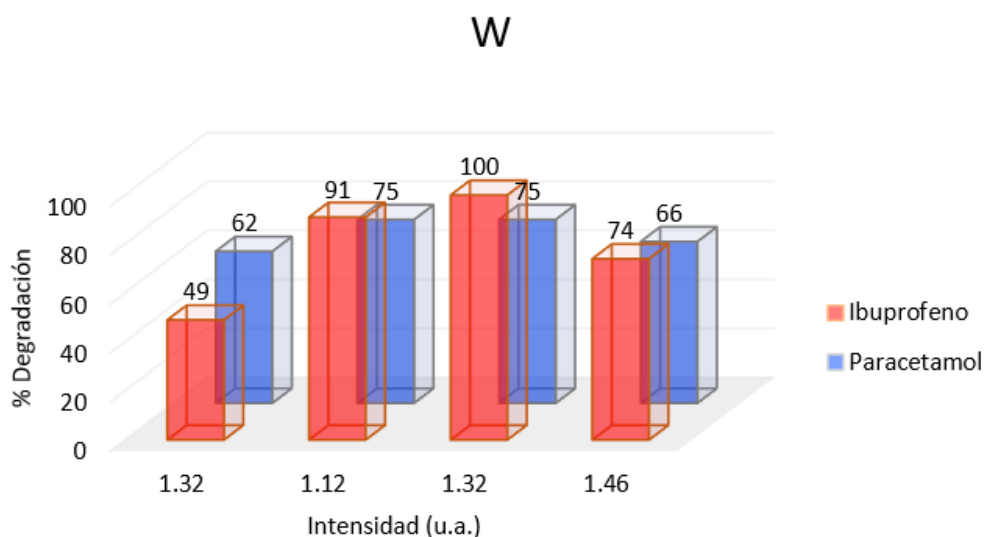


Figura 20. Efecto de la intensidad en la degradación de Ibuprofeno y Paracetamol con W-CeO₂.

5.6.4 Efecto del tamaño de cristal

En la Figura 21 y Figura 22 se observa el porcentaje de degradación vs el tamaño de partícula. En el caso del CeO₂ modificado con hierro en la evaluación del paracetamol, se observa que al disminuir el tamaño de cristal hay un aumento en el porcentaje de degradación, ya que al tener un menor tamaño de cristal, el área superficial es mayor; caso contrario con la evaluación del ibuprofeno, en donde tras presentar un aumento en el tamaño de cristal de 21 a 23 nm con la inserción del ion, el porcentaje de degradación también aumenta y mientras el tamaño de cristal disminuye el proceso de degradación también disminuye. Para el CeO₂ modificado con tungsteno los porcentajes de degradación del ibuprofeno y paracetamol más altos se reportaron con un tamaño de

crystal equal to 16nm, which is smaller than the size of the pure material, however, from the graph it is evidenced that with larger crystal sizes it is possible that the degradation process decreases drastically.

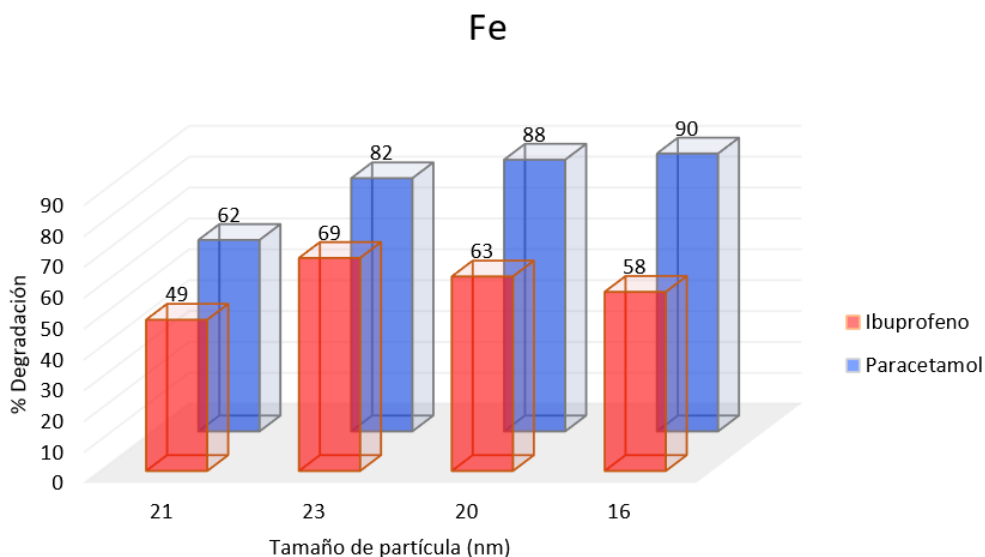


Figura 21. Efecto del tamaño de partícula en la degradación de Ibuprofeno y Paracetamol con Fe- CeO_2 .

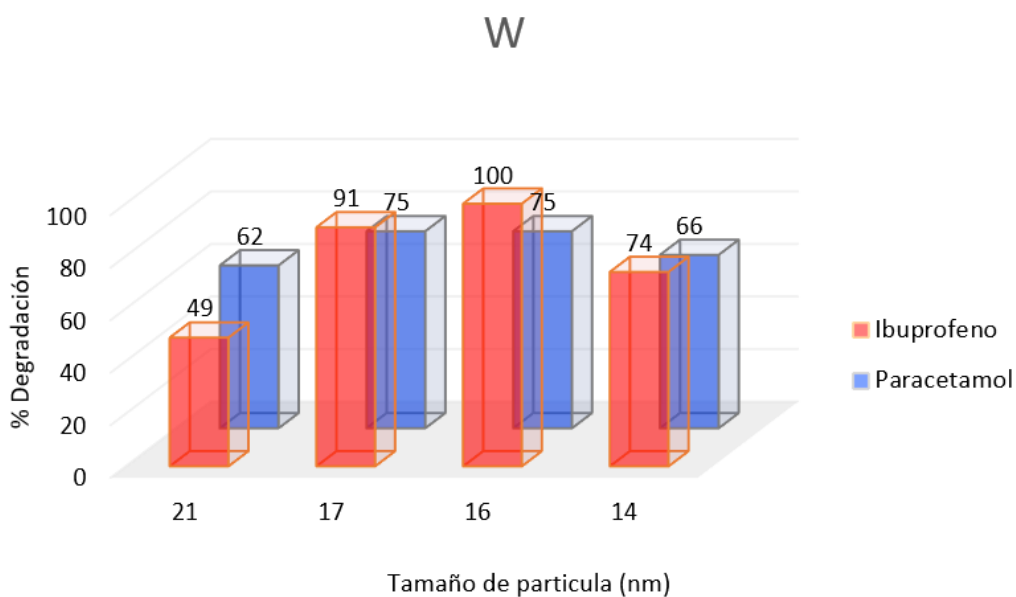


Figura 22. Efecto del tamaño de partícula en la degradación de Ibuprofeno y Paracetamol con W- CeO_2 .

5.6.5 Efecto de la concentración del fotocatalizador

In Figure 23, the percentage of degradation of ibuprofen is observed as a function of the concentration of the dopant ions. It is shown that in the case of Fe, the photocatalytic activity of CeO_2 is favored at low concentrations of iron, while

para el W se encontró que la cantidad máxima para una mayor degradación del ibuprofeno es cuando se tiene una concentración del 0.2, ya que si se incrementa la concentración de éste hasta 0.3 el porcentaje de degradación disminuye.

En el caso de la degradación del paracetamol, la Figura 24 evidenció que conforme se incrementa la concentración de hierro la eficiencia de degradación también incrementa.

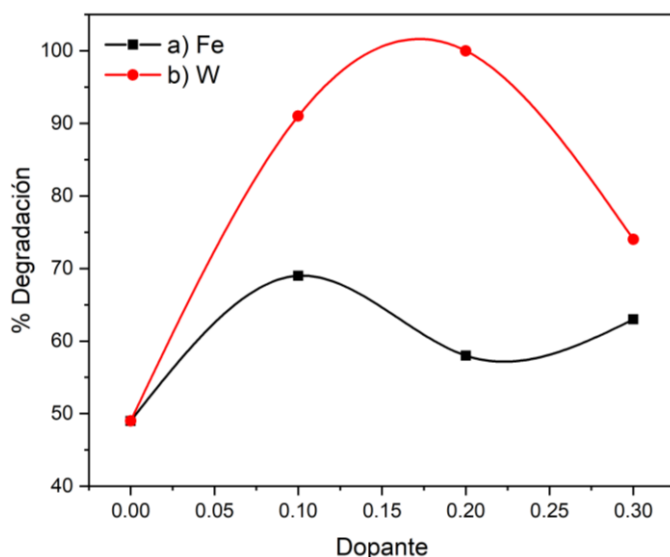


Figura 23. Comparación del tipo de fotocatalizador empleado en la degradación de ibuprofeno a diferentes concentraciones.

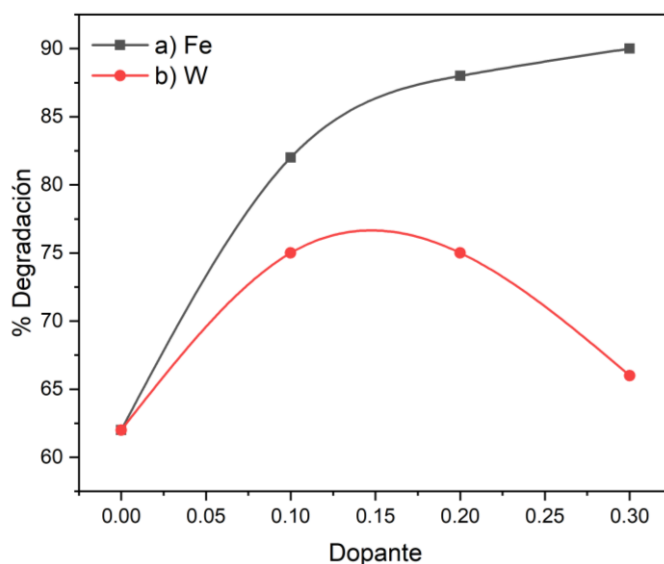


Figura 24. Comparación del tipo de fotocatalizador empleado en la degradación de paracetamol a diferentes concentraciones.

En el caso del tungsteno, se observó la misma tendencia que en la degradación de ibuprofeno, siendo las muestras dopadas con 0.1 y 0.2 las más eficientes, esto nos permite suponer que existe un valor de concentración de fotocatalizador máximo, por encima del

cual el porcentaje de degradación comienza a disminuir, caso contrario de lo que pasa con la modificación con hierro, por lo tanto para este material, es innecesario el incremento en la concentración del fotocatalizador ya que no presenta una mejora en el proceso de degradación.

5.6.6 Efecto de la morfología del fotocatalizador

El efecto de la morfología de las muestras dopadas con hierro y tungsteno a diferentes concentraciones se muestran en la Figura 25. Se observa que el hecho de presentar una morfología cuasiesferica, tiene una influencia significativa en la actividad fotocatalítica del CeO_2 , sin embargo, al utilizar hierro como ion dopante no genera una diferencia significativa en la morfología, ya que se mantiene irregular, por lo que el proceso de eliminación del ibuprofeno es menor.

Para el caso del paracetamol es importante mencionar que si se observó una diferencia en el comportamiento de los materiales dopados con tungsteno, como se observa en la Figura 26. La morfología cuasiesferica no favoreció los ensayos de degradación, ya que se obtuvieron porcentajes de eliminación menores a los obtenidos con las muestras de hierro, lo que significaría que la eficiencia del fotocatalizador en la degradación del paracetamol es baja.

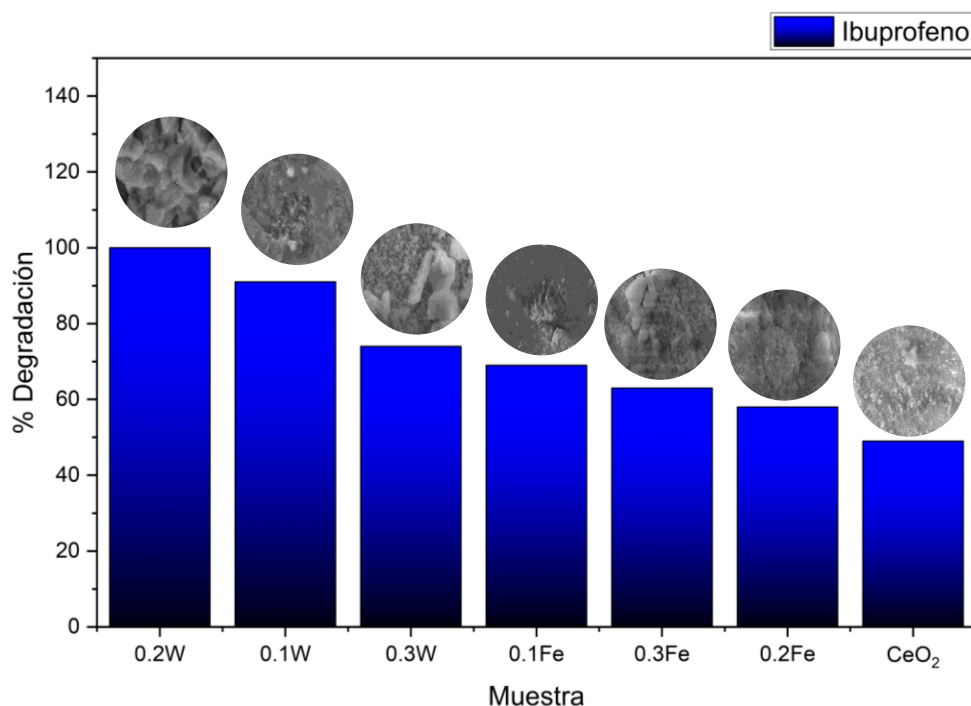


Figura 25. Comparación del tipo de fotocatalizador empleado en la degradación de ibuprofeno de acuerdo con su morfología a diferentes concentraciones.

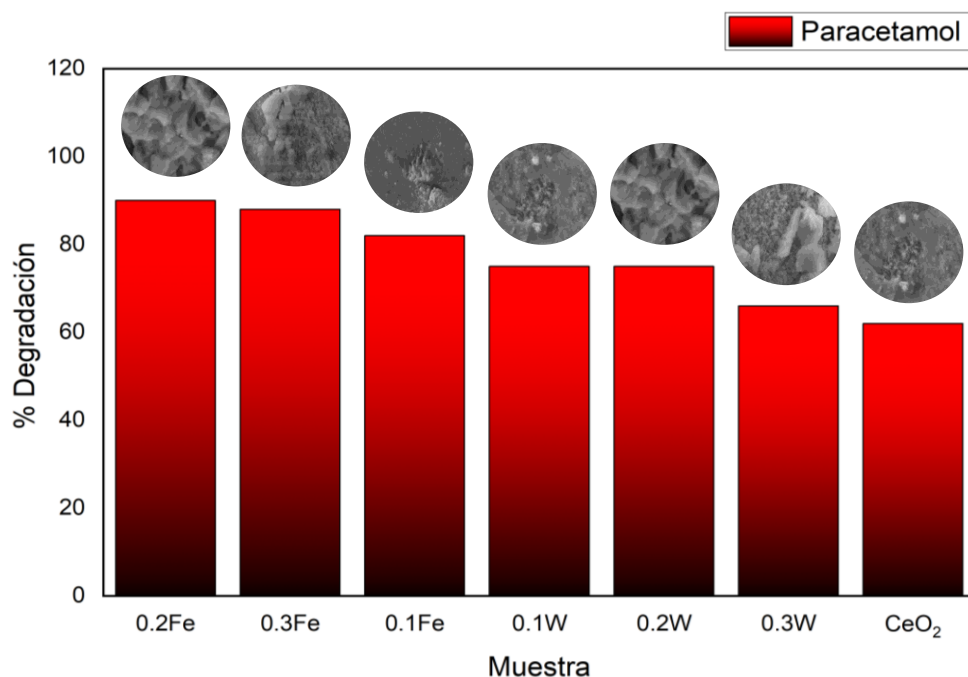


Figura 26. Comparación del tipo de fotocatalizador empleado en la degradación de paracetamol de acuerdo con su morfología a diferentes concentraciones.

5.6 Diseño factorial 2³

Para tener una mayor comprensión en los parámetros que afectan en la degradación del ibuprofeno, se realizó un diseño de experimentos factorial 2^k, en la Tabla 1 se muestran los rangos experimentales y niveles de los parámetros operacionales usados. Como se observó en la Figura 15 y 16, la degradación del ibuprofeno fue más efectiva con el material dopado con W, por lo cual, se decidió utilizar esta serie para la realización del diseño factorial, usando la muestra que presentó menor degradación, la cual fue la de 0.3W, esto con la intención de encontrar las mejores condiciones de degradación para esta muestra. En la Tabla 3, se muestra la matriz de experimentos que se siguió para la realización del diseño factorial y los porcentajes de degradación obtenidos tras la realización de dos replicas.

Tabla 3. Matriz de experimentos, diseño factorial 2^k .

Matriz de experimentos				% Degradación	
	A	B	C	Rep.1	Rep. 2
1	-	-	-	64	66
2	+	-	-	74	68
3	-	+	-	58	50
4	+	+	-	42	38
5	-	-	+	72	64
6	+	-	+	42	47
7	-	+	+	59	35
8	+	+	+	53	37

El análisis estadístico se realizó mediante el uso del software Minitab, en donde se obtuvo el diagrama de Pareto de efectos estandarizados mostrado en la Figura 27, en el que se observa que el factor de mayor influencia en la degradación es la concentración del ibuprofeno seguida de la interacción entre los tres parámetros propuestos.

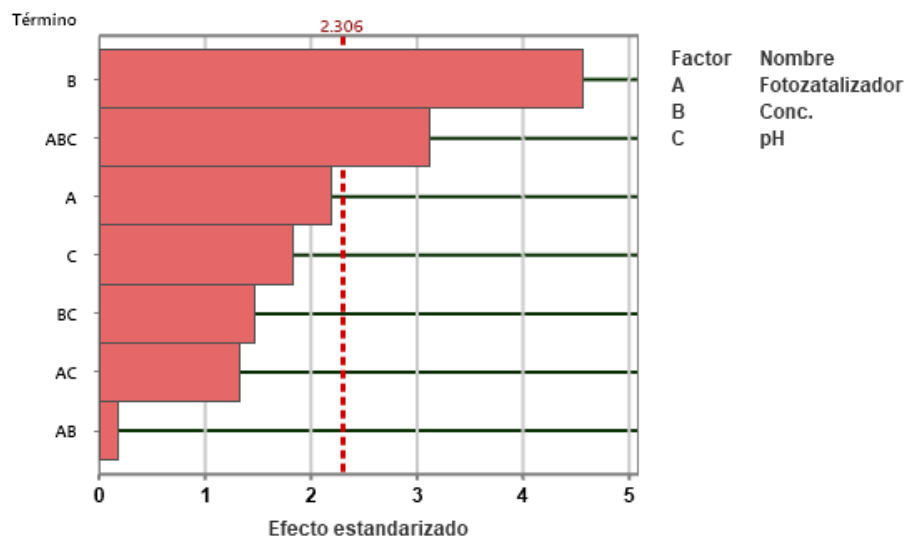


Figura 27. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados en el porcentaje de degradación.

De igual forma, se obtuvo la gráfica de cubo mostrado en la Figura 28, donde se observa el efecto de las interacciones entre la concentración del ibuprofeno, el pH y el fotocatalizador en la degradación del fármaco.

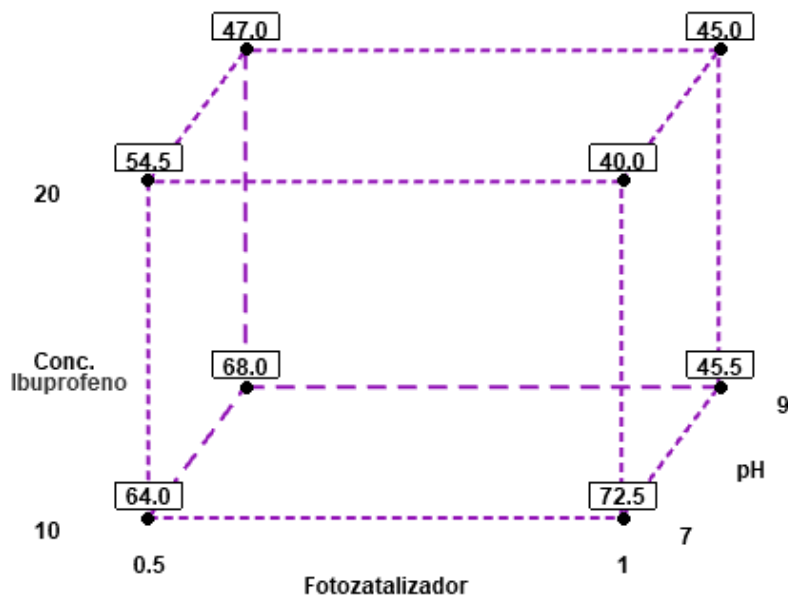


Figura 28. Gráfica de cubo de la interacción de parámetros operacionales (concentración de ibuprofeno, pH, fotocatalizador) en la degradación de ibuprofeno empleando CeO_2 modificado con 0.3W.

De acuerdo con esto, las mejores condiciones son cuando se tiene un nivel alto en fotocatalizador (1), un nivel bajo en pH (7) y un nivel bajo en concentración de ibuprofeno (10), obteniendo un porcentaje de degradación del 72.5%.

Por otra parte, acorde a los gráficos de superficie, se observa en la Figura 29 que el porcentaje de degradación, manteniendo un valor fijo de pH, se ve favorecido al estar en una cantidad menor de fotocatalizador y una baja concentración del fármaco, mientras que, en la Figura 30 al mantener fija una cantidad de fotocatalizador, la degradación se favorece manteniendo la concentración del fármaco y el pH en un nivel bajo, finalmente en la Figura 31, se evidencia que al mantener una concentración fija de ibuprofeno, la degradación está favorecida al tener un bajo nivel en fotocatalizador y pH. Dado estos resultados, se puede concluir que las condiciones más favorables en la degradación del ibuprofeno, usando como fotocatalizador al CeO_2 modificado con 0.3W, es cuando se tiene un pH de 8, una cantidad de 0.75 g/l de fotocatalizador y una concentración del ibuprofeno de 15ppm.

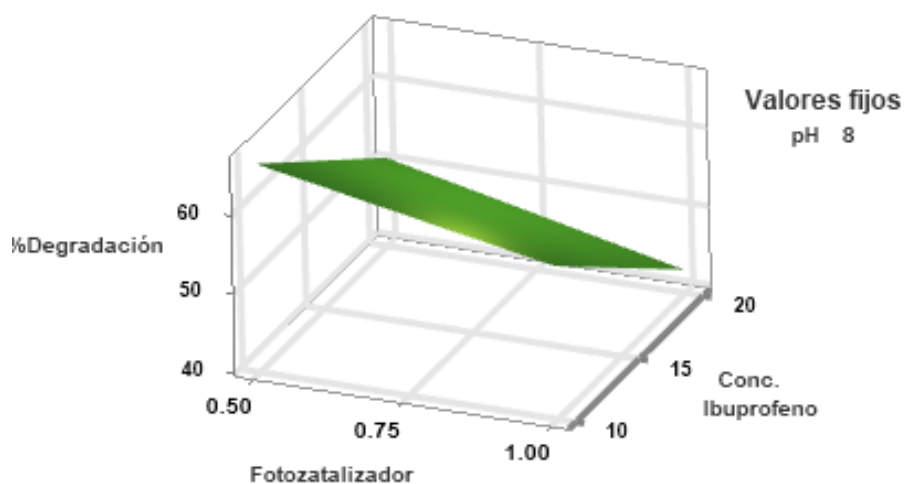


Figura 29. Gráfico de superficie del %Degradación en función del fotocatalizador y la concentración del ibuprofeno.

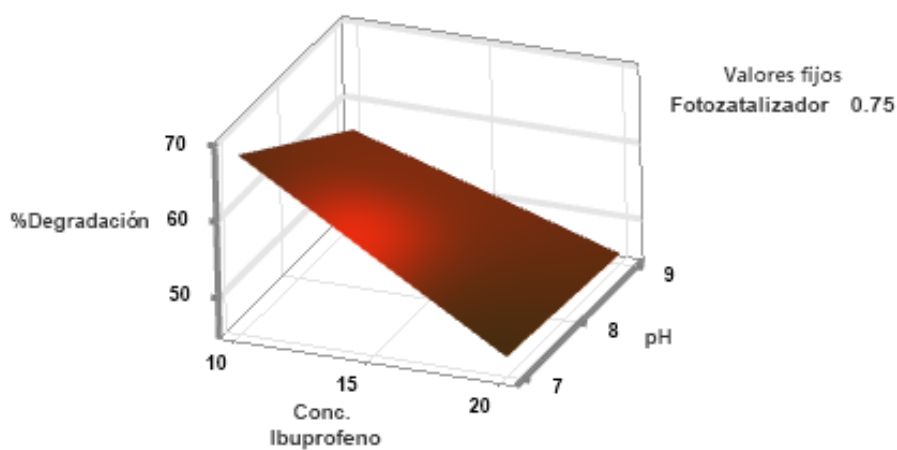


Figura 30. Gráfico de superficie del %Degradación en función de la concentración del ibuprofeno y el pH.

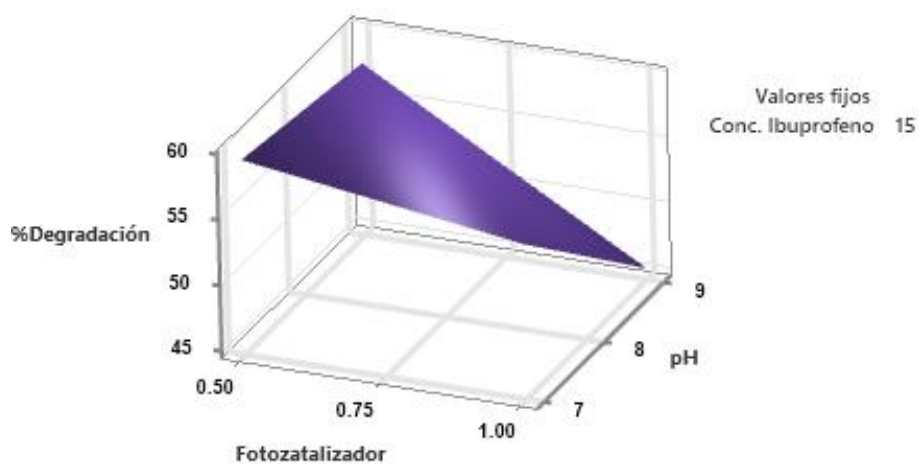


Figura 31. Gráfico de superficie del %Degradación en función del fotocatalizador y el pH.

5.7 Pruebas toxicológicas

Los resultados obtenidos en la Tabla 4 muestran las diferencias marcadas en el IG respecto al CeO_2 con y sin dopante, utilizando como indicador semillas de lechuga.

Los resultados del IG resultante de los ensayos de fitotoxicidad realizados a las aguas resultantes de los procesos de degradación del ibuprofeno con las muestras dopadas con Fe y W se muestran en la Figura 32. En las muestras dopadas con tungsteno las semillas de lechuga presentaron un IG más alto con 0.2 de dopante, seguido de la muestra de 0.1, mientras que para la muestra con 0.3 se produjo una inhibición en el crecimiento de la radícula, lo que se podría relacionar a la baja degradación del fármaco en el agua utilizada y por ende una mayor toxicidad y posible presencia de agentes fitotóxicos generados durante las reacciones de degradación. Esto nos indica que la eficiente degradación del contaminante en el agua disminuyó las sustancias que retardan el proceso, lo que resultó beneficioso en el desarrollo radicular y la germinación.

En cuanto a las muestras dopadas con Fe, se obtuvieron índices de germinación mayores al 70% en todas las muestras, únicamente se produjo una elongación menor en la muestra dopada con 0.3, pero hubo un incremento a partir de 0.1 y 0.2, lo que podría inferir que una mayor cantidad de contaminante podría originar la generación de otros subproductos que al interactuar con los factores que promueven o inhiben la germinación y los factores que favorecen o impiden el crecimiento de radícula, estos hayan producido una beneficiosa influencia en el IG.

Así mismo, el IG producto de las pruebas de fitotoxicidad realizadas a los productos del proceso de eliminación de paracetamol se muestran en la Figura 33. Se observa que para el caso del W el IG disminuye significativamente en comparación con los ensayos realizados a las aguas resultantes del ibuprofeno, aunque considerando que los porcentajes de degradación para este contaminante fueron menores los resultados son consistentes.

Tabla 4. índice de Germinación para las soluciones de ibuprofeno y paracetamol usando lechiga como indicador.

Muestra	Índice de Germinación (%)	
	Ibuprofeno	Paracetamol
CeO ₂	68.25	55.05
0.1 W	84.68	23.46
0.2 W	100	59.04
0.3 W	16.24	81.91
0.1 Fe	52.62	74.46
0.2 Fe	66.47	68.08
0.3 Fe	48.14	100

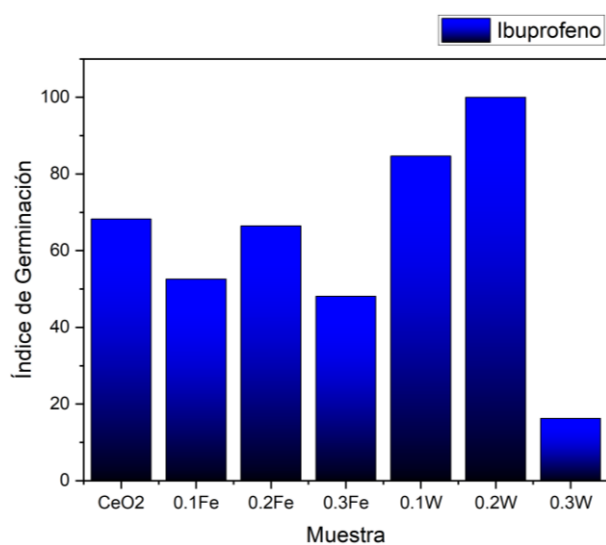


Figura 32. Comparación del Índice de Germinación de acuerdo con el tipo de fotocatalizador empleado en la degradación de ibuprofeno.

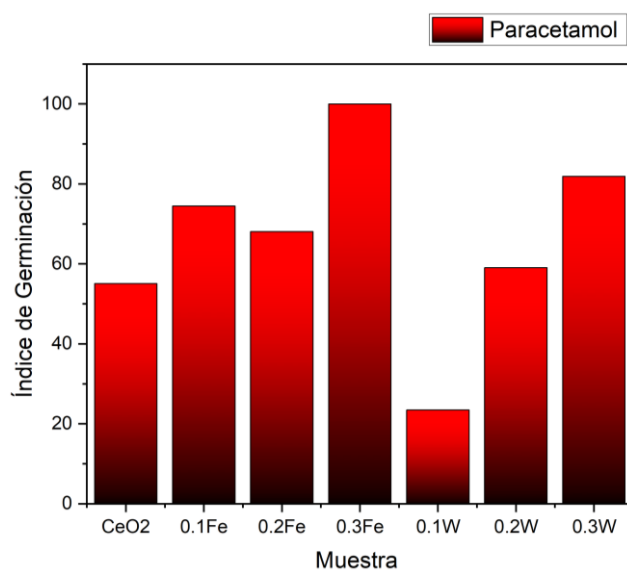


Figura 33. Comparación del Índice de Germinación de acuerdo con el tipo de fotocatalizador empleado en la degradación de paracetamol.

Por otro lado, el análisis del IG obtenido de las pruebas a las aguas resultantes del proceso de degradación usando Fe como dopante, muestran una mejora drástica a comparación de los ensayos con ibuprofeno, esto puede atribuirse a la eficiente remoción del contaminante durante la evaluación fotocatalítica, lo que podría significar mayor eliminación de agentes fitotóxicos. Las evaluaciones realizadas con los productos de degradación de paracetamol e ibuprofeno coincidieron en mostrar índices de crecimiento más altos cuando el porcentaje de degradación es mejor.

5.8 Modelo cinético

Se realizó el análisis cinético de las reacciones de degradación del paracetamol, en donde se encontró que a excepción del CeO_2 puro, la mayoría de las reacciones ajustan a una reacción de pseudo-primer orden, ver Figura 34 y Figura 35. Se encontró que la muestra que presenta una mayor constante cinética fue la de 0.2Fe, la cual fue la muestra que presentó un mayor porcentaje de degradación, mientras que para el CeO_2 puro se encontró la menor constante cinética seguida del CeO_2 dopado con 0.3W. A partir de estos resultados se comenzó a desarrollar un modelo cinético para reacciones de pseudo-primer orden para la degradación de fármacos, teniendo las siguientes consideraciones:

- a. La concentración del fármaco es uniforme.
- b. La concentración depende fuertemente del tiempo de reacción.
- c. La temperatura y la presión permanecen constantes durante la reacción.
- d. Existe un equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida del contaminante.
- e. Las propiedades del fotocatalizador no cambian durante la reacción, por lo que la rapidez de adsorción es independiente del tamaño de cristal.
- f. La atenuación de la luz sigue una relación lineal, dada por la ley del Lambert-Beer.

A partir de estas consideraciones y de la ecuación de Langmuir $C_s = \frac{Q}{K_{ad}(Q_{max}-Q)}$ se comenzó a desarrollar el modelo cinético.

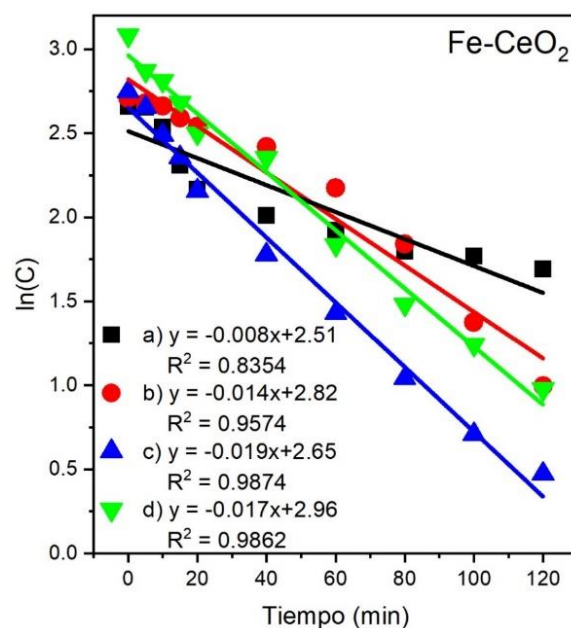


Figura 34. Comparación de los resultados experimentales y teóricos de la degradación del ibuprofeno usando un modelo de primer orden para: a) CeO₂, b) (0.1) Fe-CeO₂, c) (0.2) Fe-CeO₂, d) (0.3) Fe-CeO₂.

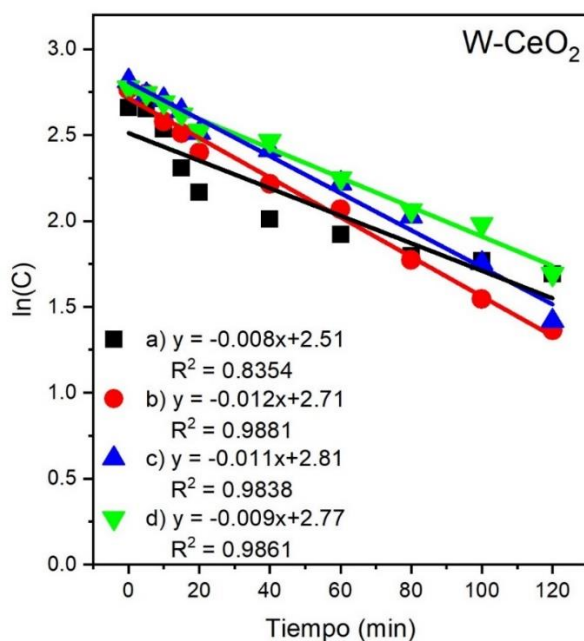


Figura 35. Comparación de los resultados experimentales y teóricos de la degradación del ibuprofeno usando un modelo de primer orden para: a) CeO₂, b) (0.1) W-CeO₂, c) (0.2) W-CeO₂, d) (0.3) W-CeO₂.

De acuerdo con los resultados anteriores, se puede observar, que el modelo cinético presenta un buen ajuste para las muestras modificadas con Fe y W, sin embargo, dicho modelo no es aplicable para la cinética de degradación empleando CeO₂ puro.

Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante SEM mostraron una morfología irregular para el CeO_2 puro y modificado con Fe, mientras que, al ser modificado con W, se observó un cambio al presentarse una morfología cuasiesférica. Por otra parte, el análisis mediante DRX arrojó una estructura cúbica tipo fluorita con diferentes tamaños de cristal, en la obtención de las propiedades ópticas se observó que el dopaje con Fe tiene un gran impacto sobre la brecha de banda del CeO_2 , permitiendo absorción en la región visible. Mientras que el dopaje con W no afecta de manera significativa la brecha de banda, sin embargo, se presenta un ligero corrimiento hacia la región visible.

Se observó que se mejoraron las propiedades del CeO_2 puro, permitiendo mejoras en la evaluación fotocatalítica tras el dopaje de iones de Fe y W, obteniendo una mayor eficiencia en la degradación de ibuprofeno con CeO_2 dopado con tungsteno; mientras que, para la degradación del paracetamol resultó ser más eficiente el dopaje del CeO_2 con hierro.

Además, el diseño factorial permitió observar cuales son los principales factores que influyen, de igual forma, las interacciones entre los diferentes parámetros operacionales que se usaron.

6 Anexos



Fotodegradación de contaminantes farmacéuticos con CeO_2 y Me/CeO_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{W}$)

Ayala Parada Yadira, Cadena Silva Jessica Guadalupe, Rodríguez Flores Tatiana,
De la Huerta Hernández Gloria Elena, Leonardo González Reyes, Hernández Pérez Isafas*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 420, Col. Nueva El Rosario
Alcaldía Azcapotzalco C.P. 02128, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: ihp@azc.uam.mx

ORCID  0000-0003-1607-3434

Recibido:
30/mayo/2023

Aceptado:
día/mes/año

Palabras clave:
Ibuprofeno, M/CeO_2 ,
Fotodegradación,

RESUMEN

La contaminación del agua causada por "sustancias emergentes", debido al uso masivo de fármacos, sobre todo durante la pandemia de COVID-19, se ha convertido en uno de los principales problemas mundiales, causando enfermedades e incluso la muerte. En el presente estudio, se llevó a cabo la fotodegradación de ibuprofeno, empleando semiconductores a base de CeO_2 y su modificación con Fe o W. Los materiales fueron obtenidos mediante el método de co-precipitación. La caracterización estructural y óptica, muestra que, todos los materiales, presentan una estructura cristalina cúbica, con un ancho de banda entre 1.7 y 2.8 eV. Los resultados de fotoactividad muestran que el mejor desempeño se obtuvo con la muestra W/CeO_2 , alcanzando una eliminación de ibuprofeno del 70 % en 120 min.



August 2023

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Jessica Guadalupe Cadena Silva, Tatiana Rodríguez Flores, Yadira Ayala, Gloria Elena De La Huerta, Isaias Hernández-Pérez* presented the contribution: **ENHANCED IBUPROFEN PHOTODEGRADATION USING TUNGSTEN-MODIFIED CERIUM OXIDE NANOPARTICLES** as Poster modality, in the *A4. Novel Materials for (Photo)Catalytic and (Photo)Electrocatalytic Wastewater Treatment and Valorization Symposium* at the **31st International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Sincerely,

Jesús González Hernández
President





August 2023

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Yadira Ayala Parada, Tatiana Rodríguez Flores, Jessica Guadalupe Cadena Silva, Gloria Elena de la Huerta, Isaias Hernández-Pérez* presented the contribution: **PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PARACETAMOL USING FE-DOPED CeO_2 NANOPARTICLES** as Poster modality, in the *A4. Novel Materials for (Photo)Catalytic and (Photo)Electrocatalytic Wastewater Treatment and Valorization* Symposium at the **31st International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Sincerely,

Jesús González Hernández
President



7 Bibliografía

- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., & Vogna, D. (2003). Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Research*, 37(5), 993–1004. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00460-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00460-8)
- Aulestia, M., Flores, A., Acosta-Jurado, S., Santero, E., & Camacho, E. M. (2022). Genetic Characterization of the Ibuprofen-Degradative Pathway of *Rhizorhabdus wittichii* MPO218. *Applied and Environmental Microbiology*, 88(11). <https://doi.org/10.1128/AEM.00388-22/ASSET/8B6026E1-9E1F-425F-8EB0-DF0C2A696844/ASSETS/IMAGES/LARGE/AEM.00388-22-F008.JPG>
- BRAVO, J. E. B., 110908, & cvu. (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria* (1607 - 6079). Vol.10, No.8 (2009). <https://www.ru.tic.unam.mx/xmlui/handle/123456789/1529>
- Chandrashekar, P. M., & Venkatesh, Y. P. (2009). Identification of the protein components displaying immunomodulatory activity in aged garlic extract. *Journal of Ethnopharmacology*, 124(3), 384–390. <https://doi.org/10.1016/J.JEP.2009.05.030>
- Chen, H. I., & Chang, H. Y. (2005). Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceramics International*, 31(6), 795–802. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2004.09.006>
- Choina, J., Kosslick, H., Fischer, C., Flechsig, G. U., Frunza, L., & Schulz, A. (2013). Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 589–598. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.09.053>
- Chopra, S., & Kumar, D. (2020). Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. *Heliyon*, 6(6), e04087. <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2020.E04087>
- De Lange, H. J., Noordoven, W., Murk, A. J., Lürling, M., & Peeters, E. T. H. M. (2006). Behavioural responses of *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 78(3), 209–216. <https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2006.03.002>
- Doong, R. an, Chang, P. Y., & Huang, C. H. (2009). Microstructural and photocatalytic properties of sol–gel-derived vanadium-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(45–47), 2302–2308. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2009.07.017>

- Epa, U., Facilities Restoration, F., & Office, R. (2012). *Emerging Contaminant – Nanomaterials*.
- Eriksson, P., Tal, A. A., Skallberg, A., Brommesson, C., Hu, Z., Boyd, R. D., Olovsson, W., Fairley, N., Abrikosov, I. A., Zhang, X., & Uvdal, K. (2018). Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement. *Scientific Reports* 2018 8:1, 8(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25390-z>
- Farahmandjou, M., Zarinkamar, M., Firoozabadi, T. P., Farahmandjou, M., Zarinkamar, M., & Firoozabadi, T. P. (2016). Synthesis of Cerium Oxide (CeO₂) nanoparticles using simple CO-precipitation method. *Revista Mexicana de Física*, 62(5), 496–499. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2016000500496&lng=es&nrm=iso&tlng=en
- Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., & Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 48–67. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2017.09.014>
- Gibson, R., Durán-Álvarez, J. C., Estrada, K. L., Chávez, A., & Jiménez Cisneros, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere*, 81(11), 1437–1445. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2010.09.006>
- González-González, E. D., Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., Vieyra-Reyes, P., Islas-Flores, H., García-Medina, S., Jiménez-Vargas, J. M., Razo-Estrada, C., & Pérez-Pastén, R. (2014). Metals and nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceuticals drugs present in water from Madín Reservoir (Mexico) induce oxidative stress in gill, blood, and muscle of common carp (*Cyprinus carpio*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 67(2), 281–295. <https://doi.org/10.1007/S00244-014-0048-0>
- Güyer, G. T., & Ince, N. H. (2011). Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(1), 114–119. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2010.03.008>
- Habib, I. Y., Burhan, J., Jaladi, F., Lim, C. M., Usman, A., Kumara, N. T. R. N., Tsang, S. C. E., & Mahadi, A. H. (2021). Effect of Cr doping in CeO₂ nanostructures on photocatalysis and H₂O₂ assisted methylene blue dye degradation. *Catalysis Today*, 375, 506–513. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.04.008>
- Han, S., Choi, K., Kim, J., Ji, K., Kim, S., Ahn, B., Yun, J., Choi, K., Khim, J. S., Zhang, X., & Giesy, J. P. (2010). Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina*

macrocopa. *Aquatic Toxicology*, 98(3), 256–264.
<https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2010.02.013>

- Hignite, C., & Azarnoff, D. L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20(2), 337–341. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(77\)90329-0](https://doi.org/10.1016/0024-3205(77)90329-0)
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., & Gamal El-Din, M. (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*, 28(6), 353–414. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>
- Iqbal, J., Shah, N. S., Khan, Z. U. H., Rizwan, M., Murtaza, B., Jamil, F., Shah, A., Ullah, A., Nazzal, Y., & Howari, F. (2022). Visible light driven doped CeO₂ for the treatment of pharmaceuticals in wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103130. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103130>
- Jan-Roblero, J., & Cruz-Maya, J. A. (2023). Ibuprofen: Toxicology and Biodegradation of an Emerging Contaminant. *Molecules*, 28(5). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28052097>
- Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 219, 189–207. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.04.103>
- Madhavan, J., Grieser, F., & Ashokkumar, M. (2010). Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 202–208. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.01.064>
- Majumder, D., Chakraborty, I., Mandal, K., & Roy, S. (2019). Facet-dependent photodegradation of methylene blue using pristine CeO₂ nanostructures. *ACS Omega*, 4(2), 4243–4251. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B03298/ASSET/IMAGES/LARGE/AO-2018-03298E_0004.JPEG
- Malacova, K., Lakdawala, P., & Svobodova, Z. (2021, January). *Water contamination by pharmaceuticals and personal care products and their impact on aquatic organism | Request PDF*. https://www.researchgate.net/publication/354423829_Water_contamination_by_pharmaceuticals_and_personal_care_products_and_their_impact_on_aquatic_organism
- Marchlewicz, A., Guzik, U., & Wojcieszynska, D. (2015). Over-the-Counter Monocyclic Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Environment - Sources, Risks, Biodegradation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(10), 1–13. <https://doi.org/10.1007/S11270-015-2622-0/TABLES/1>

- Marco-Urrea, E., Pérez-Trujillo, M., Vicent, T., & Caminal, G. (2009). Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*. *Chemosphere*, 74(6), 765–772. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.10.040>
- Méndez-Arriaga, F., Maldonado, M. I., Gimenez, J., Esplugas, S., & Malato, S. (2009). Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up. *Catalysis Today*, 144(1–2), 112–116. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2009.01.028>
- Mishra, S. R., & Ahmaruzzaman, Md. (2021). Cerium oxide and its nanocomposites: Structure, synthesis, and wastewater treatment applications. *Materials Today Communications*, 28, 102562. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2021.102562>
- Mohammed Al-Dulaimi, W. A., & Hassan Al-Taai, S. H. (2021). Pollution and its Impact on Sustainable Development. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 790(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/790/1/012025>
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M. R., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2022). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), 2311–2338. <https://doi.org/10.1007/S10311-022-01447-4>
- Nanda, H. S. (2016). Preparation and Biocompatible Surface Modification of Redox Altered Cerium Oxide Nanoparticle Promising for Nanobiology and Medicine. *Bioengineering* 2016, Vol. 3, Page 28, 3(4), 28. <https://doi.org/10.3390/BIOENGINEERING3040028>
- Nasi, R., & Barrick, J. (2009, December 1). *Surface Contamination of Pharmaceuticals | Request PDF*. https://www.researchgate.net/publication/338612620_Surface_Contamination_of_Pharmaceuticals
- Nyoka, M., Choonara, Y. E., Kumar, P., Kondiah, P. P. D., & Pillay, V. (2020). Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles Using Various Methods: Implications for Biomedical Applications. *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 242, 10(2), 242. <https://doi.org/10.3390/NANO10020242>
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.8B00299>

- Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S., Clavería, J., & -España, A. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, ISSN-e 0718-8706, Vol. 5, N°. 2, 2014, Págs. 1-20, 5(2), 1–20. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4754453&info=resumen&idioma=ENG>
- Perry, L. L., & Zylstra, G. J. (2007). Cloning of a gene cluster involved in the catabolism of p-nitrophenol by *Arthrobacter* sp. strain JS443 and characterization of the p-nitrophenol monooxygenase. *Journal of Bacteriology*, 189(21), 7563–7572. <https://doi.org/10.1128/JB.01849-06/ASSET/FE850BB4-7048-4325-81A4-50E8F58F5FD3/ASSETS/GRAPHIC/ZJB0210772120007.JPEG>
- Pomati, F., Netting, A. G., Calamari, D., & Neilan, B. A. (2004). Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology*, 67(4), 387–396. <https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2004.02.001>
- Prado, M., Borea, L., Cesaro, A., Liu, H., Naddeo, V., Belgiorno, V., & Ballesteros, F. (2017). Removal of emerging contaminant and fouling control in membrane bioreactors by combined ozonation and sonolysis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 577–586. <https://doi.org/10.1016/J.IBIOD.2016.10.044>
- Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Klammerth, N., Agüera, A., Rodríguez, E. M., & Malato, S. (2013). Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 47(4), 1521–1528. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2012.11.002>
- Pujar, M. S., Hunagund, S. M., Desai, V. R., Patil, S., & Sidarai, A. H. (2018). One-step synthesis and characterizations of cerium oxide nanoparticles in an ambient temperature via Co-precipitation method. *AIP Conference Proceedings*, 1942(1), 050026. <https://doi.org/10.1063/1.5028657>
- Rivera-Jaimes, J. A., Postigo, C., Melgoza-Alemán, R. M., Aceña, J., Barceló, D., & López de Alda, M. (2018). Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 613–614, 1263–1274. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.09.134>
- Sandoval, J. A., Morales Granados, M. A., & Rubio, D. (2020). Breve revisión del uso de microalgas para la remoción de contaminantes emergentes en aguas residuales. *Gestión y Ambiente*, 23(1). <https://doi.org/10.15446/GA.V23N1.84034>
- Siemens, J., Huschek, G., Siebe, C., & Kaupenjohann, M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City–

- Mezquital Valley. *Water Research*, 42(8–9), 2124–2134.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.11.019>
- Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Cabot, P. I. luís, Centellas, F., Arias, C., & Brillas, E. (2006). Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe[^{sup 2+}], Cu[^{sup 2+}], and UVA Light on Electrogenated Hydrogen Peroxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(1), D1. <https://doi.org/10.1149/1.2130568/XML>
- Skoumal, M., Cabot, P. L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R. M., Garrido, J. A., & Brillas, E. (2006). Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(3–4), 228–240.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2006.03.016>
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., & Asai, K. (2002). Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(10), 1909–1920. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00177-4)
- Wang, H., Wang, Y., & Dionysiou, D. D. (2023). Advanced Oxidation Processes for Removal of Emerging Contaminants in Water. *Water (Switzerland)*, 15(3).
<https://doi.org/10.3390/W15030398>
- Wang, T., Yang, G., Liu, J., Yang, B., Ding, S., Yan, Z., & Xiao, T. (2014). Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ heterostructured microspheres. *Applied Surface Science*, 311, 314–323.
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.05.060>
- Watts, C. D., Crathorne, B., Fielding, M., & Steel, C. P. (1984). Identification of Non-Volatile Organics in Water Using Field Desorption Mass Spectrometry and High Performance Liquid Chromatography. *Analysis of Organic Micropollutants in Water*, 120–131.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-6345-0_13
- Wu, S., Zhang, L., & Chen, J. (2012). Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 96(4), 875–884.
<https://doi.org/10.1007/S00253-012-4414-4>
- Xu, J. J., Hendriks, B. S., Zhao, J., & de Graaf, D. (2008). Multiple effects of acetaminophen and p38 inhibitors: Towards pathway toxicology. *FEBS Letters*, 582(8), 1276–1282.
<https://doi.org/10.1016/J.FEBSLET.2008.01.063>
- Yang, L., Yu, L. E., & Ray, M. B. (2008a). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 42(13), 3480–3488.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2008.04.023>

- Yang, L., Yu, L. E., & Ray, M. B. (2008b). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 42(13), 3480–3488. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2008.04.023>
- Yu, J., Xiang, Q., & Zhou, M. (2009). Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3–4), 595–602. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2009.04.021>
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., & Bagnati, R. (2007, March). *Contamination by pharmaceuticals: The evidences* | *Request PDF*. https://www.researchgate.net/publication/294618798_Contamination_by_pharmaceuticals_The_evidences