

## Síntesis de catalizadores basados en TiO<sub>2</sub> modificado con Sn: Caracterización y evaluación de su desempeño fotocatalítico en la degradación de AINEs presentes en aguas residuales

D.A. Solís-Casados<sup>β,\*</sup>, A. Alcantara-Cobos<sup>γ</sup>  
*Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM*

L.M. Gómez-Oliván  
<sup>β</sup> *Personal Académico Adscrito a la Facultad de Química, UAEM*

<sup>γ</sup> *Programa de Maestría en Ciencia de Materiales. Facultad de Química, UAEM*

T. Klimova  
*Facultad de Química, UNAM*

L. Escobar-Alarcón  
*Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*  
(Received: June 8<sup>th</sup>, 2015; Accepted: March 11<sup>th</sup>, 2016)

En este trabajo se reporta la preparación por el método sol-gel de catalizadores de TiO<sub>2</sub> modificado con diferentes cantidades de Sn (TiO<sub>2</sub>-Sn(x)), con relaciones molares  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \text{ y } 0.5$ . Los resultados muestran que el método de síntesis favorece la formación de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> y que la incorporación de estaño en relaciones molares mayores a 0.3 promueve la formación de la fase rutilo. La proporción de fases cristalinas en cada formulación cambia en función del contenido de estaño incorporado. El desempeño fotocatalítico de los catalizadores se evaluó en la reacción de degradación de algunos Anti-Inflamatorios No Esteroideos (AINEs) presentes en aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica. De los resultados se observa que los fotocatalizadores que contienen estaño, al ser irradiados con luz solar, muestran un incremento en su actividad fotocatalítica con respecto al TiO<sub>2</sub> usado como referencia. En el caso de irradiación con luz ultravioleta, para la degradación de los fármacos naproxeno e ibuprofeno, se observó un comportamiento selectivo en función del contenido de estaño.

*Palabras clave:* Fotocatálisis; Anatasa; Rutilo; Aguas residuales

The preparation by the sol-gel method of TiO<sub>2</sub> modified with different amounts of Sn (TiO<sub>2</sub>-Sn(x)), with molar ratios  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \text{ y } 0.5$  is reported. The obtained results show that the method of synthesis favors the formation of anatase phase of TiO<sub>2</sub> and that the Tin incorporation in molar ratios greater than 0.3 promotes the formation of the rutile phase. The proportion of crystalline phases in each formulation varies depending on the contents of tin incorporated. Photocatalytic performance of the catalysts was evaluated in the degradation of some non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) present in wastewaters from the pharmaceutical industry. Results shown that the photocatalysts containing tin, under sunlight irradiation, show an increase in their photocatalytic activity in comparison with the TiO<sub>2</sub> used as reference. In the case of irradiation with ultraviolet light for the degradation of the naproxen and ibuprofen drugs, a selective behavior based on the content of Tin was observed.

*Keywords:* Photocatalysis; Anatase; Rutile; Wastewaters

### Introducción

En los últimos años, se ha incrementado la producción de Fármacos Anti-Inflamatorios No Esteroideos (AINEs), tales como: ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno y paracetamol [1]. Los AINEs son ampliamente usados para tratar tanto el dolor como la inflamación, y se pueden obtener sin necesidad de receta médica, lo cual los ha convertido en un problema de salud pública, debido a que los desechos de estos fármacos se incorporan a las aguas residuales domesticas; adicionalmente, el proceso de fabricación de los mismos es también una fuente de contaminación de aguas residuales. La remediación de las aguas residuales,

contaminadas con moléculas orgánicas, se ha abordado desde diferentes perspectivas: usando materiales absorbentes, métodos electroquímicos y los prometedores sistemas de degradación fotocatalítica, en los que se han implementado diferentes variantes empleando fotocatalizadores convencionales basados principalmente en TiO<sub>2</sub> y ZnO [2-3]. Una problemática de estos semiconductores, es que requieren energías de activación mayores a la provista por la luz solar para la generación del par electrón-hueco, la primer etapa del proceso fotocatalítico, siendo 3.1 eV para el TiO<sub>2</sub> y 3.4 eV para el ZnO. Una estrategia en la solución de dicho problema, ha sido la incorporación de dopantes de diversa naturaleza en el

\* solis\_casados@yahoo.com.mx

semiconductor, tales como metales (Ni, Co, Zr, W, V, Cu, Sn), no-metales (B, C, N, O, F, S), lantánidos y metales nobles [4-6]. La incorporación de metales mejora la absorción de la radiación solar debido a la reducción de la energía de banda prohibida del semiconductor, no obstante lo anterior, en algunos casos también se incrementa la rapidez de recombinación del par electrón-hueco, con la consecuente disminución de la actividad fotocatalítica. La solución a esta problemática se ha abordado incorporando algunos metales como Co, Ni y Sn o acoplando dos semiconductores con diferente energía de brecha prohibida, lo que resulta en la disminución de la energía requerida por el proceso fotocatalítico, y al mismo tiempo provee de trampas de electrones, disminuyendo la rapidez de recombinación del par electrón-hueco [7-8]. Es importante mencionar que una de las ventajas de la degradación vía procesos fotocatalíticos, es que la eliminación de los compuestos orgánicos se lleva a cabo por mineralización, lo cual es deseable en los casos donde los tratamientos convencionales resultan inadecuados por las concentraciones que se manejan, o bien, debido a que se requiere un tratamiento adicional; además, en algunos casos, no se logra la degradación completa de contaminantes de baja o nula biodegradabilidad, o solo se transfiere el fármaco contaminante de la fase líquida a la sólida como en el caso de la adsorción física con carbón activado [9]. Debido a lo anteriormente mencionado, en este trabajo se reporta el efecto de la incorporación de Sn al  $\text{TiO}_2$ , con la finalidad de promover la formación de diferentes fases cristalinas que puedan acoplarse para lograr un efecto sinérgico de activación en el sistema fotocatalítico; adicionalmente, se observó una ligera disminución en su energía de banda prohibida, lo que permitió un mejor aprovechamiento del espectro solar en reacciones fotocatalíticas [10-11], aun cuando ha sido reportado que el  $\text{SnO}_2$  en su forma pura tiene una energía de banda prohibida de 3.6 eV [12]. Además, se presentan resultados del desempeño fotocatalítico, activando los materiales con luz solar y luz ultravioleta, para la degradación de AINEs como el paracetamol, ibuprofeno, naproxeno y el diclofenaco contenidos en aguas residuales provenientes de una industria farmacéutica.

## Desarrollo experimental

### Síntesis de los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-Sn}(x)$

Los fotocatalizadores se obtuvieron usando el método sol-gel, formando un sol con 50 ml de 2-propanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , Fermont 99.8 % de pureza) y alcóxido de titanio ( $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ , Aldrich, 98 % de pureza), mezclándolos a 7 rpm durante 1 hora en condiciones ambientales de temperatura y presión [13]. Se adicionaron paulatinamente, sin dejar de agitar, diferentes cantidades de cloruro estañoso pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 98 % de pureza) para obtener diferentes relaciones molares,  $x = \text{SnO}_2/[\text{SnO}_2 + \text{TiO}_2] = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y 0.5. El sol, así formado, se dejó reposar por 12 horas para dar paso a la etapa de condensación, para posteriormente adicionar agua y pasar a la etapa de hidrólisis, evidenciada por la formación de un gel de color blanco que se dejó reposar durante

24 horas en condiciones ambientales [14]; para incrementar la eficiencia en la hidrólisis se adicionaron 5 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Los hidróxidos obtenidos en forma de gel se lavaron con agua tridestilada y se filtraron en vacío, secándolos en una estufa a 100 °C por 12 horas; los polvos obtenidos se trataron térmicamente a 350 °C por 4 horas incrementando la temperatura a una razón de 3 °C/min, para producir los óxidos correspondientes.

### Caracterización de los fotocatalizadores

La composición química elemental superficial se determinó con una sonda de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) acoplada a un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6510 LV. Las mediciones de EDS se realizaron de manera aleatoria tomando un promedio de la composición obtenida en 7 zonas diferentes, en áreas de aproximadamente 25  $\mu\text{m}^2$ , usando un voltaje de aceleración de 15 kV. Adicionalmente, se cuantificó la composición química elemental a partir de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) en un equipo JEOL JPS 9510; la adquisición de los espectros para cada uno de los elementos presentes, C 1s, O 1s, Ti 2p<sub>3/2</sub> y Sn 3d<sub>3/2</sub>, se realizó con 10 barridos, usando una energía de paso de 10 kV; la corrección del desplazamiento por carga de la muestra se hizo ajustando la posición del pico de carbono en 285 eV. Las propiedades texturales de las formulaciones catalíticas se determinaron usando la técnica de fisisorción de Nitrógeno en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics, obteniendo la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) con el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), diámetro promedio de poro ( $D_p$ ) con el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) y volumen de poro total ( $V_t$ ). Con la espectroscopía Raman se analizó la microestructura de los fotocatalizadores, estos espectros fueron adquiridos en un sistema LabRam 800 equipado con un microscopio confocal Olympus BX40, con un láser de Nd: YAG (532 nm) y un objetivo de 50X. Adicionalmente, se empleó la difracción de rayos X (X-ray Diffraction, XRD) para complementar el análisis de la estructura cristalina usando un difractómetro Bruker D8 Advance utilizando la radiación  $K_\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), los difractogramas se adquirieron en el intervalo 2 $\theta$  de 20 a 60°. La determinación de la proporción de las fases cristalinas presentes, así como el tamaño de cristal de cada una de ellas, se llevó a cabo mediante refinamiento Rietveld, usando el software Topas4, diseñado para refinar simultáneamente tanto la estructura como los parámetros microestructurales a través del método de mínimos cuadrados. La fase anatasa fue modelada con un grupo espacial I4<sub>1</sub>/amd y una celda unitaria tetragonal; la fase rutilo fue modelada con un grupo espacial P4<sub>2</sub>/mmm y una celda unitaria tetragonal. Las fracciones en peso ( $W_i$ ) para cada fase fueron determinadas mediante la siguiente ecuación:  $W_i = [S_i(\text{NMV})_i / \sum_j S_j(\text{NMV})_j] \%$ ; donde  $i$  es la fracción de la fase  $j$  para una fase en particular dentro de las  $N$  fases presentes,  $S_j$  es el factor de escala,  $M$  es el peso atómico de la fórmula unitaria de la fase y  $V$  es el volumen de la celda unitaria. Se determinó la energía de banda prohibida de

**Tabla 1.** Composición y propiedades texturales de los fotocatalizadores en función de la relación molar usada para la preparación.

Fotocatalizador TiO <sub>2</sub> -Sn(x)	Contenido de Sn (%at.)			D <sub>p</sub> (Å)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
	Teórico	XPS	EDS			
0.0	0	0	0	99	0.30	105
0.1	5.5	5	4	87	0.53	171
0.2	12	10	9	32	0.16	160
0.3	19	12	14	40	0.12	95
0.4	26	15	17	53	0.15	90
0.5	35	17	20	62	0.21	84

estos fotocatalizadores a partir de los espectros Ultravioleta-Visible (UV-Vis) aplicando el método de Kubelka-Munk, los espectros fueron adquiridos en el modo de reflectancia difusa usando una esfera de integración en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35. Las vibraciones de enlace características, se determinaron por espectroscopía infrarroja (IR), con un equipo Bruker modelo TENSOR 27 equipado con un accesorio de reflexión total atenuada (Attenuated Total Reflection, ATR), en un intervalo de 400-4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 3 cm<sup>-1</sup> y 300 barridos.

#### Evaluación del desempeño fotocatalítico en la degradación de AINEs

El desempeño fotocatalítico de los catalizadores se evaluó usando aguas residuales provenientes de efluentes de la industria farmacéutica, por lo que las condiciones de evaluación son menos ideales a las reportadas frecuentemente en la literatura [15-18]. Las aguas evaluadas, contienen por separado los AINEs: diclofenaco, paracetamol, ibuprofeno y naproxeno. Previamente a la evaluación fotocatalítica, las aguas residuales se caracterizaron fisicoquímicamente determinando: carbono orgánico total (COT), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), presencia de bacterias y turbidez. La evaluación de la actividad fotocatalítica se llevó a cabo usando dos fuentes de iluminación, una de ellas, una lámpara de Hg que emite luz ultravioleta de 254 nm y en el otro caso se usó como fuente de radiación un simulador solar a densidades de potencia de 30 mW/cm<sup>2</sup>. El sistema de reacción que empleo luz ultravioleta fue un reactor de Fotoquímica Q-200 por lotes con agitación y sistema de recirculación para enfriamiento, marca Prendo, donde se pusieron en contacto 200 ml de solución conteniendo cada uno de los AINEs, de manera separada, con 1g de catalizador en polvo. Para el caso de irradiación con el simulador solar, se utilizó un microsistema de reacción por lotes tipo tanque agitado, en el cual 25 ml de la solución de agua residual conteniendo cada uno de los fármacos se trataron utilizando 0.05 g de catalizador. En ambos casos, la degradación de los productos farmacéuticos se siguió por la disminución en intensidad de la banda de absorción característica de cada AINEs, tomando alícuotas cada 15 minutos de irradiación durante los 180 minutos del tiempo total de reacción. Los espectros de absorción de las soluciones farmacéuticas se adquirieron con

un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35. Las intensidades de la absorbancia de los espectros UV-Vis se convirtieron a concentraciones usando una curva de calibración obtenida a partir de concentraciones conocidas. Se calcularon las conversiones catalíticas determinando el porcentaje de conversión como  $X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$ , donde X es el porcentaje de conversión (%), C<sub>0</sub> es la concentración inicial del fármaco, y C<sub>t</sub> es la concentración del fármaco al tiempo de reacción. Las constantes cinéticas de rapidez de reacción se determinaron asumiendo una reacción de pseudo-primer orden, graficando ln C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> contra el tiempo de reacción [19].

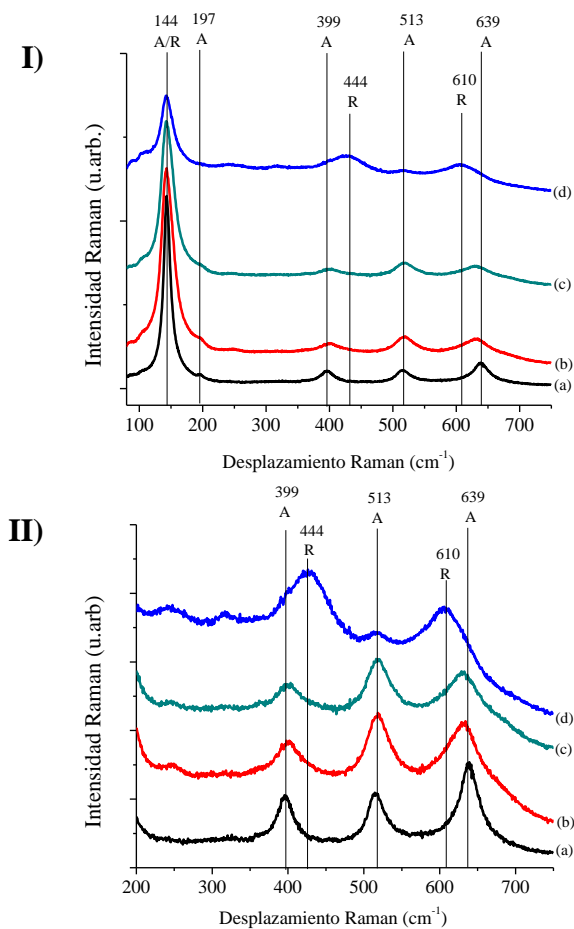
## Resultados y Discusión

### Caracterización de los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-Sn(x)

La composición química elemental se determinó a partir de las mediciones de EDS y de XPS. Los resultados, mostrados en la Tabla 1, concuerdan de manera razonable e indican un incremento en el porcentaje atómico de Sn presente en las formulaciones catalíticas al incrementarse la relación molar utilizada para la preparación, que es lo esperado. Para cargas de Sn bajas, los resultados concuerdan bastante bien, al incrementarse la carga de Sn, parece inhibirse su incorporación en el producto final, ya que solo se incorpora del orden del 50 % del Sn disponible.

Las propiedades texturales de los fotocatalizadores se obtuvieron a partir de las mediciones de fisisorción de nitrógeno y se muestran también en la Tabla 1. La incorporación de concentraciones bajas de estaño, incrementa de manera notable la superficie específica (S<sub>BET</sub>) en hasta un 70 % para un contenido de 5 % atómico de Sn. Mayores contenidos de Sn reducen de manera importante la superficie específica llevándola a valores por debajo del TiO<sub>2</sub> sin modificar. El volumen de poro total (V<sub>t</sub>) crece en un 76 % para un contenido de Sn del 5 % at. y posteriormente decrece también a valores por debajo del correspondiente al TiO<sub>2</sub>. Estos resultados son consistentes ya que un mayor volumen de poro implica una mayor área superficial; por otro lado, la disminución del volumen de poro puede atribuirse a la baja porosidad del SnO<sub>2</sub> [12]. El diámetro de poro muestra un comportamiento aleatorio no siguiendo una tendencia clara. Sin embargo, es evidente que la incorporación de Sn en bajas concentraciones, promueve una mejora en las propiedades texturales de estos materiales.

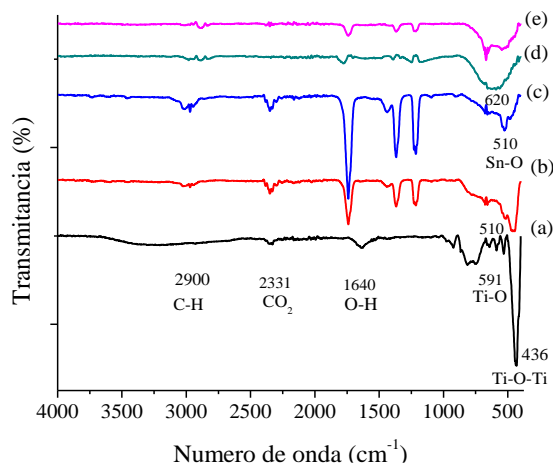
En la Figura 1 se presentan los espectros Raman de los materiales sintetizados; en términos generales, para las muestras con relaciones molares de 0 y hasta 0.4, se observan espectros típicos de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> con modos vibracionales en 144 (E<sub>g</sub>), 197 (E<sub>g</sub>), 399 (B<sub>1g</sub>), 513 (A<sub>1g</sub>), y 639 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) (Figura 1I a, b, c). Con la incorporación e incremento en el contenido de Sn, se preservan las bandas mencionadas de la anatasa; sin embargo, se observan cambios importantes en la señal localizada en 144 cm<sup>-1</sup> la cual se vuelve más ancha y menos intensa sugiriendo que los átomos de Sn están incorporándose intersticialmente deformando la red Ti-O-Ti debido al mayor tamaño del átomo de Sn, lo que resulta en desorden estructural. Para la



**Figura 1.** I) Espectros Raman de los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Sn}(x)$  con diferentes relaciones molares de Sn,  $x =$  (a) 0.0, (b) 0.3, (c) 0.4, y (d) 0.5; II) Amplificación de la región de 200 a  $750\text{ cm}^{-1}$ .

formulación catalítica con el más alto contenido atómico de estaño (17 %at.), se observa la aparición de bandas localizadas en  $444$  y  $610\text{ cm}^{-1}$  (Figura III d), atribuidas a la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$ . Las bandas de rutilo parecen estar incluso a los contenidos más bajos de Sn, como lo revela la deformación de los picos en  $400$  y  $640\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado indica que la incorporación de Sn favorece la transición de la fase anatasa a la fase rutilo a temperatura más baja, congruente con lo reportado en otros trabajos [20-22].

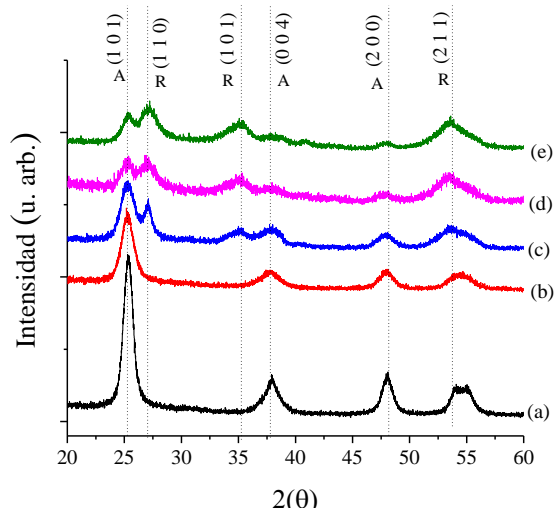
En los espectros de infrarrojo (Figura 2) se observa la banda atribuida a la elongación simétrica de Ti-O-Ti en  $436\text{ cm}^{-1}$ , la banda a  $591\text{ cm}^{-1}$  se asocia al modo vibracional del grupo Ti-O. Por otro lado, la banda centrada en  $1640\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida en la superficie [23-24]. Los picos a  $2927$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$ , pueden ser asignados a tensiones C-H e indicar la presencia de materia orgánica remanente en los sólidos. Es evidente que en los espectros de los fotocatalizadores que contienen estaño las señales entre  $500$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  se vuelven más anchas y menos intensas con el incremento en el contenido de estaño, lo cual se atribuye al traslape de las señales localizadas en  $510$  y  $620\text{ cm}^{-1}$  características de las vibraciones de enlaces Sn-O con las vibraciones de enlace de Ti-O-Ti localizada en  $436\text{ cm}^{-1}$  y la de Ti-O localizada en  $591\text{ cm}^{-1}$  [23].



**Figura 2.** Espectros de infrarrojo de los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Sn}(x)$  con relaciones molares  $x =$  (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.3, (d) 0.4, (e) 0.5.

La Figura 3 muestra los difractogramas de los diferentes fotocatalizadores preparados; el correspondiente al  $\text{TiO}_2$  sin estaño está caracterizado por picos en  $2\theta = 25.3^\circ, 36.1^\circ, 48.1^\circ, 54.4^\circ$  y  $56.5^\circ$ , que corresponden a la fase anatasa del dióxido de titanio (JCPDS 73-1764). Dicha señal está presente en todos los catalizadores, aunque su intensidad va disminuyendo con el incremento en el contenido de estaño, en concordancia con los resultados de la espectroscopía Raman. A partir de un 12 %at. de estaño, aparecen líneas de difracción a ángulos  $2\theta = 27.4^\circ, 35.9^\circ, 41.1^\circ$  y  $54.2^\circ$ , que son característicos de la fase cristalina rutilo del  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 75-1753), la aparición de esta fase se atribuye a una disminución de la temperatura de transición de fase debido al contenido de Sn en el  $\text{TiO}_2$ . Es claro que a medida que aumenta el contenido de Sn, se incrementa la cantidad de la fase rutilo [25]. No se observó la presencia de líneas de difracción debidas al  $\text{SnO}_2$  cristalino.

De los resultados de refinamiento Rietveld mostrados en la Tabla 2 se identificó principalmente la fase cristalina anatasa, la incorporación de estaño promueve la aparición de la fase cristalina rutilo como se observó para la formulación con relación molar  $x = 0.3$ , la proporción de



**Figura 3.** Difractogramas de los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Sn}(x)$  (a) 0.0, (b) 0.1, (c) 0.3, (d) 0.4, y (e) 0.5.

**Tabla 2.** Proporción de fases cristalinas y tamaños de cristal obtenidas del refinamiento Rietveld.

Catalizador TiO <sub>2</sub> -Sn(x)	Contenido de Sn (%at.) <sup>a</sup>	Tamaño de cristal Anatasa (nm)	Tamaño de cristal Rutilo (nm)	Fracción de Rutilo (%)
0	0	13.4	-	0
0.1	5	8.4	-	0
0.2	10	8.5	-	0
0.3	12	12	28	39
0.4	15	24	11	88
0.5	17	16	5	73

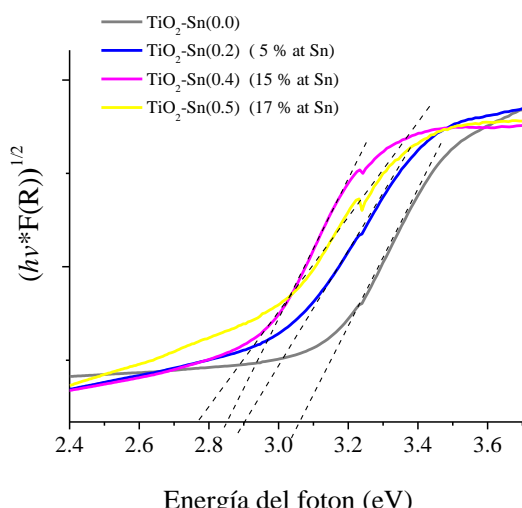
a - Obtenido por XPS

fases anatasa:rutilo cambia con el incremento en el contenido de estaño. Se determinaron los tamaños de cristal de cada una de estas fases cristalinas presentes, los resultados mostrados en la Tabla 2 indican una reducción de tamaño para concentraciones de hasta 10 %at., seguido de un incremento al incorporarse más estaño.

De los espectros UV-Vis adquiridos en el modo de reflectancia difusa, se determinó la función de Kubelka-Munk (F(R)) para posteriormente graficar  $[F(R) hv]^{1/2}$  vs.  $hv$  (Figura 4), para calcular el ancho de banda prohibida, considerando que los fotocatalizadores tendrían una energía de banda prohibida indirecta [26-27]. La energía de banda prohibida calculada para el TiO<sub>2</sub> fue de 3.1 eV, la incorporación y posterior incremento de Sn en la formulación catalítica disminuye ésta energía a 3.0 eV para el catalizador que contiene un 5 %at. de Sn; un mayor incremento de Sn (15 y 17 %at.) lleva a energías de 2.9 y 2.8 eV, esta ligera disminución en la energía de banda prohibida, podría atribuirse a un efecto sinérgico debido al acoplamiento de las fases cristalinas anatasa y rutilo presentes en las muestras y ha sido reportado anteriormente tanto teórica como experimentalmente [10].

#### Actividad fotocatalítica de las formulaciones TiO<sub>2</sub>-Sn(x) en la degradación de AINES contenidos en aguas residuales.

La actividad fotocatalítica de las formulaciones se evaluó

**Figura 4.** Gráficos de  $(hv * F(R))^{1/2}$  vs la energía del fotón ( $hv$ ) para la determinación de la energía de banda prohibida.

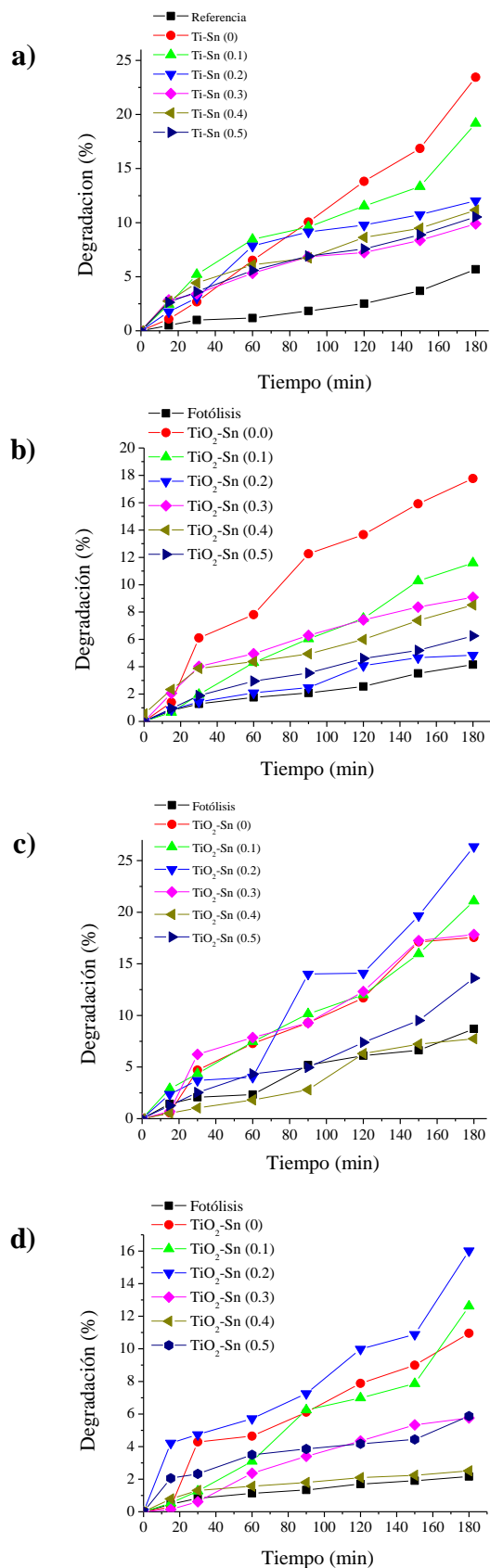
utilizando cuatro diferentes tipos de aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica, por lo que las aguas a tratar en este caso son aguas residuales reales, esto es, contienen elementos adicionales a la molécula del AINES de que se trate, a diferencia de lo reportado en la literatura en que frecuentemente se evalúa la degradación de la molécula modelo de interés en agua limpia. Por lo tanto, un primer paso importante es la caracterización de las aguas residuales, determinándose principalmente parámetros fisicoquímicos como carbono orgánico total (COT), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), bacterias presentes y turbidez. Se consideraron estos parámetros como los que podrían afectar de manera importante el proceso de degradación de los fármacos: el contenido de COT está relacionado directamente con la concentración en que está presente cada fármaco; la DBO, refleja la proporción de especies susceptibles de oxidarse químicamente y la turbidez se atribuye a la concentración de compuestos orgánicos, la presencia de bacterias o microorganismos y a los sólidos suspendidos, lo que tiene un efecto importante sobre la intensidad de la luz que llega al fotocatalizador. Adicionalmente, se determinó la concentración de cada fármaco en la solución correspondiente ( $C_0$ ). Los resultados de la caracterización las aguas residuales se presentan en la Tabla 3.

#### Irradiación con luz UV

El grado de degradación en cada sistema de reacción se determinó indirectamente siguiendo la disminución de la concentración de cada fármaco en la solución, a partir de la intensidad de su banda de absorción característica, en función del tiempo de reacción. Para este propósito se establecieron las curvas de calibración que relacionan la  $C_0$  de cada fármaco en la solución con la intensidad de las bandas de absorción UV-Vis correspondientes a cada fármaco, las cuales están localizadas en 275 nm para diclofenaco, 243 nm para el paracetamol, 222 nm para el ibuprofeno y 262 nm para el naproxeno. La reacción se llevó a cabo a un pH aproximado entre 5.7 y 6.5 y se monitoreó durante 180 min, analizando alícuotas tomadas del sistema reaccionante cada 15 minutos. En la Figura 5a se presentan los resultados obtenidos en la degradación de diclofenaco, donde se observa un máximo de degradación después de

**Tabla 3.** Características de las diferentes aguas residuales farmacéuticas estudiadas.

Parámetros	Diclofenaco	Ibuprofeno	Naproxeno	Paracetamol
$C_0$ (mg/L)	194.51 ± 0.04	85.03 ± 0.03	3.57 ± 0.06	2.82 ± 0.07
COT (ppm)	10,771	2,194	1,649	26,998
DQO (mg/L)	18,212	159	1,943	26,971
<b>Bacterias, colif. fecales</b> (NMP/100mL)	< 2	< 2	< 2	< 2
<b>Turbidez</b>	UNT	9.1	9.2	71.7



**Figura 5.** Fotodegradación de a) diclofenaco, b) paracetamol, c) ibuprofeno y d) naproxeno, como función del tiempo de reacción, utilizando los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-Sn(x) con diferentes relaciones molares.

180 min, de aproximadamente 23 %, utilizando el catalizador de TiO<sub>2</sub> sin modificar. Al incorporar Sn, el grado de degradación se reduce a valores de alrededor de 19, 12, 10, 11 y 10 % para las formulaciones catalíticas con relaciones molares  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ , respectivamente, siendo claro que el incremento en el contenido de estaño tiene un efecto de detrimento sobre el desempeño fotocatalítico. Se incluye el dato de la reacción no catalizada (fotólisis) como referencia, en este caso se observa un grado de degradación menor, de aproximadamente 2 a 7 %, que para el caso del naproxeno es hasta 8 veces menor que la reacción catalizada. En la degradación de paracetamol, Figura 5b, se observa que la formulación catalítica sin estaño TiO<sub>2</sub>-Sn(0.0) alcanzó nuevamente la mayor actividad catalítica (17.8 %) respecto a la de los catalizadores modificados, que muestran porcentajes de degradación de 11, 5, 9, 8 y 6 % respectivamente, no siguiendo una tendencia clara en términos del contenido de estaño. Para el caso del ibuprofeno, se observó un comportamiento diferente al de los otros fármacos, después de 180 min de reacción la formulación catalítica TiO<sub>2</sub>-Sn (0.2) alcanzó el grado de conversión más alto, 26 %, mientras que el catalizador sin Sn solo degradó el 18 %, similar a los catalizadores con relaciones molares 0.1 y 0.3; a mayores concentraciones de Sn disminuye la respuesta fotocatalítica como se muestra en la Figura 5c. La degradación de naproxeno fue menor y más lenta respecto a las otras moléculas de AINEs (Figura 5d), que junto con el hecho de ser la que está presente en menor concentración y con menor turbidez, hace suponer una mayor resistencia de esta molécula a ser degradada; en este caso el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-Sn (0.2) alcanzó la mayor degradación (16 %), similar a lo observado para el ibuprofeno.

Con el propósito de visualizar mejor los resultados, en la Tabla 4 se presentan los grados de conversión de cada uno de los fotocatalizadores a dos tiempos de reacción diferentes, 60 y 180 min. Como puede observarse, en todos los casos se tienen conversiones más altas a tiempos mayores, lo que indica que los catalizadores no se están desactivando. Los resultados obtenidos muestran que estas formulaciones catalíticas son una buena opción para la degradación de moléculas farmacéuticas como el paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno presentes en aguas residuales reales; adicionalmente, la incorporación de estaño en concentraciones del orden de 10 %at., tiene un efecto sinérgico en la degradación de naproxeno e ibuprofeno, a pesar de que en este último caso, el agua tratada tenga una turbidez muy alta.

*Irradiación con luz solar*

Con el propósito de evaluar su desempeño bajo activación con luz solar, los catalizadores TiO<sub>2</sub>-Sn(0.0) y TiO<sub>2</sub>-Sn(0.3) se irradiaron utilizando un simulador solar. Es importante hacer notar que la adición de estaño a la formulación catalítica permitió obtener una actividad catalítica mejorada, bajo irradiación con luz solar, los resultados de degradación en este caso se presentan en la Tabla 5. Es evidente que la

**Tabla 4.** Porcentaje de degradación obtenida por los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Sn}(x)$  cuando el sistema se irradia con una fuente de luz ultravioleta.

Parámetros		Diclofenaco	Ibuprofeno	Naproxeno	Paracetamol
No Catalizada	60 min	2.0	2.3	1.3	2.0
	180 min	7.0	8.7	2.2	4.2
$\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.0)$	60 min	6.5	7.3	4.6	7.8
	180 min	23.4	17.5	10.9	17.8
$\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.1)$	60 min	8.5	7.4	3.1	4.3
	180 min	19.2	21.1	12.6	11.6
$\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.2)$	60 min	7.8	4.0	5.7	2.1
	180 min	12.0	26.3	16.1	4.8
$\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.3)$	60 min	5.3	7.8	2.4	4.9
	180 min	9.9	17.8	5.8	9.1
$\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.4)$	60 min	6.1	1.8	1.5	4.8
	180 min	11.2	7.7	2.5	8.5
$\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.5)$	60 min	5.6	4.3	3.5	2.9
	180 min	10.5	13.6	5.9	6.3

presencia de estaño incrementa hasta en tres veces, en el caso del naproxeno, la respuesta del  $\text{TiO}_2$  sin modificar. En la Tabla 5 se reportan además los datos de la constante cinética de rapidez de reacción (K), asumiendo una reacción de pseudo-primer orden, siendo esto una condición necesaria para la reacción de fotocatalisis heterogénea en condiciones de adsorción de tipo Langmuir en la región de baja concentración. La constante cinética de rapidez de reacción es un factor de proporcionalidad entre la rapidez de la reacción y la concentración de los reactivos; el valor absoluto de esta constante es mayor cuando el catalizador presenta una mejor actividad fotocatalítica. Como puede observarse en la Tabla 5, la constante cinética de rapidez en la degradación de las moléculas farmacéuticas en todos los casos se observa una constante de rapidez de reacción mayor, de hasta  $3.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , cuando se usa la formulación  $\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.3)$ , con incrementos de hasta un orden de magnitud como se observa para el diclofenaco. Los valores de la constante cinética determinados, concuerdan muy bien con los datos de conversión a tiempos de reacción de 60 y 180 min mostrados en la Tabla 5.

En la Tabla 6, se presenta la comparación del porcentaje de degradación obtenido utilizando el catalizador  $\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.3)$ , cuando se irradia con luz ultravioleta y con luz solar. Se observa que, excepto para el naproxeno, la actividad fotocatalítica es mayor cuando se usa radiación

**Tabla 5.** Porcentaje de degradación obtenida con los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.0)$  y  $\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.3)$  bajo irradiación con un simulador solar.

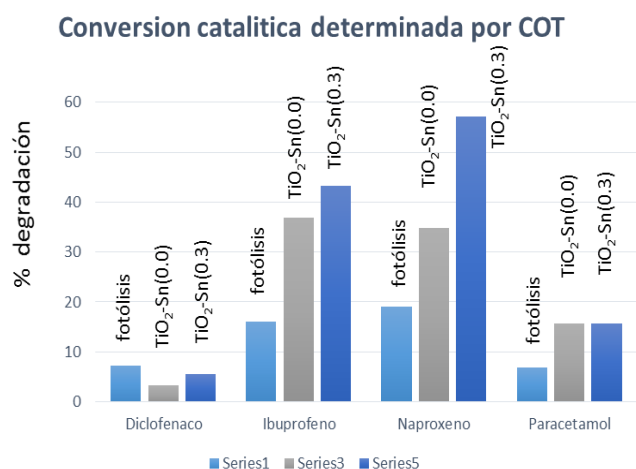
Parámetros		Diclofenaco	Ibuprofeno	Naproxeno	Paracetamol
No Catalizada	K( $\text{min}^{-1}$ )	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-4}$
	60 min	0.8	2.7	3.6	1.4
	180 min	2.1	4.8	5.3	2.2
$\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.0)$	K( $\text{min}^{-1}$ )	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-4}$
	60 min	1.5	3.7	4.4	2.1
	180 min	3.3	8.3	7.2	4.1
$\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.3)$	K( $\text{min}^{-1}$ )	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
	60 min	3.6	4	14.5	2.7
	180 min	5.6	19.5	23.8	4.2

más energética, esto es, luz ultravioleta. En el caso del naproxeno, el catalizador resulta más eficiente al ser irradiado con luz solar.

Con el propósito de verificar si la ruta de degradación de los AINES tratados con los fotocatalizadores preparados es vía la mineralización, en la Figura 6 se muestran los datos de conversión obtenidos a partir de las mediciones de COT; es importante señalar que estos resultados muestran también que el fotocatalizador que contiene estaño da como resultado grados de conversión mayores y sugieren que efectivamente la degradación es a través de la mineralización de la molécula orgánica. También se debe mencionar que en este caso los grados de conversión son mayores que los determinados a través de las mediciones obtenidas a partir de las curvas de absorción óptica, lo cual podría atribuirse a las

**Tabla 6.** Comparación del porcentaje de degradación obtenido con el catalizador  $\text{TiO}_2\text{-Sn}(0.3)$ , bajo irradiación con luz ultravioleta y luz solar.

Parámetros		Diclofenaco	Ibuprofeno	Naproxeno	Paracetamol	
Luz Ultravioleta	No Catalizada	60 min	2.0	2.3	1.3	2.0
		180 min	7.0	8.7	2.2	4.2
	Catalizada	60 min	5.3	7.8	2.4	4.9
		180 min	9.9	17.8	5.8	9.1
Luz Solar	No Catalizada	60 min	2.0	2.3	1.3	2.0
		180 min	7.0	8.7	2.2	4.2
	Catalizada	60 min	5.3	7.8	2.4	4.9
		180 min	9.9	17.8	5.8	9.1



**Figura 6.** Grado de conversión fotocatalítica obtenida a partir de la determinación de COT, para las formulaciones TiO<sub>2</sub>-Sn(0.0) y TiO<sub>2</sub>-Sn(0.3) activadas utilizando el simulador solar.

dificultades de medición con esta técnica debido a la alta concentración de los fármacos así como a la presencia de sólidos suspendidos y materia orgánica disuelta en las aguas residuales, que es posible influyan de manera importante en las determinaciones por COT.

## Conclusiones

Se prepararon catalizadores de TiO<sub>2</sub> modificado con diferentes cantidades de Sn por el método de sol-gel. Se encontró que el procedimiento de síntesis empleado promueve la formación de la fase anatasa y que la incorporación del Sn favorece la aparición de la fase rutilo. Adicionalmente, la presencia de Sn tiene un efecto importante en las propiedades texturales y ópticas de los materiales preparados. Los resultados de fotocatalisis, muestran que el contenido atómico de estaño en la formulación catalítica parece promover la selectividad a la degradación de un fármaco específico, en este caso se observó un notable incremento en la conversión de naproxeno e ibuprofeno con el catalizador TiO<sub>2</sub>-Sn(0.3) que contiene 12 % at. Sn. Cuando el sistema de reacción se irradia con luz solar se observa claramente que el porcentaje de degradación en los sistemas catalizados se incrementa con respecto a la fotólisis. Aun cuando la conversión fotocatalítica máxima alcanzada para cada uno de estos fármacos es baja, los resultados son prometedores si se considera que en este caso las aguas tratadas son aguas residuales reales, extraídas directamente de la industria farmacéutica y contienen, por un lado, altas concentraciones de fármacos, y por el otro, tienen una turbidez elevada debido a la gran cantidad de sólidos disueltos.

## Agradecimientos

D. Solís agradece a la UAEM para el apoyo financiero a través del proyecto 3458/CHT, al personal Técnico del CCIQS Lizbeth Triana, Ivan Garcia y Citlalit Martínez. Este trabajo hizo uso de la infraestructura adquirida con el proyecto CONAcYT, CB-168827.

## Referencias

- [1]. A.B.A. Boxal, C.L. Sinclair, K. Fenner, D. Kolpin, S. Maund, *J. Environ. Sci. Technol.* **38**, 368 (2004).
- [2]. M.K. Patil, S. Shaikh, I. Ganesh, *Curr. Nanosci.* **11**, 271 (2015).
- [3]. J. Yang, X. Kong, W. Jiang, J. Cao, P. Zou, H. Luan, L. Yang, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **40**, 713 (2015).
- [4]. O.V. Gerasimov, V.N. Parmon, *Russ. Chem. Rev.* **61**, 2 (1992).
- [5]. T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 991 (2002).
- [6]. K.T. Ranjit, I. Willner, S.H. Bossmann, A.M. Brauny, *J. Catal.* **204**, 305 (2001).
- [7]. A. Mills, S.L. Hunte, *J. Photoch. Photobio. A* **108**, 1 (1997).
- [8]. Y. Cui, J. Luan, *J. Environ. Sci.* **29**, 51 (2015).
- [9]. U.G. Akpan, B.H. Hameed, *J. Hazard. Mater.* **170**, 520 (2009).
- [10]. R. Long, Y. Dai, B. Huang, *J. Phys. Chem. C* **113**, 650 (2009).
- [11]. S. Dhanapandian, A. Arunachalam, C. Manoharan, *Appl. Nanosci.* **6**, 387 (2016).
- [12]. D. Solís-Casados, E. Vigueras-Santiago, S. Hernández-López, M.A. Camacho-López, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 1249 (2009).
- [13]. T. Klimova, M.L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mat.* **20**, 293 (1998).
- [14]. T. Klimova, H. González, R. Hernández, J. Ramírez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **118**, 807 (1998).
- [15]. Z. Hua, Z. Dai, X. Bai, Z. Ye, P. Wang, H. Gu, X. Huang, *Chem. Eng. J.* **283**, 514 (2016).
- [16]. J.C. Durán-Álvarez, B. Prado, D. González, Y. Sánchez, B. Jiménez-Cisneros, *Sci. Total Environ.* **538**, 350 (2015).
- [17]. J.C. Durán-Álvarez, E. Avella, R.M. Ramírez-Zamora, R. Zanella, *Catal. Today* **266**, 175 (2016).
- [18]. D. Kanakaraju, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemöller, *Chemosphere* **139**, 579 (2015).
- [19]. B. Ohtani, *J. Photoch. Photobio. C* **11**, 157 (2010).
- [20]. X. Zhou, J. Lu, L. Li, Z. Wang, *J. Nanomater.* **2011**, 432947 (2011).
- [21]. Y.Q. Cao, T. He, L.S. Zhao, E.J. Wang, W.S. Yang, Y.A. Cao, *J. Phys. Chem. C* **113**, 18121 (2009).
- [22]. F. Oropeza, B. Mei, I. Sinev, A. Becerikli, M. Muhler, J. Strunk, *Appl. Catal. B* **140-141**, 51 (2013).
- [23]. B. Choudhury, A. Choudhury, *Mater. Chem. Phys.* **132**, 1112 (2012).
- [24]. E. Pabón, J. Retuert, R. Quijada, A. Zárate, *Micropor. Mesopor. Mat.* **67**, 195 (2004).
- [25]. M. Huang, S. Yu, B. Lin, L. Dongn, F. Zhang, M. Fan, L. Wang, J. Yu, C. Deng, *Ceram. Int.* **140**, 13305 (2014).
- [26]. K. Majrik, E. Talas, Z. Paszti, I. Sajo, J. Mihaly, L. Korecz, E. Drotar, A. Tompos, *Appl. Catal. A: General* **466**, 169 (2013).
- [27]. S.R. Meher, L. Balakrishnan, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **26**, 251 (2014).