

## Ozonización fotoelectrocatalítica empleando CN-TiO<sub>2</sub> para la destrucción de Cefadroxilo en aguas residuales

Daniela Palomares-Reyna <sup>1</sup>, Roberto L. Palomino-Resendiz <sup>2</sup>, Beatriz Bonola <sup>2,3</sup>, Ángel Yañez-Ríos <sup>2,4</sup>, Fabiola S. Sosa-Rodríguez <sup>5</sup>, Jorge Vazquez- Arenas <sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Sanfandila s/n, Pedro Escobedo, 76703 Santiago de Querétaro, México

<sup>2</sup> Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto s/n, Col. La Laguna Ticomán, Ciudad de México, 07340, México

<sup>3</sup> UPIITA, Instituto, Politécnico Nacional, Av. I.P.N. 2580, Col. Barrio La Laguna Ticomán, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07340, México

<sup>4</sup> ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Av. Instituto Politécnico Nacional S/N, C.P. 07708 CDMX, Mexico

<sup>5</sup> Research Area of Growth and Environment, Metropolitan Autonomous University, Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Mexico City 02200, Mexico

\* Autor de correspondencia: [jgvazquez@ipn.mx](mailto:jgvazquez@ipn.mx), Tel. 5729-6000, Ext. 52602

### Artículo de divulgación científica

Recibido: 27 de septiembre de 2024

Aceptado: 24 de octubre de 2024

Publicado: 5 de noviembre de 2024

DOI: <https://doi.org/10.56845/terys.v3i1.228>

**Resumen:** En el presente estudio se sintetizan fotoánodos de base TiO<sub>2</sub> (CN-TiO<sub>2</sub>) en presencia de etilendiamina para desarrollar un proceso de ozonización fotoelectrocatalítica (OFEC), que permita el tratamiento cuaternario de aguas residuales urbanas sometidas a tratamientos primario y secundario, fortificadas con Cefadroxilo (CFX). Los fotoelectrocatalizadores se fabricaron mediante anodización a diferentes voltajes para modificar la textura, y microestructura electrónica de los materiales. La caracterización de estas propiedades se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, y difracción de rayos X; mientras que la degradación del contaminante se monitoreó por cromatografía líquida de alta resolución y carbón orgánico total (COT), a diferentes valores de pH. En condiciones neutras y alcalinas, el CFX se elimina completamente después de 90 minutos de tratamiento, con altos porcentajes de mineralización (eliminaciones de COT de 87 y 91 %, respectivamente), lo cual indica que el acoplamiento realizado en OFEC es eficaz para eliminar el contaminante debido a rutas paralelas que forman especies radicalarias de •OH.

**Palabras clave:** Cefadroxilo; Fotoelectrocatalisis; Ozono; TiO<sub>2</sub>; Tratamiento de aguas residuales.

### Introducción

Los productos farmacéuticos que se desechan después de su consumo entran al sistema de alcantarillado hasta llegar a la planta de tratamiento de aguas residuales urbanas (PTAR), ya sea como el compuesto original o metabolizado (Z. Sun *et al.* 2019). Estos compuestos también pueden estar asociados con la proliferación de organismos resistentes a los antibióticos, generando así efectos tóxicos incluso a bajas concentraciones debido a que su degradación se ve afectada por múltiples factores (A.V. Moreno-Palacio *et al.* 2019). La mayoría de estos compuestos son bastante estables a la radiación solar, y la acción microbiana de diferentes tipos de microorganismos, lo cual los hace altamente recalcitrantes, y difícil de ser removidos incluso de los circuitos típicos de tratamiento de aguas residuales. Por lo cual, se requieren procesos de oxidación donde se formen agentes con un alto poder de oxidación, y preferentemente por diversas rutas para poder lograr la mineralización completa de los fármacos y sus subproductos. La ozonización fotoelectrocatalítica ha surgido como una opción prometedora para la destrucción de este tipo de contaminantes, debido a la generación *in situ* de especies reactivas de oxígeno (J. E. Carrera-Crespo *et al.* 2017). Bajo esta idea, los electrones fotogenerados (e<sup>-</sup>) podrían reaccionar con los aceptores de electrones, como el O<sub>2</sub> disuelto en solución acuosa, generando el anión radical superóxido O<sub>2</sub><sup>-•</sup>, y los huecos (h<sup>+</sup>) podrían oxidar OH<sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O en radicales •OH. Por otra parte, el ozono es uno de los oxidantes con mayor potencial de oxidación y de mayor facilidad de generación, que interaccionado con la fotoelectrocatalisis pudiera generar rutas alternativas de oxidantes (P. Fernandez-Ibañez *et al.* 2021). Para evaluar la capacidad oxidativa de este método híbrido de tratamiento de agua y sus limitaciones, se evalúa la degradación de cefadroxilo (CFX), fortificado en aguas residuales urbanas secundarias recolectadas de la planta de tratamiento de San Juan Ixhuatepec, municipio de Tlalnepantla, Estado de México, a diferentes valores de pH. Tres fotoelectrodos diferentes anodizados a partir de una lámina de titanio a 50, 70 y 90 V en etilenglicol, etilendiamina y NH<sub>4</sub>F se analizan como catalizador dentro del proceso OFEC, para determinar la influencia del voltaje en el proceso de síntesis, en la destrucción del CFX.

## Desarrollo

La Figura 1 presenta resultados de la difracción de rayos-X y el refinamiento Rietveld realizado a los catalizadores sintetizados a diferentes voltajes, lo cual permite determinar las fases presentes en los materiales, así como sus planos preferenciales definiendo la microestructura. De este análisis, se revela la presencia de Ti metálico ( $P6_3/mmc$ , COD 1532765) de la cual está fabricado el soporte del catalizador, mientras que la detección de anatasa  $TiO_2$  ( $I4_1/amd$ , COD 1010942) confirma la síntesis exitosa de la fase activa. La presencia de rutilo ( $P4_2/mnm$ , COD 1532819) se debe al tratamiento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  después de la anodización. Sin embargo, los contenidos de rutilo se requieren para generar una fase semiconductor anatasa-rutilo, que por lo general es más fotoactiva que la fase pura de anatasa. Vale la pena mencionar que no se encontró evidencia de la incorporación de carbono o nitrógeno dentro de las estructuras, con esta técnica, posiblemente debido a que se encuentra por debajo del límite de detección.

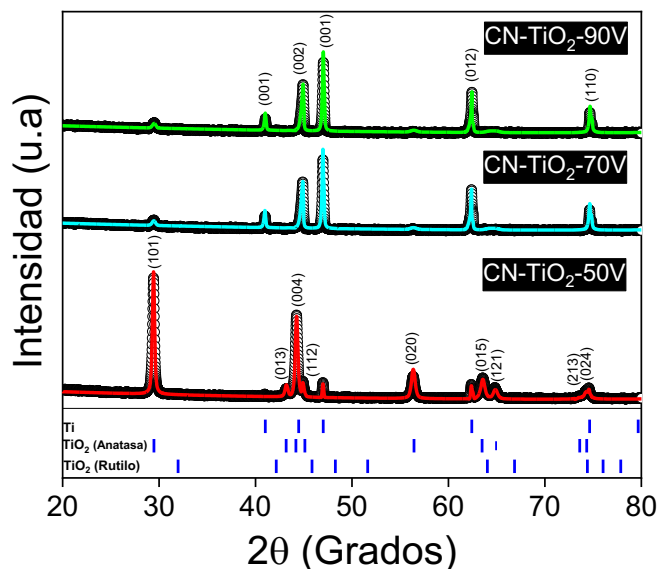


Figura 1: Análisis de difracción de rayos X y refinamiento de Rietveld realizado para los catalizadores de  $CN-TiO_2$  anodizado a diferentes voltajes.

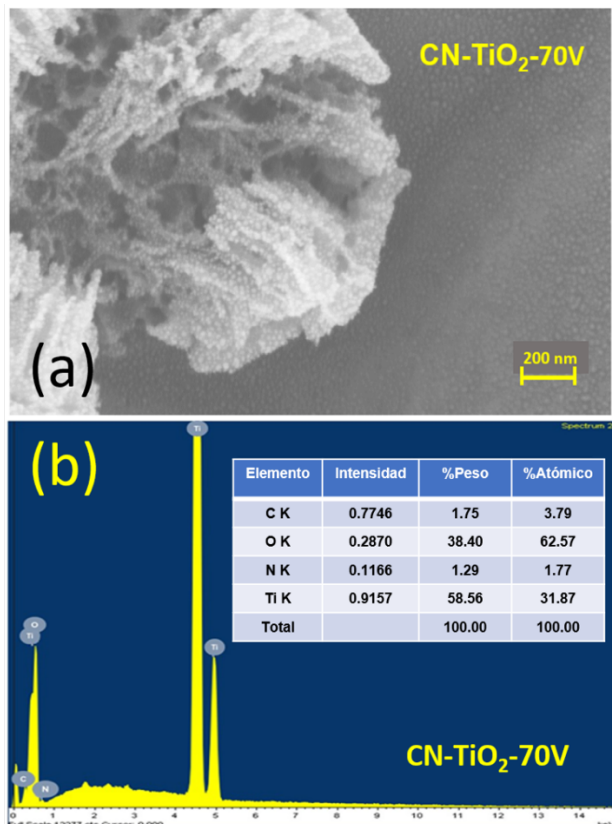


Figura 2. (a) Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido, y (b) fluorescencia de rayos X por energía dispersiva del fotoelectrodo de  $CN-TiO_2$  sintetizado a 70 V.

La Figura 2(a) muestra la morfología obtenida del análisis de microscopía electrónica de barrido para el fotoelectrodo de  $CN-TiO_2$  sintetizado a 70 V, revelando la formación de gránulos menores a 50 nm, y una superficie irregular resultado del proceso de disolución del titanio con la aplicación del campo eléctrico. Aunque por lo general a determinados voltajes típicamente se forman nanotubos de  $TiO_2$  con una forma definida en un baño con etilenglicol, ácido cítrico y poca agua; la incorporación de etilendiamina genera la formación de una estructura heterogénea, pero muy probablemente con la capacidad de absorber radiación de la región de longitud de onda visible. De igual forma, la rugosidad en la superficie de los fotoelectrodos podría ser una característica textural para aumentar la capacidad de absorción de luz de los materiales. La Figura 2(b) muestra el análisis de dispersión de energía de rayos X para el electrodo  $CN-TiO_2-70V$ , obteniendo señales para los elementos Ti, O, C y N; siendo Ti y O los elementos dominantes con un promedio de 58.5 y 38.4% en peso, respectivamente. Este análisis también confirma la presencia de elementos que se encuentran incorporados en niveles de trazas, como lo es C y N en cantidades de 1.3 y 1.8% en peso, respectivamente, lo cual confirma su integración dentro de los fotocatalizadores, aunque no en forma de dopamiento; ya que del refinamiento de Rietveld mostrado en la figura 1 no se encontraron desplazamientos importantes en los picos de anatasa o rutilo.

La banda prohibida típica del  $\text{TiO}_2$  es de alrededor de 3.2 eV, lo que indica que solo tiene la capacidad de absorber en la región UV; sin embargo, la Figura 3 (gráfico de Tauc) muestra que la presencia de N y C modificó la banda prohibida principal de la anatasa para generar una reducción significativa de este valor entre 2.8 y 2.9 eV. Esto se logró introduciendo estados intermedio con bordes de energía máxima de  $\sim 1.8$  eV, que se han asociado con una combinación de electrones atrapados en la superficie y electrones libres en el  $\text{TiO}_2$ . Estos sitios también pueden inducir procesos de eliminación de atrapamiento para promover el transporte de los portadores de carga (Y. Park *et al.* 2009). Además, este espectro de absorción característico con propiedades mejoradas para la absorción en la región visible se obtiene cuando los átomos de C reemplazan a los átomos de O de la red cristalina de  $\text{TiO}_2$ , introduciendo estados localizados en su estructura de bandas, lo cual se ha reportado que se vuelve más notorio a medida que el nivel de dopaje aumenta hasta niveles del 10 % at., en el caso del boro, y son aún más sensibles en el caso de la densidad de estados calculada por la teoría del funcional de densidad (N. Feng *et al.* 2016). Estas bandas prohibidas no solo mejoran la movilidad electrónica del  $\text{TiO}_2$ , sino que también ofrecen sitios de captura poco profundos, que evitan la rápida recombinación de los portadores de carga. Por otro lado, la Figura 3 también revela diferentes bandas dependiendo del potencial de anodización para sintetizar el fotocatalizador, en un rango similar y menores (2.8 a 3.1 eV) al original de la fase de anatasa de  $\text{TiO}_2$ .

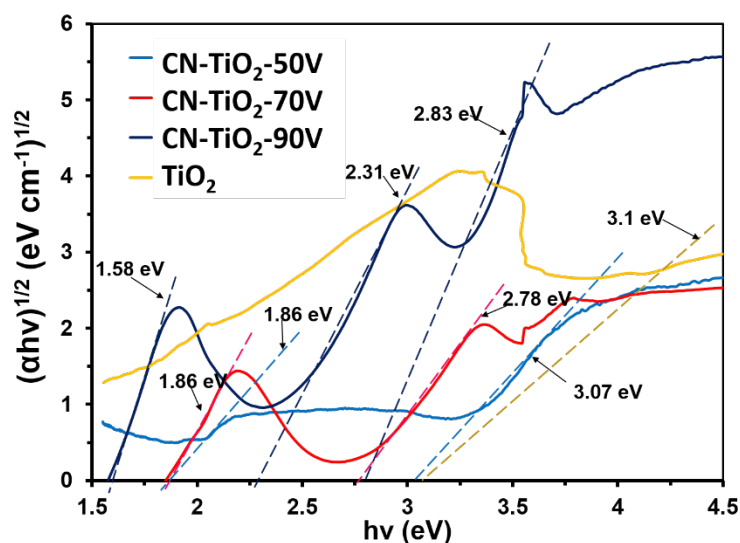


Figura 3. Gráfico de Tauc calculado para los fotoelectrodos de CN- $\text{TiO}_2$ .

El fotoelectrodo sintetizado a 70 V fue seleccionado para ser evaluado a diferentes condiciones de degradación de la CFX, debido a que mostró una mayor fotocorriente en presencia de radiación con una lámpara de arco de Xenón simulando condiciones de radiación solar (gráfica no mostrada). La capacidad oxidativa del material CN- $\text{TiO}_2$ -70V fue analizado considerando la eliminación del fármaco CFX en una matriz de agua residual real. La Figura 4 muestra el perfil de concentración de CFX en función del tiempo para el proceso OFEC a diferentes valores de pH (3.2, 7.2 y 9). La intención no era identificar la composición química exacta de cada intermediario de la degradación de este contaminante o componentes del agua residual de la planta de tratamiento, sino analizar los efectos de una matriz real de aguas residuales sobre la degradación del CFX con el proceso híbrido, y evaluar su grado de mineralización. Estudios realizados con las técnicas individuales como fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis (análisis no mostrado) bajo las

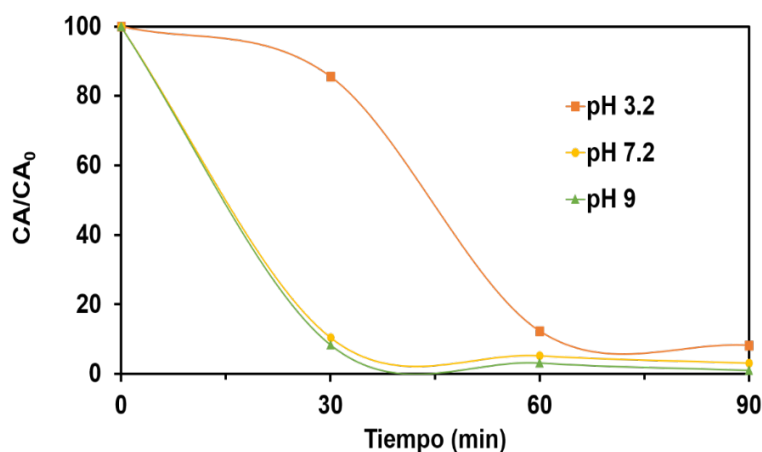


Figura 4. Porcentaje de concentración de CFX normalizada ( $[\text{CFX}]/[\text{CFX}_0]$ ) en función del tiempo detectada mediante análisis HPLC.

mismas condiciones de degradación a un valor de pH de 7.2 mostraron que el proceso OFEC alcanzó mayor rapidez en la eliminación del fármaco recalcitrante, además de un mayor grado de remoción de carbono orgánico total, indirectamente mostrando el nivel de mineralización del contaminante original. Lo anterior indicó que el proceso híbrido genera varias rutas de producción de radicales hidroxilo, que eliminan rápidamente el contaminante y sus intermediarios, como se determinó en una prueba de atrapadores de radicales hidroxilo realizada con isopropanol (no mostrada). En condiciones ácidas, el CFX se descompone después de 60 min, en comparación con condiciones neutras y básicas donde las eliminaciones fueron de alrededor del 90 % durante los primeros 30 min. Para estas últimas condiciones, se obtuvieron eliminaciones

de COT de 87 y 91 %, respectivamente; lo cual indica la importancia de los iones  $\text{OH}^-$  para formar  $\cdot\text{OH}$ , además de que probablemente el medio ácido favorezca la solubilidad de todos los contaminantes orgánicos presentes en el agua residual.

Dentro de las tendencias que se pueden considerar para el desarrollo de procesos de ozonización fotoelectrocatalítica, se pueden considerar dos aspectos: la ciencia de materiales y el factor operativo. Dentro del primero, es claro que se requiere diseñar catalizadores que favorezcan la descomposición de ozono hacia radicales hidroxilo, además de que simultáneamente presenten una alta fotocorriente en presencia de radiación solar, donde la banda prohibida y el contenido de defectos dentro de las fases semiconductoras pudieran jugar un papel muy importante para definir esta propiedad. Por otra parte, desde el punto de vista operativo, es necesario realizar estudios sobre el diseño de nuevos fotoelectroreactores que permitan aprovechar al máximo la radiación inyectada, mientras favorezcan el contacto con el ozono. Además, es necesario evaluar de manera robusta los consumos energéticos que se tienen en el proceso híbrido de ozonización fotoelectrocatalítica para evaluar su viabilidad a nivel industrial, debido a sus altos consumos de energía.

## Conclusiones

El material CN-TiO<sub>2</sub> presenta propiedades excepcionales como fotoelectrodo, debido a la incorporación de C y N dentro de su estructura, lo cual modifica considerablemente las propiedades microestructurales, texturales y electrónicas en comparación con la fase pristina. En el presente estudio el electrodo sintetizado a 70 V (CN-TiO<sub>2</sub>-70) mostró resultados importantes hacia la degradación de CFX fortificado en aguas residuales urbanas reales provenientes de un tratamiento secundario, en condiciones de pH neutro y básico. Lo anterior se asocia con su oxidación directa por ozono, e indirecta con  $\cdot\text{OH}$  generado en rutas paralelas de producción.

**Agradecimientos y financiamiento:** Se agradece el apoyo financiero de CONAHCYT “Ciencia Basica y/o Ciencia de Frontera. Modalidad: Paradigmas y Controversias de la Ciencia 2022” a través del proyecto no. 320252, y de los proyectos SIP-IPN 2194 (módulo 20240482), Proyectos de Desarrollo Tecnológico o Innovación en el IPN (módulo 20242765). Los autores también reconocen el apoyo de SECTEI/2023, a través del proyecto con Folio 2284C23, “Monitoreo de la Calidad del Agua en los Sistemas de Captación de Agua de Lluvia (SCALL) y Evaluación del Programa de Cosecha de Agua de Lluvia en la Ciudad de México”. RP, AYR, BB and DPR agradecen las becas otorgadas por CONAHCYT para realizar estudios posdoctorales y doctorales, respectivamente.

## Bibliografía

- A.V. Moreno-Palacios, R.E. Palma-Goyes, J. Vazquez-Arenas, R.A.J.J.o.E.C.E. Torres-Palma. (2019). Bench-scale reactor for Cefadroxil oxidation and elimination of its antibiotic activity using electro-generated active chlorine. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103173. <https://doi.org/10.1016/j.jelectacta.2018.04.114>.
- J. E. Carrera-Crespo, G. Ramos-Sánchez, V. De la Luz, F. González, E. Barrera, I. González. (2017). Photoelectrochemical hydrogen generation on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays sensitized with CdS@ Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> core shell particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51), 30249. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.064>.
- N. Feng, F. Liu, M. Huang, A. Zheng, Q. Wang, T. Chen, G. Cao, J. Xu, J. Fan, F. Deng. (2016). Unravelling the efficient photocatalytic activity of boron-induced Ti<sup>3+</sup> species in the surface layer of TiO<sub>2</sub>, *Scientific reports*, 6, 34765. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.043>.
- P. Fernandez-Ibanez, S. McMichael, Adriana Rioja Cabanillas, S. Alkharabsheh, A. Tolosana Moranchel, J. A. Byrne. (2021). New trends on photoelectrocatalysis (PEC): nanomaterials, wastewater treatment and hydrogen generation. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 34, 100725. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100725>.
- Y. Park, W. Kim, H. Park, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi. (2009). Carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 355-361. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.001>.
- Z. Sun, L. Zhao, C. Liu, Y. Zhen, J. Ma. (2019). Catalytic Ozonation of Ketoprofen with In Situ N-Doped Carbon: A Novel Synergetic Mechanism of Hydroxyl Radical Oxidation and an Intra-Electron-Transfer Nonradical Reaction, *Environmental Science & Technology*, 53, 10342. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122188>.