Naturaleza y TECNOLOGÍA
Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

INFLUENCIA DEL PH SOBRE LAS ESPECIES REACTIVAS INVOLUCRADAS EN LA FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS MEDIANTE HETEROESTRUCTURAS DE TIO_2-ZNO

Jair Marquez Soria [a], Renata Guadalupe Moreno Parra [a], Ana Sofía Ponce Acosta [a], Cynthia Paola Rodrígez Zarazúa [a], Julio Cesár Contreras Elizarraras [a], Alma Rosa Alejandro López [a*], Claudia Martínez Gómez [a*].

[a] Universidad de Guanajuato (UG) – sede Noria Alta, Noria Alta S/N, Colonia Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Gto., claudia.martinez@ugto.mx

Resumen

En el presente trabajo se estudia la degradación de acetaminofén con catalizadores de Ti-Zn sintetizados por sol-gel utilizando como precursores isopropoxido de titanio y acetilacetonato de Zinc y calcinados a 400 °C. El fotocatalizador se llevó a reacción variando el pH del medio encontrando que esta variación modifica el estado de protonación del acetaminofén propiciando que sea más fácil o difícil de degradar. Para determinar la participación y el efecto del pH en las especies reactivas se realizaron reacciones con scavenger observándose un efecto similar al de las reacciones sin ellas mostrando la presencia de intermediarios como p-aminofenol, p-nitrofenol e hidroquinona, además de la aparición del $(CrO4)^{2-}$ mediante espectroscopia UV-vis, demostrando que los scavenger suelen ser confiables a pH neutro; también se observó que las reacciones de degradación pueden llevarse a cabo no solo por •OH si no por h^+.

Palabras clave: Acetaminofén, scavenger, fotocatálisis, pH.

DEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANTS OVER TIO_2–ZNO HETEROSTRUCTURES

Abstract

In this work, the photocatalytic degradation of acetaminophen was investigated using Ti–Zn catalysts synthesized by the sol–gel method from titanium isopropoxide and zinc acetylacetonate precursors,

followed by calcination at 400 °C. Photocatalytic experiments were performed under different pH conditions, revealing that the solution pH alters the acid–base speciation of acetaminophen, thereby affecting its susceptibility to degradation. To evaluate the influence of pH on the reactive species involved in the process, scavenger experiments were carried out. The degradation profiles obtained in the presence of scavengers were similar to those observed in their absence, while intermediates such as p-aminophenol, p-nitrophenol, and hydroquinone were detected, together with the characteristic absorption band of chromate ions (CrO_4^{2-}). These findings indicate that scavenger-based experiments are reliable mainly under neutral pH conditions. Furthermore, the results demonstrate that the photocatalytic degradation of acetaminophen is not exclusively driven by hydroxyl radicals (•OH), but that photogenerated holes (h^+) also play an important role in the oxidation mechanism.

Keywords: Acetaminophen, scavenger, photocatalysis, pH

1. Introducción.

El acceso a agua limpia representa uno de los desafíos más urgentes del siglo XXI. En las últimas décadas, la presencia de compuestos farmacéuticos en cuerpos de agua superficiales, subterráneos y emisores de plantas de tratamiento ha emergido como una preocupación ambiental de primer orden (Lee et al., 2020; Vieira et al., 2024). A diferencia de contaminantes clásicos como metales pesados o plaguicidas, los fármacos fueron durante mucho tiempo ignorados por los marcos regulatorios ambientales, en parte porque se asumía que sus concentraciones en el ambiente eran demasiado bajas para representar un riesgo real (Bavumiragira et al., 2022). Por lo tanto, la evidencia acumulada durante los últimos veinte años ha demostrado que incluso a concentraciones del orden de los microgramos por litro, estas sustancias pueden ejercer efectos subletales, crónicos y disruptivos sobre los ecosistemas acuáticos.

En los últimos años, la fotocatálisis heterogénea ha llamado mucho la atención debido a su capacidad para aprovechar la energía de la luz y promover reacciones químicas tanto de reducción como de oxidación. Entre los semiconductores más estudiados se encuentran el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO), debido a que poseen características muy favorables para aplicaciones fotocatalíticas. El TiO_2 destaca por su alta estabilidad química, resistencia a

la fotocorrosión y bajo costo, mientras que el ZnO presenta una buena capacidad de absorción de radiación UV y una alta movilidad electrónica. Estas propiedades han permitido que ambos materiales sean ampliamente utilizados en investigaciones relacionadas con procesos fotocatalíticos. La unión de ambos semiconductores favorece la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados durante la irradiación, disminuyendo su recombinación y aumentando la producción de especies reactivas como los radicales hidroxilos (•OH) y los radicales superóxidos ($O_2^{\bullet -}$).

El desempeño de estos sistemas depende de diversos factores, entre los cuales el pH del medio juega un papel importante. Los cambios de pH pueden modificar tanto las propiedades superficiales del fotocatalizador como la formación y participación de las especies reactivas involucradas en el proceso. En este trabajo se analiza la influencia del pH sobre las especies reactivas involucradas en la fotodegradación de contaminantes orgánicos mediante heteroestructuras TiO_2-ZnO, con el fin de comprender cómo este parámetro afecta la generación de dichas especies y el desempeño fotocatalítico del material.

2. Materiales y métodos.

Se realizó una curva de calibración de Acetaminofén (AC) (Acetominofen, No. CAS. 103-90-2, $CH_3CONHC_6H_4OH$, >98.0 %) a concentraciones de 20 – 3 ppm, siguiendo la señal en 244 nm, con un UV-Vis de líquidos Perkin Elmer® Lamda XLS/XLS+ (Ver Figura 1)

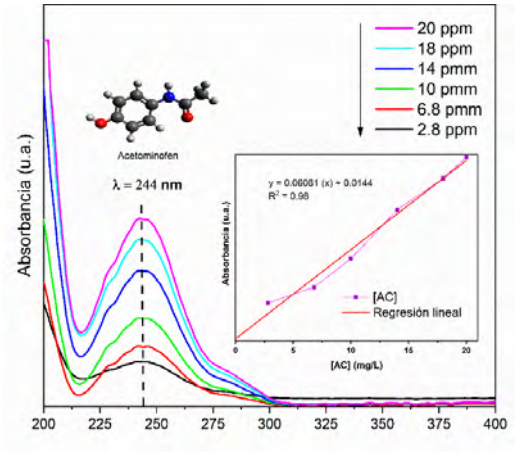


Figura 1. Curva de calibración y regresión lineal del acetaminofén

2.1. Síntesis de los materiales

La síntesis de los materiales se realizó por el método sol-gel utilizando precursores de isopropoxido de titanio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) disuelto en isopropanol y acetilacetonato de Zinc ($Zn(C_5H_7O_2)_2\ xH_2O$) disuelto en butanol (10 % m/m), ambos precursores se adicionaron gota a gota en un reactor con agua destilada a un pH = 4, en agitación

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

constante y moderada a una temperatura de 70 °C durante 4 h, la solución obtenida se dejó secando a 70 °C; el sólido obtenido se calcino a 400 °C durante 4 h, la muestra se etiqueto de la siguiente manera (Ti-$Zn_{10\%}$). Para la síntesis de las referencias ZnO (Zn) y TiO_2 (Ti) se utilizó el mismo método descrito anteriormente utilizando por si solos cada uno de los precursores.

2.2. Caracterización de los materiales

La identificación de la estructura y fase cristalina presente en los materiales se determinó utilizando un difractómetro de polvos INEL equinox acoplado a un ánodo de Cobre acoplado a una fuente de irradiación monocromática de CuK-α (λ = 1.5418 Å), en un rango de 20° a 70 °. Para determinar el valor de la banda prohibida (Eg), se utilizó un equipo de espectroscopía UV-Vis con DRS en un equipo Recording S UV2401 Shimatzu realizando un barrido a una λ de 600-200 nm. La estimación del valor de Eg se realizó mediante la ecuación de Tauc (Ec. 1) (Klein et al., 2023) graficando $(\alpha h\upsilon)^2$ vs hυ, extendiendo la sección lineal de la curva obtenida.

$$(\alpha h\upsilon)^{1/n} = A(h\upsilon - Eg) \text{ ---------- Ec. 1}$$

Donde:

n = 2 (Transición directa permitida)

n = 2/3 (Transición directa no permitida)

n = 1/2 (Transición indirecta permitida)

n = 1/3 (Transición indirecta no permitida)

2.3. Actividad fotocatalítica

La evaluación de los materiales de TiO_2 y ZnO se realizó agregando 50 mg de catalizador en 200 mL de una solución de AC a 15 ppm, variando el pH de las reacciones a 4,7,10. Se utilizó una lampara UV de Xe (25 W) con irradiación a una λ = 254 nm, en un reactor Bach de vidrio. La reacción se dejó 30 min en agitación y burbujeo constante para que se llevara a cabo el tiempo de absorción y desorción del catalizador, posteriormente se tomó muestra cada 30 min durante 4 h, las cuales fueron filtradas utilizando filtros de Nylon con un poro de 20 µm. El seguimiento de la reacción se realizó Uv-vis de líquidos realizando un barrido a una λ = 800-200 nm, siguiendo la señal del AC en λ = 244 nm. Para las reacciones con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) se siguió una metodología similar a la descrita anteriormente, con la diferencia de que se añadieron cantidades equimolares con

respecto al AC (1:1 molar), para identificar si alguno de los reactivos inhibía la actividad fotocatalítica del Ti-$Zn_{10\%}$ y definir algunas de las especies reactivas que participan en la degradación del contaminante.

3. Resultados y discusión

3.2. Caracterización de los materiales

3.2.1 Difracción de Rayos X

Para determinar la fase cristalina de los materiales se utilizó la difracción de Rayos X (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), el Ti presentó una mezcla de fases de anatasa y broquita tal como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (a), esto pudo deberse a la temperatura de calcinación que se manejó para la síntesis de los materiales tal como lo reporta M. Manzoli, et. al. la broquita puede presentarse por debajo de los 400 °C debido al efecto de los precursores y condiciones de síntesis (Manzoli et al., 2022), con picos en los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204) y (116) para la anatasa (ICSD: 31064) y (210), (211), (230) para el broquita (ICSD: 15049), que concuerda con los reportados en la literatura (Cihlar et al., 2023; Ochoa Rodríguez et al., 2021).

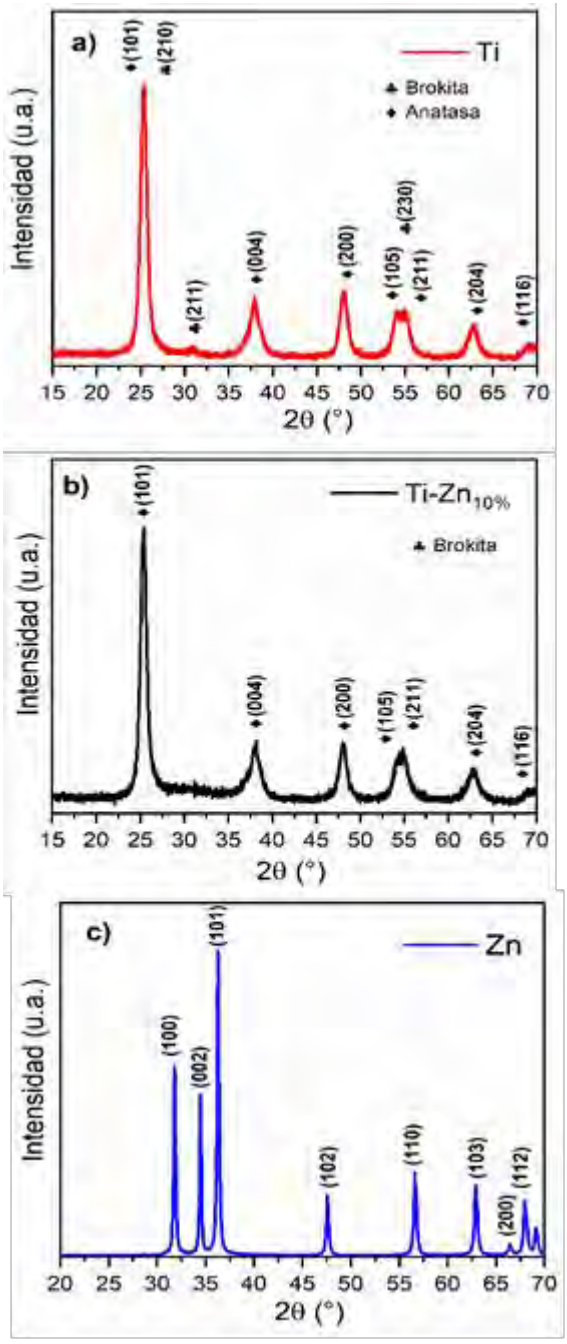


Figura 2. Difracción de Rayos X de a) Ti, b) Ti-Zn10% y c) Zn

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (c) se muestra el difractograma del Zn con picos bien definidos en los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) y (112), que coinciden con una estructura cristalina hexagonal tipo Wurzita (PDF - 36-1451) (Mohamed & Anuar, 2022). El material de Ti-$Zn_{10\%}$ se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**(b) con picos que se asocian a la fase anatasa del TiO_2, a simple vista no se pueden observar señales asociadas a la fase broquita como en el material puro; sin embargo, esto puede deberse a que los picos tanto de la anatasa como la broquita se ubican en valores de 2θ cercanos entre ellos, lo que puede dar lugar a que se empalmen entre ellos, tampoco se observan picos alusivos al ZnO, debido a las bajas proporciones utilizadas para obtener el Ti-$Zn_{10\%}$.

3.2.2 Espectroscopía de UV-Vis con Reflectancia Difusa

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestran los espectros UV-vis con DRS (a) y los gráficos de Tauc (ai-aiii) utilizadas para analizar las propiedades ópticas de todos los materiales. con un borde de absorción ~400 nm y disminuye rápidamente hacía el espectro del visible para el Zn (Bozkurt et al., 2026); por otra parte, el Ti y el Ti-$Zn_{10\%}$ presentan un comportamiento similar entre ellos, con un borde de absorbancia ~325 nm con una caídaen la región del visible patrón que se alinea con el comportamiento óptico típico de TiO_2 (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**(a)). La banda prohibida directa permitida de todos los materiales se calculó utilizando el método de Tauc obteniendo valores de 3.22, 3.14 y 3.28 eV para el Ti, Zn y Ti-$Zn_{10\%}$ respectivamente como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**(ai-aiii)

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

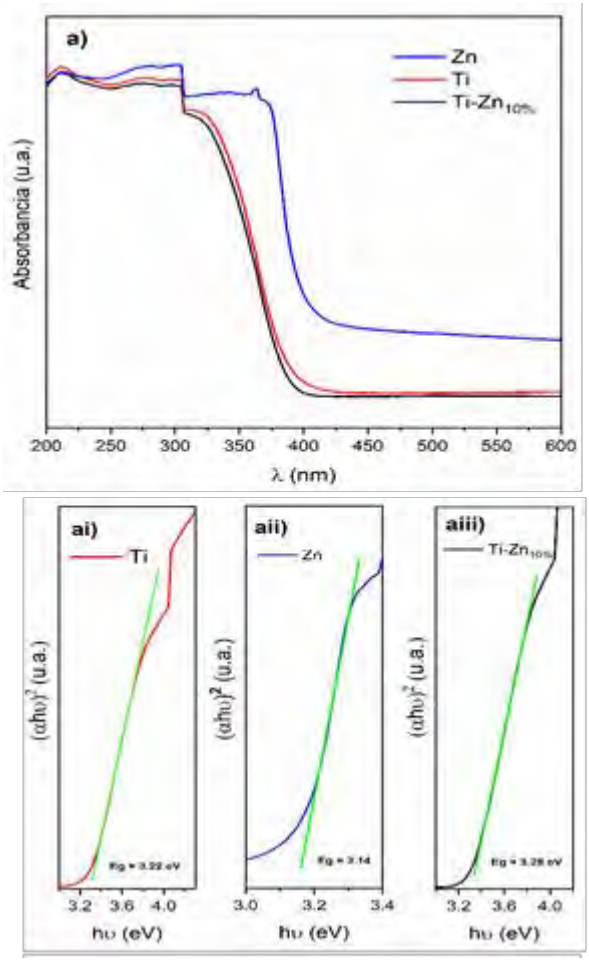


Figura 3. Espectros Uv-Vis con DRS de a) Ti, Zn, Ti-$Zn_{10\%}$ y valores de Eg de ai) Ti, aii) Zn y aiii) Ti-Zn10% calculados por el método de Tauc

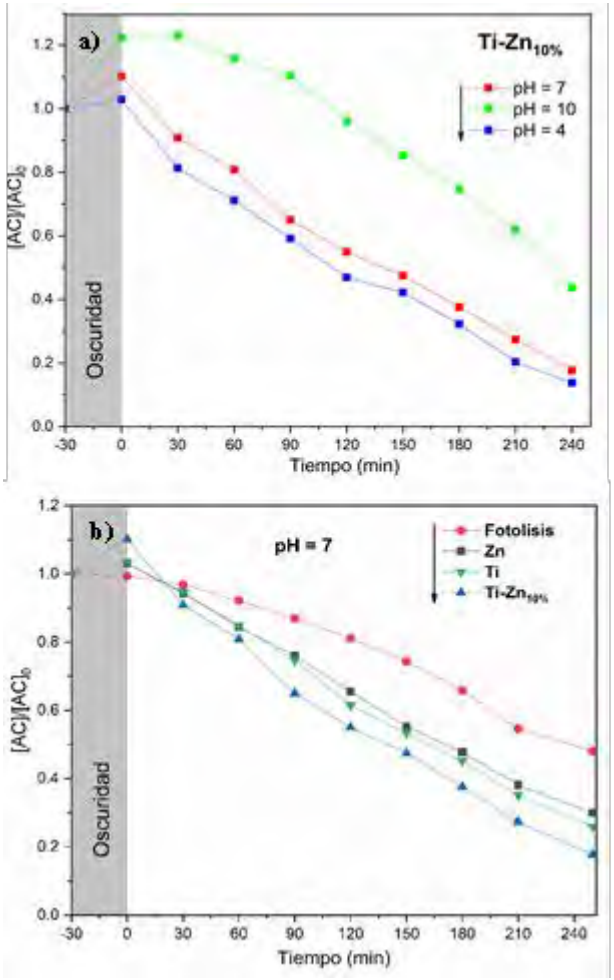


Figura 4. Gráfico de concentración en función del tiempo de a) fotólisis, Zn, Ti, Ti-$Zn_{10\%}$ a pH = 7, b) Ti-$Zn_{10\%}$ a pH = 7, 10, 4.

3.3. Evaluación fotocatalítica

Los resultados de la evaluación fotocatalítica se presentan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, con un gráfico de concentración en función del tiempo, donde se observa una degradación de 51.34 % durante la fotolisis; por otra parte, el Ti y Zn tuvieron un porcentaje de degradación del ~74 y ~70 % respectivamente, fácilmente

superada por la combinación de Ti-$Zn_{10\%}$ degradando un 82% el AC (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**(a)).

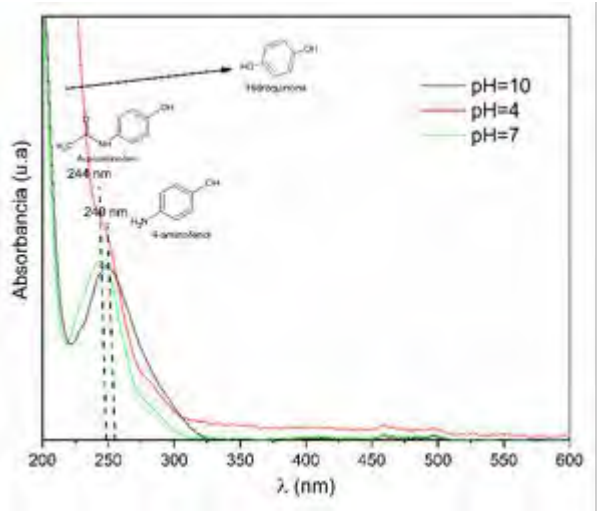


Figura 5. Espectros de SI de la reacción de fotodegradación del acetaminofén y el efecto de la variación del pH (10, 4 y 7).

El material de Ti-$Zn_{10\%}$ a diferentes pH de 4 y 10 (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (b)), mostraron una degradación de ~86 y ~56 % respectivamente; tal como se observa en la Tabla 1, esto puede estar relacionado con la modificación del pH del medio a básico se lleva a cabo la hidrolisis del AC provocando que pierda un grupo acetilo (-$COCH_3$) formando p-aminofenol (~249 nm) (Ver Figura 2), especie que absorbe en una longitud de onda similar al AC; esto se puede corroborar observando un desplazamiento en la banda de absorción hacia la derecha en el espectro de la solución inicial (SI) (Montalvo-Herrera et al., 2022), de acuerdo a la cinética obtenida se observa que a pH básico la constante de velocidad (k) disminuye, lo que puede relacionarse con la formación de intermediarios durante la reacción de fotodegradación (Feng et al., 2013). Por otra parte, a pH a 4, se observó un cambio en el espectro de la SI, con una disminución en la banda de absorción en 244 nm y un ensanchamiento en una λ de ~200-240 nm, lo que sugiere la formación de intermediarios como el benceno o hidroquinonas, acelerando de manera significativa la oxidación del AC tal como se puede ver en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (Moctezuma et al., 2012).

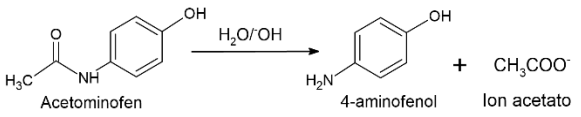


Figura 2. Reacción de hidrolisis del acetaminofén a p-nitrofenol.

Tabla 1. Resultados de la evaluación fotocatalítica de acetaminofén a pH = 4, 7 y 10

Material	pH	$-r_i$ ($x10^{-3}$) ($mg/g_{cat}.min$)	X (%)	$\tau_{1/2}$ (h)	k ($x10^{-3}$) (h^{-1})
Fotolisis	7	1.38	51.34	4.291	2.68
Ti	7	3.17	74.067	2.309	4.98
Zn	7	3.04	70.081	2.550	4.51
Ti-$Zn_{10\%}$	7	4.85	82.285	1.831	6.28
Ti-$Zn_{10\%}$	10	1.43	56.311	1.597	7.2
Ti-$Zn_{10\%}$	4	4.71	86.230	3.616	3.18

En la Figura 7 se muestran los espectros de UV-Vis de las reacciones adicionando EDTA y $K_2Cr_2O_7$, donde se puede observar un comportamiento distinto al de las reacciones modelo; ya que si bien hay similitudes en la formación de p-aminofenol en las reacciones a pH = 10, en la reacción con EDTA se puede apreciar una banda en ~315 nm, que se asocia a la presencia de p-nitrofenol (Figura 7(a)) (Moctezuma et al., 2012) en cambio para la reacción con dicromato a este mismo pH existe la presencia del $(CrO_4)^{2-}$ que se observa en λ cercana a 375 nm, a pH = 7 en ambas reacciones hay presencia de AC, con intermediarios de p-nitrofenol (Figura 7(c)),

p-aminofenol y el $(CrO_4)^{2-}$ que es el ion predominante en medios alcalinos a partir de pH de 6.4, en la Figura 7 (c-f) se observa un comportamiento similar a las reacciones realizadas solo con Ti-$Zn_{10\%}$ a pH de 4 mostrando una banda 244 nm que concuerda con el AC, sin embargo esta es solapada con presencia de la hidroquina (λ de 200-240 nm), también se observa una señal en ~350 nm que corresponde al $(HCrO_4)^-$ que se forma en medio ácido (pH 2-5.6) (Sanchez-Hachair &

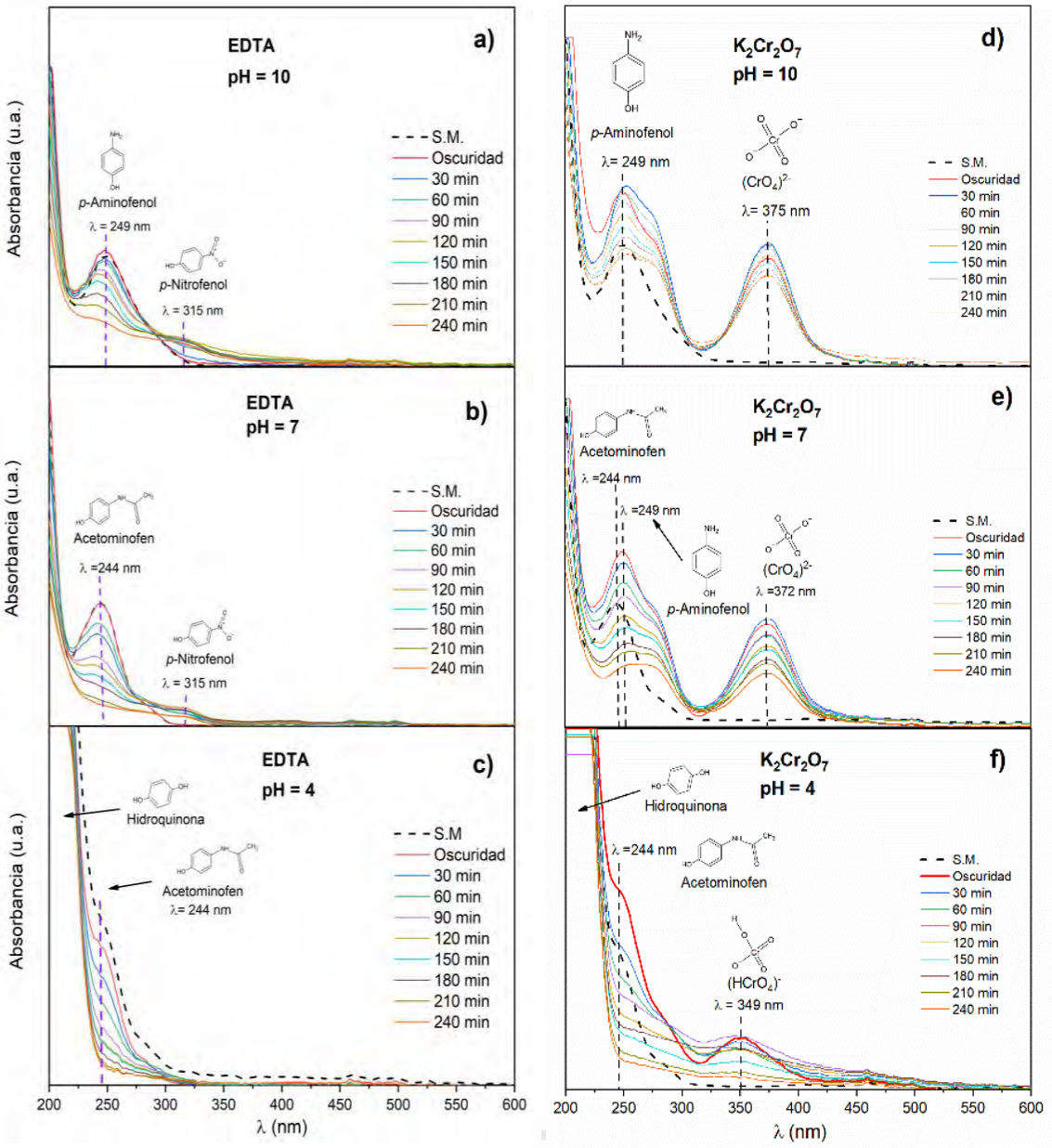


Figura 3. Espectros de UV-Vis de la degradación de AC con EDTA a pH = 10 (a), pH = 7 (b), pH = 4 (c) y con $K_2Cr_2O_7$ a pH = 10 (a), pH=7 (b) y pH = 4 (f)

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

Hofmann, 2018). En la Figura 4, se graficaron los porcentajes de degradación del Ti-$Zn_{10\%}$ en presencia de EDTA y Dicromato de potasio, mostrando un comportamiento similar al de las reacciones sin scavenger, siendo la reacción a pH 4 la que tiene una presencia de AC menos evidente, si bien la formación de intermediarios en las reacciones fotocatalíticas es inevitable, estas pueden dar lugar una degradación mucho más rápida o lenta dependiendo de los intermediarios presentes y cambios de pH del medio. Con base a lo discutido anteriormente se observa que el cambio de pH no solo afecta al

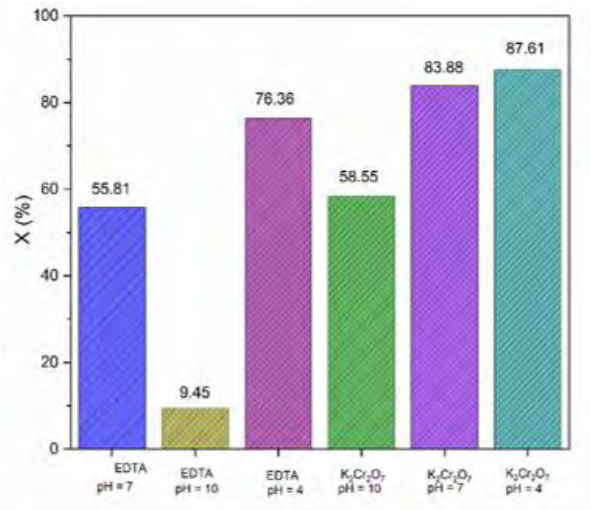


Figura 4. Porcentaje de degradación del AC en presencia del EDTA y $K_2Cr_2O_7$ a pH de 4, 7 y 10.

contaminante, sino que también a los scavernger dejando ver que a pH diferentes a 7 no suelen ser confiables; sin embargo, si analizamos el % X a pH neutro se observa una inhibición con EDTA que corresponde a h^+ esto debido a que se ha comprobado que en reacciones de oxidación no solo participan •OH, sino que también participan otras especies que se producen durante el proceso de fotocatálisis (Rutajoga et al., 2025).

4. Conclusión

El fotocatalizador de Ti-Zn10% demostró una capacidad superior para la fotodegradación de paracetamol en comparación de sus análogos puros. El cambio de pH al inicio de la degradación genero un espectro diferente en comparación al obtenido a pH neutro que de acuerdo a la bibliografía se asocia a la formación de subproductos (Quinonas o benceno) al estar en contacto con especies OH para el caso de las reacciones a pH = 4 y p-Nitrofenol para las reacciones a pH = 10; si bien se observa una disminución en 244 nm es necesario realizar otras pruebas como cromatografía de líquidos (HPLC) para obtener información precisa de las especies químicas que se pueden generar al modificar el pH del medio; se observó un efecto parecido en las reacciones con scavenger; sin embargo, también se pudo determinar la participación de e^- y no solo de los •OH que se reportan usualmente en la degradación de contaminantes. El uso de scavengers es

recomendable en reacciones a pH neutro y reactivos que reporten una buena estabilidad química en medios acuosos para evitar la interacción con la molécula de estudio.

Referencias bibliográficas

Bavumiragira, J. P., Ge, J., & Yin, H. (2022). Fate and transport of pharmaceuticals in water systems: A processes review. *Science of The Total Environment*, *823*, 153635. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153635

Bozkurt, R. N., Kaba, İ., Kahraman, Y. S., & Altınkeser, T. (2026). Sustainable Synthesis of ZnO Nanoparticles From Melon (Cucumis melo L.) By-Products: RSM Optimization, Structural Characterization, Antioxidant Activity, and Photocatalytic Performance. *Chemistry and Biodiversity*, *23*(4). https://doi.org/10.1002/cbdv.71224

Cihlar, J., Navarro, L. K. T., Cihlar, J., Kasparek, V., Michalicka, J., Castkova, K., Lazar, I., Kastyl, J., Celko, L., Vesely, M., & Dzik, P. (2023). Influence of substituted acetic acids on "bridge" synthesis of highly photocatalytic active heterophase TiO2 in hydrogen production. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *105*(2), 471–488. https://doi.org/10.1007/s10971-022-06011-8

Feng, X., Zhang, Q., Cong, P., & Zhu, Z. (2013). Determination of the paracetamol degradation process with online UV spectroscopic and multivariate curve resolution-alternating least squares methods: Comparative validation by HPLC. *Analytical Methods*, *5*(19), 5286–5293. https://doi.org/10.1039/c3ay40747k

Klein, J., Kampermann, L., Mockenhaupt, B., Behrens, M., Strunk, J., & Bacher, G. (2023). Limitations of the Tauc Plot Method. *Advanced Functional Materials*, *33*(47). https://doi.org/10.1002/adfm.202304523

Lee, W. J., Goh, P. S., Lau, W. J., & Ismail, A. F. (2020). Removal of Pharmaceutical Contaminants from Aqueous Medium: A State-of-the-Art Review Based on Paracetamol. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *45*(9), 7109–7135. https://doi.org/10.1007/s13369-020-04446-1

Manzoli, M., Freyria, F. S., Blangetti, N., & Bonelli, B. (2022). Brookite, a sometimes under evaluated TiO2polymorph. In *RSC Advances* (Vol. 12, Number 6, pp. 3322–3334). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/d1ra09057g

Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C. A., Luna, R. A., & Montalvo, C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, *243*, 130–138. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010

Mohamed, R., & Anuar, M. S. A. (2022). Structural and Electrochemical Behaviors of ZnO Structure: Effect of Different Zinc Precursor Molarity. *Condensed Matter*, *7*(4). https://doi.org/10.3390/condmat7040071

Montalvo-Herrera, T., Vallejo-Márquez, J. C., Hernández-Uresti, D. B., & Sánchez-Martínez, D. (2022). Enhanced visible light photoactivity of polymeric g-C3N4 by twice exfoliation in the degradation of acetaminophen and ibuprofen. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *33*(20), 16210–16218. https://doi.org/10.1007/s10854-022-08515-z

Ochoa Rodríguez, P. A., Vaschetto, E. G., Brunetti, V., Sueldo Occello, V. N., Casuscelli, S. G., Elías, V. R., & Eimer, G. A. (2021). Materiales de dióxido de titanio como fotocatalizadores activos en la remoción de ibuprofeno de matrices acuosas, a partir de tecnologías ambientalmente amigables. *Revista Tecnología y Ciencia*, (41), 91–104. https://doi.org/10.33414/rtyc.41.91-104.2021

Rutajoga, N., Velez, V., & Scaiano, J. C. (2025). Scavenging of photogenerated holes in TiO2-based catalysts uniquely controls pollutant degradation and hydrogen formation under UVA or visible irradiation. *Catalysis Science and Technology*, *15*(19), 5886–5892. https://doi.org/10.1039/d5cy00720h

Sanchez-Hachair, A., & Hofmann, A. (2018). Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV–visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry. *Comptes Rendus Chimie*, *21*(9), 890–896. https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.05.002

Vieira, Y., Spode, J. E., Dotto, G. L., Georgin, J., Franco, D. S. P., dos Reis, G. S., & Lima, E. C. (2024). Paracetamol environmental remediation and ecotoxicology: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *22*(5), 2343–2373. https://doi.org/10.1007/s10311-024-01751-1

.