

# Materiales para la remoción de contaminantes emergentes presentes en agua

Sayra Orozco<sup>1</sup>, Jaime Espino<sup>1</sup>, Michel Rivero<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Posgrado en Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia – UNAM

[mrivero@materiales.unam.mx](mailto:mrivero@materiales.unam.mx), [sayra.orozco@umich.mx](mailto:sayra.orozco@umich.mx)

## Resumen

La gestión inadecuada del recurso hídrico ha conllevado a la contaminación del agua. Dentro de los contaminantes presentes en el agua se encuentran el grupo de los contaminantes emergentes que representan un riesgo potencial para la salud y los ecosistemas. En este trabajo, primeramente, se definen los contaminantes emergentes, se presentan las fuentes de dichos contaminantes y cómo estamos expuestos a ellos. En la segunda sección se presenta la fotocatalisis heterogénea como un método avanzado de oxidación para la degradación y mineralización de contaminantes emergentes. Posteriormente, se discuten resultados obtenidos para la degradación y mineralización de un fármaco (acetaminofén) empleando óxidos de galio dopados con hierro y cobre. Los resultados obtenidos mostraron que  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  tiene actividad catalítica bajo iluminación UV-A, alcanzando un 80 % de degradación y un 42 % de mineralización. Los materiales  $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  tienen actividad catalítica en la región visible, alcanzando una degradación de un 80 % del AC y mineralizaciones que alcanzan 61.5 y 58 %, respectivamente.

## Palabras clave

Contaminantes emergentes; salud; remediación ambiental; nanocatalizadores, degradación-mineralización.

## Contaminantes emergentes en agua, recurso natural en riesgo

El consumo desmesurado de agua, el desarrollo industrial y la agricultura intensiva han conducido a problemas de escasez, desperdicio y contaminación del recurso hídrico, que aunado con la ausencia de una gestión adecuada del agua residual agravan la situación. Es tal la relevancia de este tema que está incluido entre los Objetivos de Desarrollo Sustentable de la ONU y está interrelacionado con varios de ellos. En México, la descarga de aguas residuales, tratadas y/o sin tratamiento previo, de uso doméstico, industrial y agropecuario en cuerpos de agua (río, lagos y mares) es una actividad constante que pone en grave peligro la salud de la población y la integridad de los ecosistemas. Por esta razón, uno de los objetivos prioritarios del Programa Nacional Hídrico 2020-2024 es “Reducir la contaminación del recurso por descargas de aguas residuales”

[PNH, 2019]. El agua descargada en los cuerpos de agua contiene un gran número de contaminantes y otras sustancias tóxicas. De acuerdo con la RAE, un contaminante “es una sustancia que altera nocivamente la pureza o las condiciones normales de un medio por agentes químicos o físicos”. Entre estos contaminantes se incluyen bacterias (como *Escherichia coli*), algas, metales pesados (como cromo, mercurio, arsénico o plomo), agentes tóxicos (como pesticidas, solventes, plaguicidas), entre otros. Estos contaminantes pueden causar desde enfermedades gastrointestinales hasta enfermedades crónicas, dependiendo del tipo de contaminante, el tipo de contacto con el contaminante (cutáneo, inhalación, vía oral) y la concentración de este. Sin embargo, se han identificado otras sustancias químicas que no se monitorean habitualmente en el medio ambiente, pero que tienen el potencial de entrar en este y causar efectos adversos, conocidos o sospechosos, en la ecología y/o la salud humana. Estas sustancias se conocen como **contaminantes emergentes** (CE) e incluyen tensoactivos (como el jabón), retardadores de flama, productos farmacéuticos (analgésicos, antiinflamatorios, antibióticos, hormonas, entre otros) y de cuidado personal (cosméticos, protectores solares, perfumes), solventes (como el benceno, tolueno, xileno, tetracloroetileno, entre otros), biocidas, plaguicidas, entre muchos otros compuestos [Olatunde y col., 2020; Norman SusDat, 2023]. Muchas de estas sustancias (tanto contaminantes como CE) son persistentes a tratamientos biológicos y químicos del agua, es decir, son recalcitrantes. En cualquier caso, los contaminantes causan el deterioro de la calidad del agua y conllevan graves problemas de salud, cuando esta se consume de forma directa (agua potable) o indirecta (a través

de la cadena trófica). Los CE, presentes en el agua a baja concentración (nano a miligramo por cada litro), son bioacumulables y tienen alto potencial para alterar el metabolismo endocrino del cuerpo humano y de las especies.

Un ejemplo de lo anterior es la presencia de fármacos en mantos acuíferos, ya que los fármacos no son completamente metabolizados por los seres vivos (tanto personas como animales), por lo que una cantidad de sustancia activa se desecha a través de la orina y heces, y entra a las aguas residuales domésticas. Los CE presentan un gran reto para su eliminación debido a su gran diversidad (ya que generalmente se encuentran en mezclas), a sus características no biodegradables y a la dificultad para su identificación y evaluación. Aunado a esto, las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no poseen la tecnología que permita la eliminación completa de los CE, por lo que el agua tratada contiene CE en bajas concentraciones (o compuestos derivados de los contaminantes que son aún más tóxicos) y no cumple con las características adecuadas para su reúso o descarga en mantos acuíferos. Sin embargo, en muchas ocasiones esta agua puede ser empleada para riego agrícola. De esta forma, los CE se bioacumulan en los cultivos y regresan eventualmente a la cadena alimenticia, como se esquematiza en la Figura 1.

La descarga de aguas residuales (conteniendo mezclas de CE) en mantos acuíferos pone en riesgo a los ecosistemas. Un ejemplo de esto es que los CE son fácilmente absorbidos por los peces a través de distintos mecanismos: respiración acuática, transferencia maternal en reservas lipídicas de huevos y por la osmorregulación. La exposición cons-

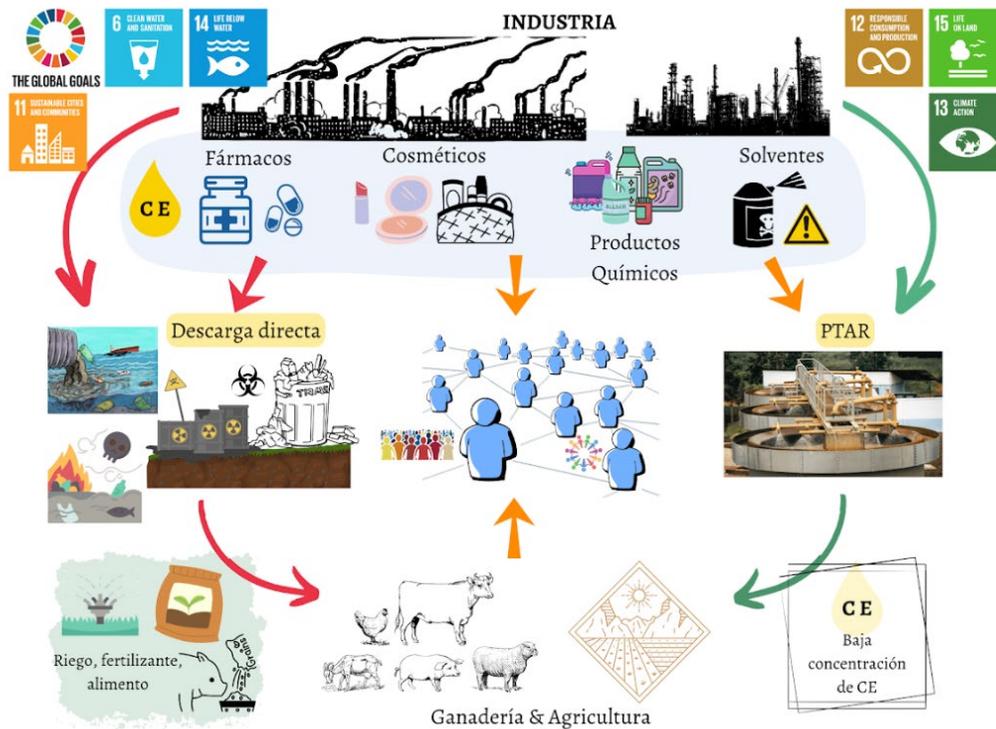


Figura 1. Ciclo de los CE

tante de los CE puede causar alteraciones en la composición de sustancias nutritivas para los embriones (inducción vitelogénica anormal), alteración en la determinación del sexo, decremento en las velocidades de crecimiento, reproducción retardada y alteraciones en el comportamiento de los peces. La penetración y acumulación de CE en ecosistemas acuáticos ocurre a bajas concentraciones de CE (ng/L a mg/L) y pueden tener impactos en los consumidores finales. Los CE son altamente persistentes en los medios acuáticos y tienen el potencial de causar desórdenes metabólicos y reproductivos para los humanos, generando impactos importantes en la salud.

En México se han identificado 174 distintos CE en aguas residuales, superficiales y subterráneas por estudios desarrollados en el periodo de 2007-2021 [Vázquez-Tapia y col., 2022]. Dentro de los compuestos identifica-

dos destacan fármacos, hormonas, plastificantes, productos para el cuidado personal, edulcorantes, drogas y pesticidas. En aguas residuales se han identificado ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, acetaminofén, gemfibrozil, carbamazepina, triclosán, atenolol y 4-nitrofenol. De estos fármacos, el acetaminofén y naproxeno son empleados para el dolor y de venta libre, y se encontraron las concentraciones de 67.2 µg/L y 18.6 µg/L, respectivamente.

### Tecnologías para la eliminación de EC

Existen diferentes tecnologías para la remoción o degradación de CE presentes en el agua. Estas tecnologías incluyen la nano y microfiltración, osmosis, adsorción y los procesos avanzados de oxidación [Orozco-Bandala, 2022]. Sin embargo, son tecnologías costosas y su incorporación en plantas de tratamiento resulta poco rentable para los

prestadores de servicios en las condiciones actuales. Es entonces necesario el desarrollo de tecnologías emergentes para la eliminación de CE, incrementando la calidad del agua tratada para que esta pueda ser reusada optimizando su uso, sin poner en peligro la salud humana y de los ecosistemas. Dentro de las tecnologías emergentes se incluyen los procesos avanzados de oxidación, PAOs.

Los PAOs son aquellos que involucran la formación de radicales hidroxilos ( $\text{HO}\cdot$ ), que son especies altamente oxidantes y que pueden generarse por diferentes medios, como ozono ( $\text{O}_3$ ), ozono/radiación UV ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ), fotólisis de agua ( $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$ ) y del peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), agentes químicos y medios catalíticos. Dentro de los PAOs se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que se basa en la activación mediante iluminación (o foto-activación) de un material semiconductor (en nuestro caso utilizamos como catalizador  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). Al absorber una cantidad de energía mayor o igual a su banda de energía prohibida ( $E_{\text{bp}}$ ), en el catalizador se promueve un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia. El par electrón-hueco participa en reacciones de óxido-reducción para formar radicales hidroxilos, que son capaces de oxidar los CE hasta la mineralización, es decir, hasta la formación de dióxido de carbono, agua y algún ácido mineral, como se muestra en la Figura 2(a). Actualmente existe un gran esfuerzo de la comunidad científica internacional por desarrollar nanofotocatalizadores que puedan ser activados mediante la radiación solar, es decir, reducir la banda de energía prohibida de los materiales sintetizados (por ejemplo, mediante la incorporación de otros elementos o dopado,

ver Figura 2(b)). Esto podría conllevar a la reducción de costos, ya que no se requerirán de fuentes de iluminación artificial (lámparas). A continuación, se muestran materiales de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dopados con hierro y cobre (relación atómica Ga:M de 95:5) para la degradación fotocatalítica del fármaco acetaminofén.

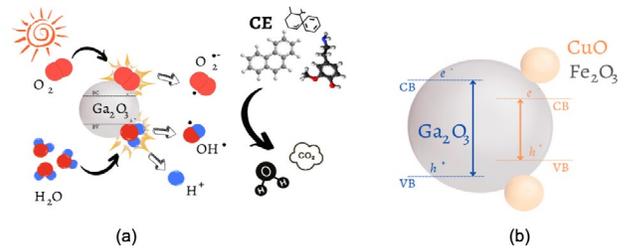


Figura 2. (a) Proceso de fotocatalisis heterogénea con el semiconductor  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y (b)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dopado con iones de Cu y Fe

## Materiales a base de galio para mejoramiento ambiental

Existen una gran variedad de materiales con propiedades fotocatalíticas que se han empleado para la degradación de CE. Un ejemplo de materiales fotocatalíticos son los óxidos de galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), que poseen propiedades fotocatalíticas y han sido probados satisfactoriamente para la degradación de contaminantes [Orozco y col. 2022, Orozco y col. 2023]. En la Figuras 3(a), 3(b) y 3(c) se muestra una micrografía de los óxidos de galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), óxidos de galio dopados con Cu ( $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) y óxidos de galio dopados con Fe ( $\text{Fe}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), respectivamente. Los óxidos de galio sin dopar y con dopaje fueron sintetizados a partir de metal líquido de galio

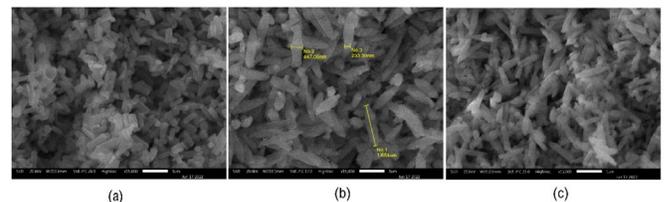


Figura 3. Morfología de los materiales para remediación ambiental (a)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  y (c)  $\text{Fe}/\text{Ga}_2\text{O}_3$

recuperado de aplicaciones en el área de magnetohidrodinámica y microfluídica que se investigan en el IIM Unidad Morelia. La síntesis se realizó mediante un transductor ultrasónico. Los oxi-hidróxidos de galio obtenidos se secaron y se sometieron a un tratamiento térmico a 950 °C por 3 horas para obtener la fase cristalina  $\beta$ , que corresponde a su fase más estable. Los  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan una forma de nanobarras (con dimensiones aproximadas de 160×600 nm), como se puede ver en la Figura 3(a). Los óxidos de galio dopados con Cu y Fe (Cu/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) conservan la morfología de nanobarras con punta alargada y de mayor tamaño (aproximadamente 450×1650 nm), ver Figura 3(b) y 3(c).

Los materiales fotocatalíticos de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron aplicados en la degradación de un CE, el acetaminofén (AC), a una concentración de 12 mg L<sup>-1</sup>. El proceso de degradación fotocatalítica con el material Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se llevó a cabo con una fuente de iluminación que simula la emisión del espectro de la radiación solar (320-700 nm, ver recuadro en la Figura 4(a)) de baja potencia (13 W) y bajo condiciones óptimas [Orozco y col. 2023]. Los resultados de

degradación fotocatalítica se muestran en la Figura 4(a). Como se puede observar la degradación fue de aproximadamente un 80 %, con un 42 % de mineralización. Esto demuestra la eficacia del proceso de fotocatalisis heterogénea, ya que no solo se degrada el CE, sino que se transforma en productos inocuos al ambiente, como son CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. De igual manera, los materiales Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron aplicados también para la degradación del AC, pero en este caso bajo iluminación visible (400-700 nm, ver recuadro en la Figura 4(b)). Los resultados demuestran que los óxidos de galio, con una  $E_{bp}$ =4.56 eV, no tienen actividad fotocatalítica en la región visible del espectro, ya que la degradación de AC fue del 2 %. Por el contrario, los materiales de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados con Cu y Fe ( $E_{bp}$ =3.75 y 3.68 eV, respectivamente) tienen actividad catalítica, logrando la degradación de un 80 % del AC y mineralizaciones que alcanzan 61.5 y 58 %, respectivamente.

## Comentarios finales

La presencia de los CE en aguas tratadas y/o sin tratamiento previo constituyen un riesgo para la salud de la población y de

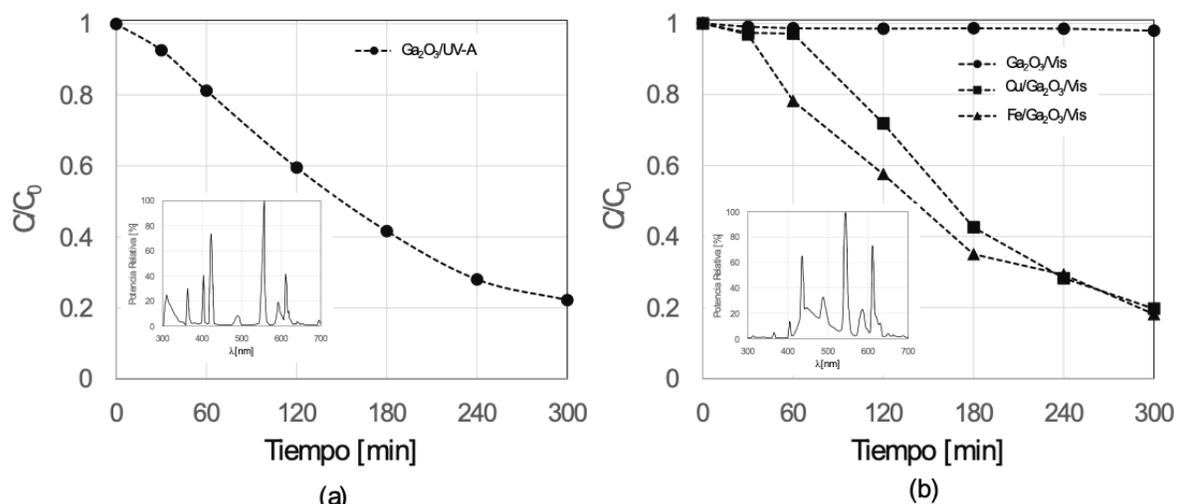


Figura 4. Degradación fotocatalítica del CE de acetaminofén bajo condiciones de iluminación (a) UV-A y (b) visible

los ecosistemas, ya que, si bien se tienen indicios de los efectos que estos implican para la salud, aún es incierto su potencial toxicidad. Por lo tanto, es importante la investigación de procesos para su eliminación y que además estos procesos resulten viables desde el punto de vista técnico, económico y ambiental, para que sea posible su integración en PTAR. La fotocatalisis heterogénea es un proceso ya aplicado a nivel industrial y que ha demostrado alta eficacia, no solo para degradar, sino para la transformación de moléculas altamente complejas y recalcitrantes a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [Solwater]. Es importante mencionar que el desarrollo de materiales es crucial para que el proceso de fotocatalisis se lleve a cabo con energía solar y que resulte viable en términos económicos y ambientales. Finalmente, los óxidos de galio dopados con metales como Cu y Fe permitirán el uso eficaz de la radiación solar, ya que se pueden activar con luz visible y mostraron un porcentaje superior de mineralización que los materiales sin dopar.

## Referencias

PNH. 2019, Programa Nacional Hídrico 2020-2024. Disponible: <https://www.gob.mx/conagua/articulos/consulta-para-el-del-programa-nacional-hidrico-2019-2024-190499>

Olatunde, O.C., Kuvarega, A.T., Onwudiwe, D.C. 2020 Photo enhanced degradation of contaminants of emerging concern in waste water, *Emerging Contaminants* 6, 283-302. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.07.006>

Norman-SusDat. 2023. Network of reference laboratories, research centers and related organizations for monitoring of emerging environmental substances. Disponible: <https://www.norman-network.com/nds/susdat/>

Orozco, S., Bandala, E. 2022. "Remediación Ambiental" en "Temas selectos en ciencia de materiales y nanotecnología". Capítulo 3. ISBN: 978-607-30-6216-9. <https://www.iim.unam.mx/temasselectos/>

Vázquez-Tapia, Ivón, Salazar Martínez, Tania, Acosta-Castro, Mariana, Meléndez-Castolo, Andrea, Mahlkecht, Jürguen, Cervantes-Avilés, Pabel, Capparelli, Mariana, Mora, Abraham. 2022 Occurrence of emerging organic contaminants and endocrine disruptors in different water compartments

in Mexico- A Review. *Chemosphere*, 308:136285 V and Visible Light. *Frontiers Environmental Science* 10:884758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136285>

Orozco, S., Rivero, M., Montiel, E., Espino Valencia J., 2022. Gallium Oxides Photocatalysts Doped with Fe Ions for Discoloration of Rhodamine Under UV and Visible Light. *Frontiers Environmental Science* 10:884758. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.884758>

Orozco, S., Espino Valencia J. Rivero, M., 2023. Effect of copper salt on the synthesis of copper-doped gallium metal liquid based photocatalyst (Cu/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and its application in acetaminophen photodegradation. *Catalysis Communications* 183:106779. <https://doi.org/10.1016/j.cattcom.2023.106779>

Tratamiento Solar de Agua (Solwater) Plataforma Solar de Almería. Disponible en: [https://www.psa.es/es/instalaciones/tratamiento\\_de\\_agua/solwater.php](https://www.psa.es/es/instalaciones/tratamiento_de_agua/solwater.php)