

1) INTRODUCCION

El término "contaminantes emergentes" se refiere a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos, y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico y efectos adversos sobre la salud.¹

El destino de muchos de los productos farmacéuticos aún se desconoce debido a la falta de técnicas de medición química que detectan contaminantes en bajas concentraciones en el medio ambiente. La presencia de trazas de fármacos y otros compuestos xenobióticos en aguas potables y superficiales es un importante problema de salud pública, ya que se sabe poco sobre el posible efecto crónico en la salud humana asociado con la ingestión a largo plazo de estas sustancias.²⁻⁴

Los recursos hídricos son limitados en los países en desarrollo y hay una gran necesidad de reciclar el agua y reutilizarla en la agricultura e industria. La energía solar es abundante en la mayoría de los países en desarrollo. La fotocatalisis ha recibido un interés creciente en los últimos años. Este proceso puede ser económico y tecnológicamente viable para el tratamiento de aguas residuales.

El TiO₂ es el compuesto más usado en fotocatalisis, en particular en aplicaciones fotocatalíticas ambientales (desintoxicar agua de una serie de contaminantes orgánicos).⁵⁻⁶

El TiO₂ es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante y barato, y puede ser excitado con luz UV de $\lambda < 387$ nm, la cual puede ser aportada por la luz solar. Se ha usado ampliamente para la degradación de colorantes⁷⁻¹⁵ y también medicamentos.¹⁶

El diclofenac es un compuesto que se utiliza como analgésico y antiinflamatorio. Se estima que el consumo global de diclofenac es de 940 toneladas por año. El diclofenac ingresa al entorno acuático por vertido directo o excreción humana o animal. Dado que la remoción en las plantas de tratamiento de aguas es incompleta, muchas veces se detecta diclofenac en aguas naturales.

Se ha demostrado que el diclofenac daña peces de agua dulce en bajas concentraciones.¹⁷⁻¹⁸

El uso de diclofenac para animales de granja es controvertido debido a su toxicidad cuando es ingerido por aves carroñeras que comen animales muertos. Se ha reportado que el uso de diclofenac en animales ha causado una disminución de la población de buitres en la India y Pakistán.¹⁹ La toxicidad puede deberse a que causa insuficiencia renal²⁰ o bien inhibe la excreción de ácido urico.²¹

2) OBJETIVOS

Identificar los productos formados por fotodegradación de diclofenac con luz solar en presencia de dióxido de titanio

Referencias

- Gil, M. J.; Soto, A. M.; Usma, J. I.; Gutierrez, O. D. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 2012, 7, 2, 52-73
- Fatta-Kassinos, D.; Meric, S.; Nokolau, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, 399, 251-275.
- Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Ferro-García, M. A.; Prados-Joya, G.; Ocampo-Pérez, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93 (2013) 1268-1287
- Araujo, L.; Troconis, M. E.; Espina, M. B.; Prieto, A. Persistence of ibuprofen, ketoprofen, diclofenac and clofibrac acid in natural waters. *J. Environ. Human.*, 2014, 1, 32-38.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995, 95, 69-96
- Mills, A.; Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1997, 108, 1-35
- Karkmaz, M.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen. *Applied Catal. B: Environ.* 2004, 51, 183-194
- Nagaveni, K.; Sivalingam, G.; Hegde, M. S.; Madras, G. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catal. B: Environ.* 2004, 48, 2, 83-93
- Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2004, 162, 2-3, 317-322.
- Jiang, Ch.; Guo, Y.; Hu, Ch.; Wang, Ch.; Li, D. Photocatalytic degradation of dye naphthol blue black in the presence of zirconia-supported Ti-substituted Keggin-type polyoxometalates. *Mat. Res. Bull.* 2004, 39, 2, 251-261
- Hu, M.; Xu, Y. Photocatalytic degradation of textile dye X3B by heteropolyoxometalate acids. *Chemosphere*, 2004, 54, 3, 431-434
- Venkata Subba Rao, K.; Rachel, A.; Subrahmanyam, M.; Boule, P. Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. *Applied Catal. B: Environ.* 2003, 46, 1, 77-85
- Saqib, M.; Muneer, M. Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions. *Desalination*, 2003, 155, 3, 255-263.
- Guillard, Ch.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Herrmann, J. M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2003, 158, 1, 27-36.
- Sakhivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, p.65-82, Vol. 77, 1, 2003.
- Georgaki, I.; Vasilaki, E.; Katsarakis, N. A study on the degradation of carbamazepine and ibuprofen by TiO₂ & ZnO photocatalysis upon UV/visible-light irradiation. *Am. J. Anal. Chem.*, 2014, 5, 518-534.
- Triebkorn, R.; Casper, H.; Heyd, A.; Eikemper, R.; Köhler, H. R.; Schwaiger, J. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicol.* 2004, 68, 2, 151-166.
- Triebkorn, R.; Casper, H.; Scheil, V.; Schwaiger, J. Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, 387, 4, 1405-1416.
- Oaks, J. L.; Gilbert, M.; Virani, M. Z.; Watson, R. T.; Meteyer, C. U.; Rideout B. A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 2004, 427, 6975, 630-33.
- Swan, G. E.; Cuthbert, R.; Quevedo, M.; Green, R. E.; Pain, D. J.; Bartels, P. Toxicity of diclofenac to Gyps vultures. *Biology Lett.* 2006, 2, 2, 279-282
- Naidoo, V.; Swan, G. E. Diclofenac toxicity in Gyps vulture is associated with decreased uric acid excretion and not renal portal vasoconstriction. *Compar. Biochem. Physiol. Toxicol. Pharmacol.* 2009, 149, 3, 269-274

Agradecimientos

Facultad de Química, PEDECIBA Química
 Horacio Pezaroglo por la realización de los espectros de RMN
 Mariela Risso, Gonzalo Carrau y Alejandro Peixoto por la realización de los espectros de masas.

3) RESULTADOS Y DISCUSION

3a) Fotodegradación de diclofenac

Se efectuó la exposición de soluciones de diclofenac sódico a la luz solar en presencia de dióxido de titanio (en suspensión o depositado sobre vidrio) utilizando diferentes condiciones (concentración y tiempo de exposición). En ambos casos, las mezclas de reacción se exponen a la luz solar por periodos de 8 horas (de 9 a 17 h) en días soleados y despejados del mes de enero de 2017.

Experimento con TiO₂ en suspensión (Figura 1, Tabla 1)

1) Se agrega TiO₂ a una solución de diclofenac sódico y la suspensión se agita (concentración final de TiO₂ en la suspensión: 0.5%) y se expone a la luz solar.

2) La reacción se monitorea por TLC. Luego de cada periodo se toman alícuotas de la suspensión y se determina el porcentaje de diclofenac remanente por análisis de ¹H-RMN.

De acuerdo a lo que indica la Tabla 1, la concentración óptima de diclofenac sódico a utilizar inicialmente es 10⁻³ M pues el contenido de diclofenac se reduce a 47%.

3) La mezcla de reacción correspondiente a 4 exposiciones y 1.10⁻³ M de diclofenac fue separada cromatográficamente y los productos caracterizados por ¹H-RMN y EM. En estas condiciones queda un cierto porcentaje de diclofenac sin reaccionar, **1** y se forma una mezcla de carbazoles y aminas aromáticas. El producto de degradación principal resultó ser ácido 2-(8-cloro-9H-carbazol-1-il)acético, **2**.

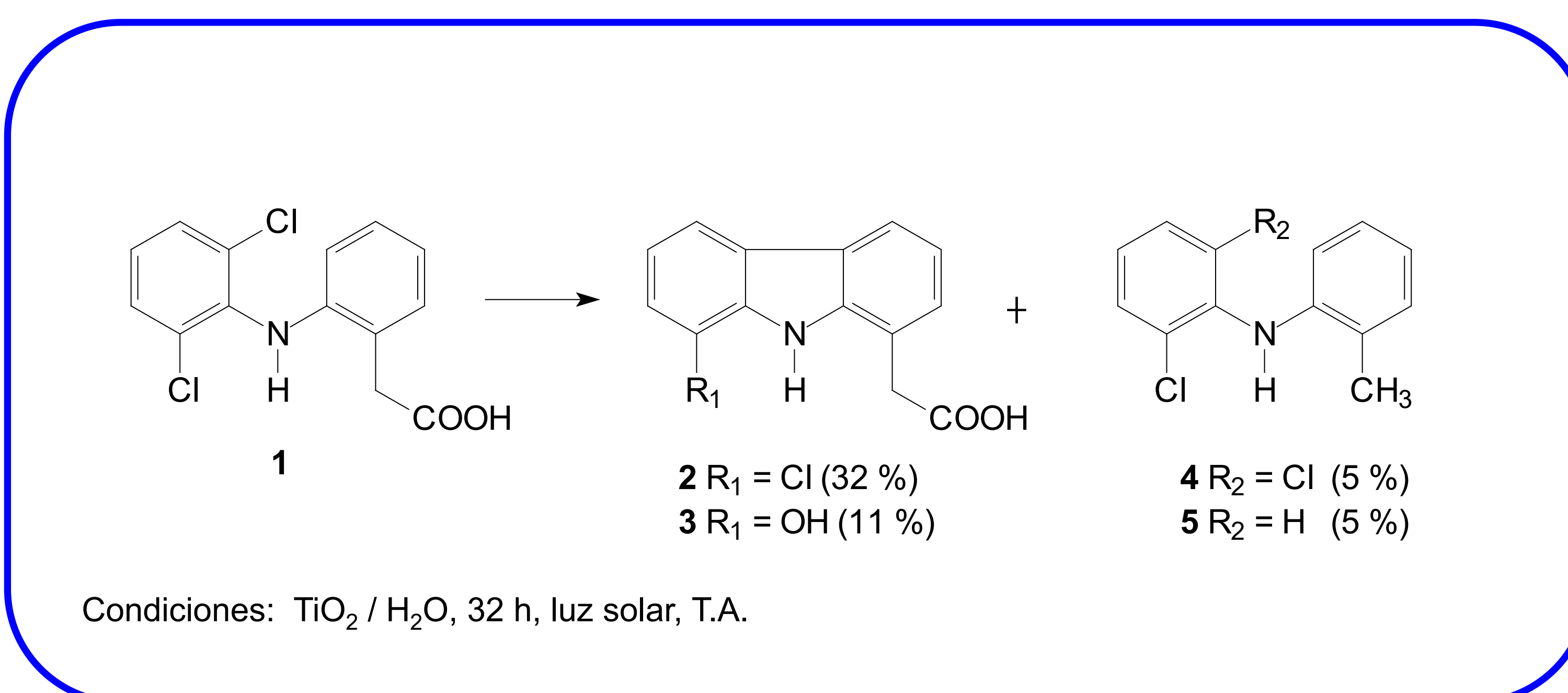


Figura 1 Fotodegradación de diclofenac en una suspensión de TiO₂

numero de exposiciones	concentración final de diclofenac en la suspensión (M) ^{a,b}		
	1.10 ⁻³	1.10 ⁻²	1.10 ⁻¹
1	78	83	90
2	66	77	87
3	56	74	85
4	47	70	85

^a Concentración final de TiO₂ en la suspensión : 0.5%
^b El porcentaje remanente de diclofenac se determina por análisis de ¹H-RMN en las mezclas de reacción

Tabla 1. Fotodegradación de diclofenac en una suspensión de TiO₂

Experimento realizado con matriz de TiO₂/gel de sílice

- Se prepara una matriz de dióxido de titanio/gel de sílice por el método sol-gel.
- Se coloca sobre placas de vidrio y sobre estas se agrega una solución 10⁻³ M de diclofenac sódico
- La reacción se monitorea por TLC. cromatografía en capa fina. Luego de 4 periodos de exposición existe un 69 % de diclofenac remanente (determinado por ¹H-RMN).

3b) Fotodegradación del carbazol 2

A continuación, una solución del compuesto **2** (en forma de sal sódica) en agua adicionada de peróxido de hidrógeno, fue sometida a las mismas condiciones indicadas anteriormente. En este caso ocurre una ruptura de un anillo aromático del carbazol formando un derivado del ácido 4-(2'-indolil)-3-butenoico.

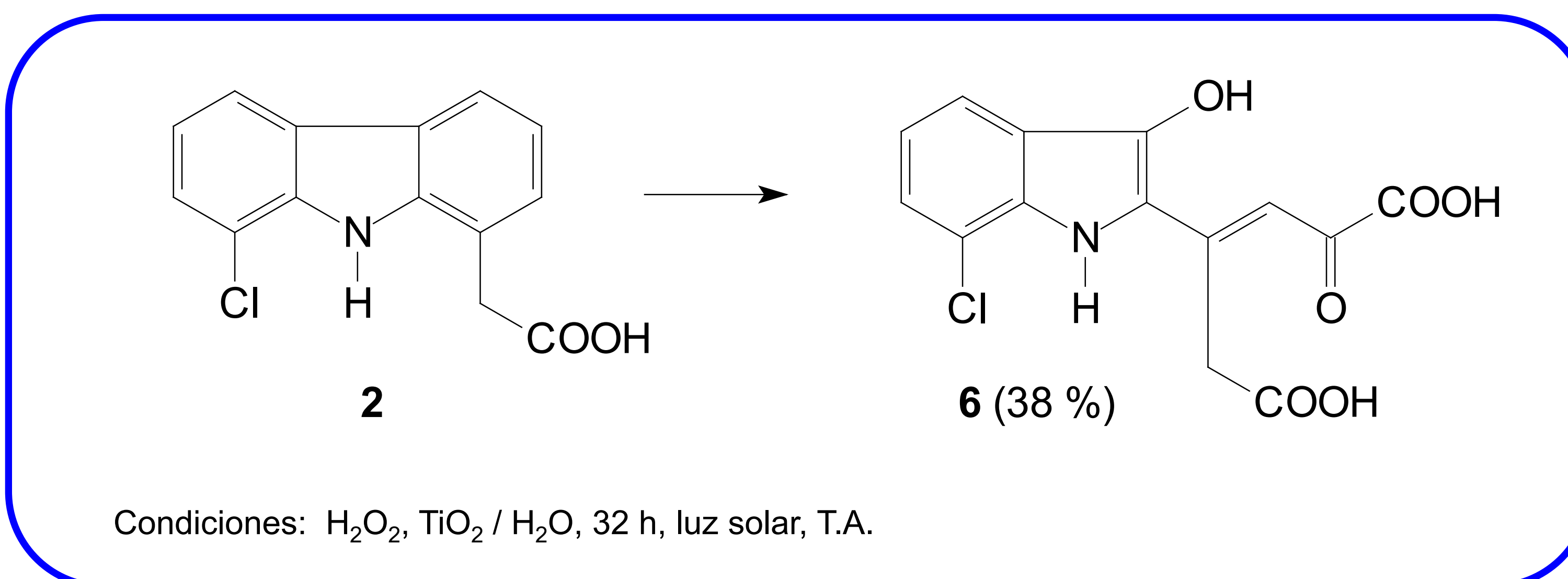


Figura 2. Fotodegradación del carbazol 2

4) CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Los resultados muestran que se puede utilizar luz solar para realizar la degradación de diclofenac en presencia de TiO₂. En el caso de utilizar una suspensión 0.5% TiO₂ y una concentración de 10⁻³ M de diclofenac, la concentración inicial se redujo a la mitad. En el caso de una matriz TiO₂/sílice, los resultados fueron más pobres. Se estudiarán variantes a los efectos de mejorar estos resultados con el objeto de lograr la mineralización total del compuesto.