

Síntesis de materiales compuestos TiO₂-TPA/BioChar vía ultrasonido y Sol-gel para la degradación de ibuprofeno y diclofenaco

Alvear-Daza John J.¹, Sanabria Janeth², Gutiérrez-Zapata Héctor M.², Rengifo-Herrera Julián A.¹, Pizzio Luis R¹.

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina. john.alvear@conicet.gov.ar.

2 Laboratorio de Microbiología y Biotecnología Ambiental, Escuela de Ingeniería Ambiental y de los Recursos Naturales, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle-Sede Meléndez, A.A. 25360, Santiago de Cali, Colombia

Palabras Claves: TiO₂-TPA, Biochar, Fotodegradación, Diclofenaco, Ibuprofeno.

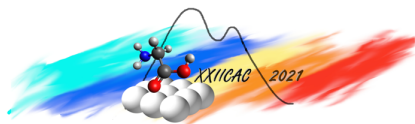
Resumen

En este trabajo, se usó material residual de biomasa (cáscaras de semillas de girasol -CSG) para obtener carbón activado (BC) mediante activación química y térmica, el cual se utilizó como soporte de nanopartículas de TiO₂ modificadas con 30% de ácido tungstosfórico (TPA) para obtener materiales compuestos con potencial de adsorción y fotodescomposición de productos farmacéuticos y productos de cuidado personal (PPCp) bajo irradiación visible. Se utilizaron dos procedimientos: ultrasonido y sol-gel para preparar este material compuesto, a diferentes relaciones (1:2, 1:1, 1:0.8, 1:0.7, 1:0.6 1:0.5) TiO₂-TPA:BC. La caracterización fisicoquímica del material compuesto obtenido incluye: isothermas de adsorción-desorción de N₂, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), difracción de rayos X y espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (UV-vis DRS). La actividad fotocatalítica fue evaluada en la degradación de diclofenaco (DIC) e ibuprofeno (IBU) bajo irradiación visible ($\lambda > 450$ nm).

La caracterización reveló que los materiales con una relación 1:2 (TiO₂/TPA-BC) exhibieron la mayor superficie específica (BET) (entre 300-550 m² g⁻¹), comprobándose a través de las diferentes técnicas de caracterización la absorción de luz visible tanto por parte del carbón activado como de las nanopartículas TiO₂/TPA que conforman el material compuesto. Por su parte, estos materiales con relación 1:2 evidenciaron también la mayor actividad fotocatalítica en la degradación de ibuprofeno y diclofenaco utilizando radiación con longitudes de onda mayores a 450 nm. Mediante ATR-FTIR, se constató que el DIC e IBU adsorbidos en el material fueron fotocatalíticamente degradados.

Abstract

In this work, sunflower seed shells (SSS) were chemically and thermally treated in order to obtain activated carbon (BC). Then, this material was used as support of visible light active TiO₂ nanoparticles modified with tungstophosphoric acid (30% wt.) (TiO₂-TPA) at different biochar:TiO₂-TPA nanoparticles ratios by using two methodologies: ultrasound and sol-gel synthesis obtaining composite materials TiO₂/TPA-BC. Composite materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-vis spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy coupled with energy dispersed spectroscopy (SEM-EDS) and BET specific surface area. Characterization revealed that visible light absorbing TiO₂/TPA nanoparticles were successfully incorporated into biochars and those materials at BC:TiO₂-TPA ratios 1:2 exhibited the highest specific surface area. On the other hand, these same composite materials showed the best photocatalytic activity towards the degradation of diclofenac (DIC) and ibuprofen (IBU) under visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm). Using ATR-FTIR was found that DIC and IBU adsorbed onto the material were photocatalytically degraded.



Introducción

Fármacos analgésicos y antiinflamatorios como el diclofenaco (DIC), Ibuprofeno (IBU) o el acetaminofén (ACE), se encuentran entre los productos farmacéuticos más comunes distribuidos comercialmente. Al ser de venta libre, se detectan con frecuencia en efluentes de agua residual a niveles de concentración por encima de los límites de ecotoxicidad (desde ng L^{-1} hasta mg L^{-1}) [1]. Los fármacos DIC e IBU presentan un importante riesgo evaluado en criterios de persistencia y bioacumulación. Además, los sistemas convencionales depuradores de agua residual son insuficientes para la eliminación o degradación de este tipo de productos farmacéuticos.

La adsorción por carbón activado (BC) se ha implementado como una excelente alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Recientemente, el desarrollo de materiales adsorbentes de origen lignocelulósico como los biocarbones se han evaluado para la remoción de compuestos farmacéuticos en agua, con la principal desventaja que los biocarbones saturados deben regenerarse antes de su reutilización, incrementando los costos de tratamiento [2, 3]. Una alternativa ampliamente reportada para el tratamiento de aguas, son los procesos de oxidación avanzada POAs. La fotocatalisis heterogénea puede considerarse una opción interesante debido a la efectividad para eliminar microcontaminantes en agua. Entre un amplio grupo de semiconductores, el TiO_2 es usado principalmente por su excelente desempeño como fotocatalizador, bajo costo, posibilidad de activación por luz solar, baja toxicidad y estabilidad a largo plazo del material [4].

El presente trabajo tiene como novedad el uso de materiales compuestos TiO_2 /biocarbones, al combinar el área de superficie específica de los carbones activados de origen lignocelulósico, con un fotocatalizador heterogéneo con capacidad de absorción de luz visible como el TiO_2 modificado con ácido tungstosfórico como estrategia para promover la absorción de luz en el rango del espectro visible. De esta manera se promueve un efecto combinado entre el soporte del fotocatalizador (el biocarbon) concentrando el contaminante e intermediarios de degradación alrededor del complejo TiO_2 /TPA, mientras este último genera formas reactivas de oxígeno (FROs) altamente oxidantes como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) capaces de degradar tanto los contaminantes como sus intermediarios de oxidación.

Experimental

Síntesis material compuesto TiO_2 /TPA-BC

Se mezcló tetraisopropóxido de titanio (26.7 g) con etanol absoluto (186.6 g) y se agitó durante 10 min bajo N_2 a temperatura ambiente para obtener una solución homogénea; luego se vertieron lentamente 0.33 mL de solución acuosa de HCl (0.28 M) para catalizar la reacción sol-gel dejando reposar durante 1h, posteriormente se añadieron 120 g de solución de urea-alcohol-agua (relación en peso 1:5:1) y solución de etanol de 3.1 g de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. (TPA) a la solución hidrolizada con agitación durante 1 hora. Después, fueron adicionados diferentes relaciones peso a peso del biocarbon de CSG (1:2, 1:1, 1:0.8, 1:0.7, 1:0.6, 1:0.5). Los geles se secaron a temperatura ambiente en un vaso de precipitados, los sólidos se lavaron con agua destilada durante tres períodos de 24 h. Finalmente, los sólidos se trataron térmicamente a 500 °C durante 2 h. La muestra se denominará TiO_2 /TPA-BC-(S 1, 2, 3, 4, 5 y 6).

El material compuesto sintetizado por el método ultrasonido (denominado TiO_2 /TPA-BC-(U1, 2, 3, 4, 5 y 6)) se preparó con TiO_2 /TPA preformado [5], disuelto en 40 mL de una solución de etanol y agregando el biocarbon a diferentes relaciones peso a peso. Esta suspensión se agitó durante 4 h y se dejó hasta sequedad del disolvente. Finalmente, el sólido se calcinó a 500 °C durante 2 h en atmósfera de nitrógeno.

Los materiales resultantes se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas tales como: determinación de superficie específica S_{BET} , microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), espectroscopía de infrarrojo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y difracción de rayos X (DRX).

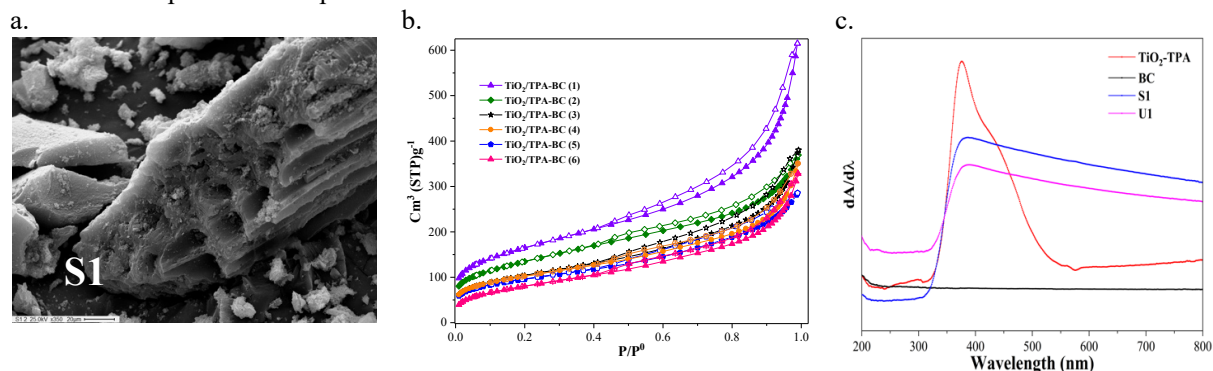
Degradación Fotocatalítica

Inicialmente, se realizaron experimentos fotocatalíticos usando una solución de DIC como compuesto farmacéutico objetivo. Se agregó una concentración de 1 g L^{-1} de $\text{TiO}_2/\text{TPA-BC-(S)}$ y $\text{TiO}_2/\text{TPA-BC-(U)}$ a diferentes relaciones de peso a peso (p/p), en 50 mL de solución de DIC (50 mg L^{-1}) con pH inicial de 6.5 en una botella Pyrex y se mantuvieron en oscuridad bajo agitación constante durante 30 min. Después, las suspensiones se iluminaron durante 5 h utilizando una lámpara de Xe-Arc de 300 W (Newport, EE.UU.) como fuente de luz. Este sistema fue equipado con filtro que permite el paso de longitudes de onda mayores a 450 nm ($\lambda > 450 \text{ nm}$). Se extrajeron muestras a diferentes tiempos de irradiación y se evaluó el contenido de DIC usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35. En una segunda etapa experimental los materiales compuestos con máximo porcentaje de degradación de DIC fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de IBU y DIC usando un simulador solar siguiendo el avance de la reacción por HPLC (LC20AT-Shimadzu). Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

Resultados y discusión

Material compuesto $\text{TiO}_2/\text{TPA-BC}$

La morfología de los materiales compuestos fue estudiada utilizando microscopía SEM-EDAX, la figura (1a y 1d) muestran los materiales $\text{TiO}_2/\text{TPA-BC (S)}$ y $\text{TiO}_2/\text{TPA-BC (U)}$, respectivamente. Se observó una distribución homogénea de las nanopartículas de TiO_2/TPA en el material de soporte, con la principal diferencia que, en los sintetizados por ultrasonido, los agregados de TiO_2/TPA ocupan completamente la estructura porosa del biocarbon. El análisis de adsorción-desorción de N_2 mostró principalmente propiedades texturales de tipo mesoporoso para las diferentes relaciones $\text{TiO}_2/\text{TPA:BC}$, similares a la del biochar utilizado como soporte, con un claro comportamiento en la disminución del área de superficie específica ($S_{\text{BET-BC}}: 1530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{BET-TiO}_2/\text{TPA-BC (S1)}}: 587 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $S_{\text{BET-TiO}_2/\text{TPA-BC (S6)}}: 208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{BET-TiO}_2/\text{TPA-BC (U1)}}: 521 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $S_{\text{BET-TiO}_2/\text{TPA-BC (U6)}}: 201 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), asociado a la incorporación por impregnación de las nanopartículas del fotocatalizador sobre el soporte. La figura 1(c), muestra la posición del pico máximo en la derivada de los espectros DRS-vis vs longitud de onda, se observa claramente que las muestras tienen una fuerte reflectancia electrónica en la región UV-vis, las nanopartículas de TiO_2/TPA presentan un pico característico de absorción alrededor de los 400 nm debido al TiO_2 y la presencia de un hombro a 450 nm asociado a la formación de un complejo TPA/TiO_2 que permite la absorción de luz visible en estos materiales tal como se ha descrito en trabajos previos [5]. A diferencia del biocarbon, los materiales compuestos muestran una considerable absorción a partir de los 400 nm, lo que se atribuye a la incorporación de las nanopartículas de TiO_2/TPA en la estructura del $\text{TiO}_2/\text{TPA-BC}$. Los difractogramas del material compuesto $\text{TiO}_2/\text{TPA-BC}$ preparados por el método sol-gel revelan la presencia de picos de difracción característicos de la forma cristalina anatasa del TiO_2 confirmando también la exitosa incorporación de las nanopartículas en el biocarbon. se observa además en los materiales preparados por el método ultrasonido la presencia del patrón característico de la forma cristalina anatasa.



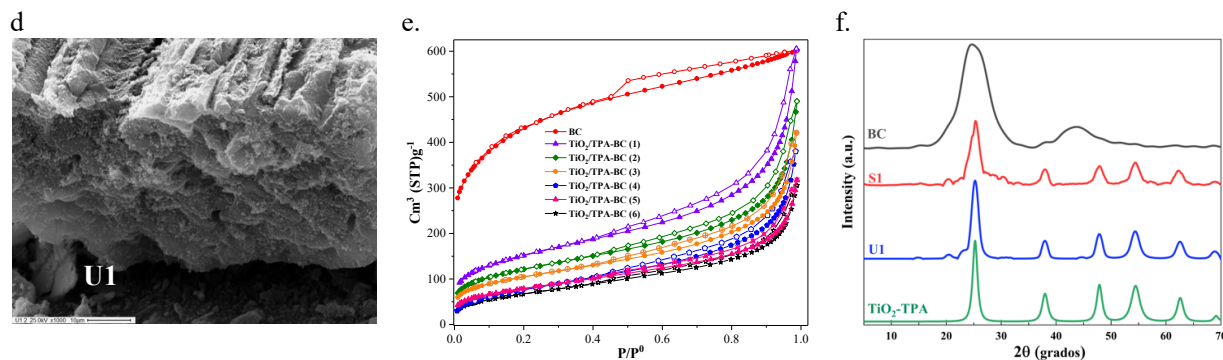
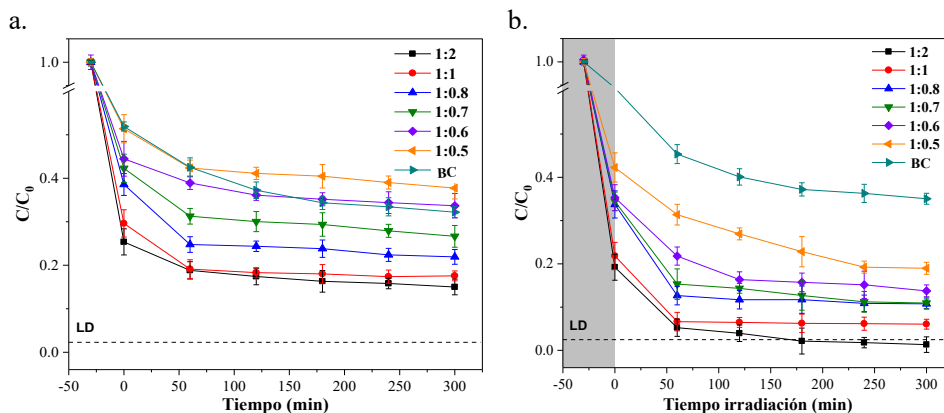


Figura 1. Caracterización multitécnica de materiales compuestos: a-b.) micrografías SEM en material $\text{TiO}_2/\text{TPA-BC-(S)}$ en la relación 1:2 y adsorción-desorción de N_2 en materiales sol-gel, c.) análisis de la derivada de los espectros de reflectancia difusa (DRS), d-e.) micrografías SEM en material $\text{TiO}_2/\text{TPA-BC-(U)}$ en la relación 1:2 y adsorción-desorción de N_2 en materiales Ultrasonido, f.) Difracción de rayos-X (DRX).

Tratamientos de degradación fotocatalítica bajo irradiación visible.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales preparados en este trabajo se llevaron a cabo siguiendo la fotodegradación del fármaco DIC como reacción test, para las diferentes relaciones de $\text{TiO}_2/\text{TPA:BC}$ obtenidas mediante los dos métodos de síntesis mencionados. Las figuras 2b y 2a muestran respectivamente la fotodegradación del DIC y los ensayos de adsorción del fármaco en oscuridad, para los materiales sintetizados por el método sol-gel, en tanto que en las figuras 2d y 2c se presentan los resultados para los materiales sintetizados mediante ultrasonido. Los ensayos en oscuridad muestran para ambos grupos de materiales, la presencia de aproximadamente un 20% de la concentración inicial del fármaco en solución (DIC_0) después de 5 horas de adsorción, además se observa que la capacidad de adsorción de DIC en BC usando una dosis equivalente a la fracción de biocarbon presente en la relación 1:2 es insuficiente para alcanzar una remoción completa del fármaco. Los tratamientos bajo irradiación de luz visible ($\lambda > 450 \text{ nm}$), se iniciaron después de 30 min de agitación en oscuridad como tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Luego de 180 min de irradiación se alcanzaron los niveles mínimos de detección de DIC para la relación 1:2 del material compuesto $\text{TiO}_2/\text{TPA:BC}$ obtenido por ambos métodos de síntesis. Además, para todos los materiales compuestos, la concentración alcanzada luego de 5 h de irradiación fue menor a la obtenida en los ensayos de adsorción en oscuridad.



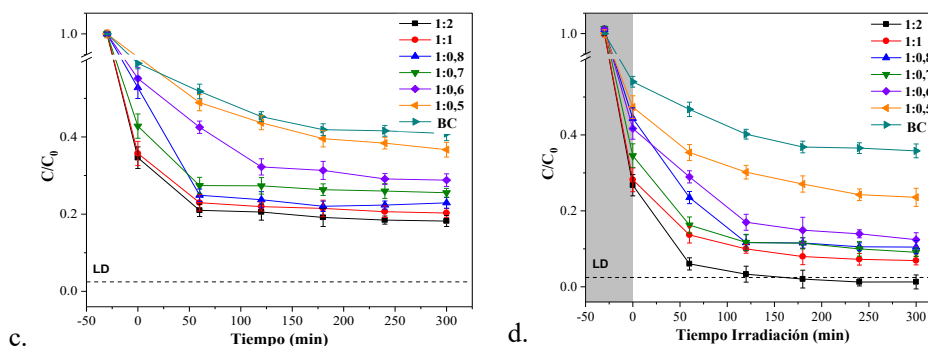


Figura 2. Variación de la concentración de DIC en función del tiempo por adsorción y fotodegradación para los materiales TiO₂/TPA:BC sintetizados por el método sol-gel (a y b) y por ultrasonido (c y d).

Tratamientos de degradación Fotocatalítica bajo luz solar simulada

Dado el mejor desempeño fotocatalítico de los materiales TiO₂/TPA-BC-(S y U) con relación 1:2, los mismos se eligieron para estudiar la eliminación de DIC e IBU utilizando un simulador solar. Las figuras 3b y 3a muestran los resultados en la eliminación de DIC, para los tratamientos realizados bajo irradiación y en oscuridad en un simulador solar, respectivamente. En la figura 3d, se presentan los resultados para la eliminación fotocatalítica de IBU y en la figura 3c, se presentan los tratamientos de adsorción de IBU en oscuridad.

Los tratamientos en oscuridad muestran que la capacidad de adsorción de los materiales no es suficiente en 5 horas para remover la concentración inicial de los fármacos en solución ya que se observa un remanente de la concentración inicial de entre un 20 y 25 % para DIC e IBU respectivamente. Se observa en los tratamientos con irradiación (sin el agregado de material alguno), después de 5 horas de tratamiento, una degradación del 20 al 18 % de DIC e IBU respectivamente, debido a la fotólisis en los fármacos evaluados. Esto se debe a la presencia de luz ultravioleta en el espectro de la luz emitida por el simulador solar. En las figuras 3a y 3c, se muestra que el material compuesto sintetizado por el método sol-gel alcanza la degradación completa después de 120 y 240 min de tratamiento bajo irradiación solar simulada de DIC e IBU respectivamente.

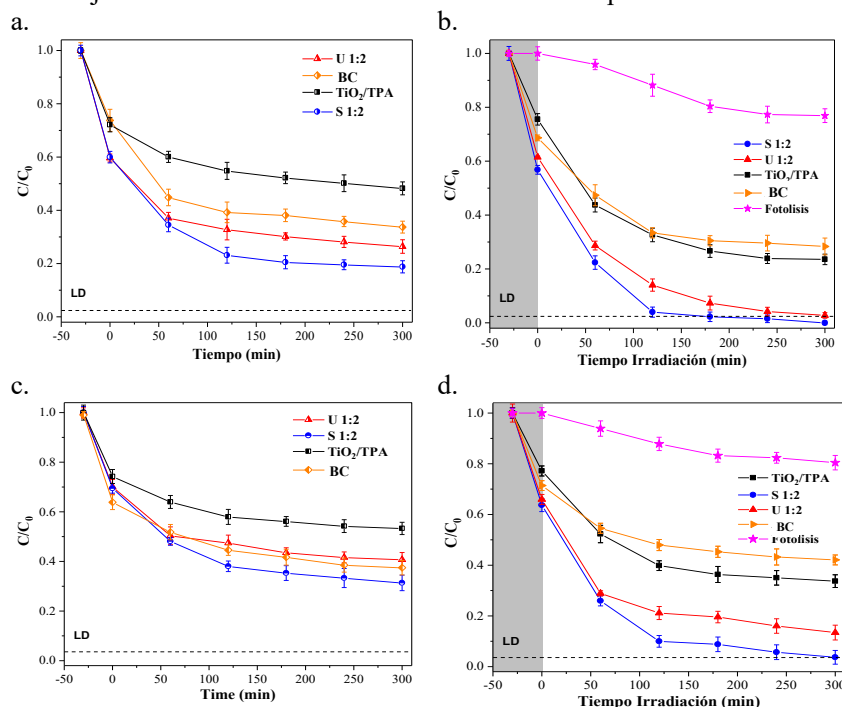


Figura 3. Evaluación de la degradación fotocatalítica de DIC e IBU usando un simulador solar: a-b. DIC, c-d. IBU.

La generación de productos de degradación fotocatalítica de DIC e IBU bajo luz solar simulada se observan en las gráficas de cromatografía en tiempos de retención menores a la señal del fármaco objetivo, indicando una mayor hidrofiliicidad y una modificación química de los fármacos a través del ataque de formas reactivas de oxígeno fotoinducidas como el radical $\cdot\text{OH}$. Análisis complementarios realizados por ATR-FTIR revelaron que señales asociadas a los fármacos adsorbidos en la superficie del material compuesto no se detectaron después de 5 horas de irradiación. Como perspectiva se espera realizar una identificación precisa de subproductos de degradación mediante análisis HPLC-MS.

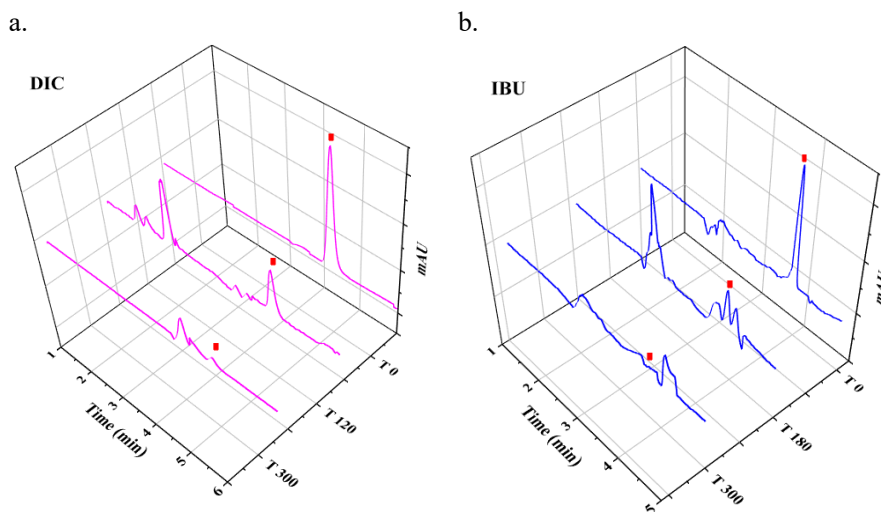


Figura 4. Cromatogramas seguimiento degradación bajo irradiación solar simulada: a. DIC, b. IBU

Conclusiones

El método sol-gel fue efectivo para la síntesis de materiales compuestos de nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{TPA}:\text{BC}$ biocarbones a relaciones 1:2 con alta capacidad fotocatalítica para eliminar productos farmacéuticos en agua. Además, pudo demostrarse que el diclofenaco y el ibuprofeno adsorbidos en el biocarbon fueron fotocatalíticamente degradados.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de CONICET (Proyecto PIP 0449) y la Universidad Nacional de la Plata UNLP (proyectos X-773 y X-879).

Referencias

- [1] M. Peñas-Garzon, C. Belver, J. Bedia, D. Dionysiou; Sep. and Purif. Tec. 275 (2021) 119-169.
- [2] J. Yuan, Y. Wen, D. Dionysiou, V. Sharma, Ma. Xingmao; Chem. Eng. Journal 429 (2022) 132-313.
- [3] A. Chavan, M. H. Fulekar; BioNanoScience. (2018).
- [4] R. P. Cavalcante, D. Martins de Oliveira, L. Melo da Silva, J. Giménez, S. Esplugas, S. Oliveira, R. Dantas, C. Sans, A. M. Junior; J. of Env. Chem. Eng. 9 (2021) 105-109.
- [5] J. A. Rengifo-Herrera, M. Blanco, J. Wist, P. Florian, L. R. Pizzio; Appl. Cat. B: Env. (2016).