

## Actividad fotocatalítica de nanopartículas de (TiO<sub>2</sub>-TPA) y nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) bajo irradiación UV y visible en la degradación de fármacos antiinflamatorios.

John J. Alvear-Daza, Julián A. Rengifo-Herrera, Luis R. Pizzio\*

Laboratorio de Procesos Avanzados de oxidación y Fotocatálisis (LAPh), 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.

[\\*lrpizzio@quimica.unlp.edu.ar](mailto:lrpizzio@quimica.unlp.edu.ar)

Palabras claves: TiO<sub>2</sub>-TPA, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, FOTOCATÁLISIS, DICLOFENACO, IBUPROFENO.

### RESUMEN

Se reporta en este trabajo el uso de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-TPA y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en tratamientos fotoasistidos bajo irradiación UV o visible para degradar ibuprofeno (IB) y diclofenaco (DI) en medio acuoso. Las propiedades texturales y fisicoquímicas de los materiales fueron estudiadas utilizando adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, SEM-EDS, DRS, espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Al final del tratamiento, los materiales sólidos fueron lavados para desorber compuestos orgánicos de su superficie y los sobrenadantes fueron posteriormente analizados a través de cromatografías líquida (UHPLC). Los resultados demostraron que al iluminar los materiales con longitudes de onda mayores a 320 nm se obtuvieron porcentajes de degradación de ibuprofeno y diclofenaco de 59% y 34% y 96% y 15% cuando se utilizó, TiO<sub>2</sub>-TPA y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> respectivamente. Sin embargo, iluminando con luz visible ( $\lambda > 450$  nm) los valores obtenidos de ambos contaminantes fueron de 27% y 32%, 10% y 47%, respectivamente. Los experimentos EPR asistidos por secuestradores de radicales hidroxilo (<sup>•</sup>OH) (DMPO y POBM) detectaron estos radicales fotogenerados sobre el TiO<sub>2</sub>-TPA y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bajo iluminación UV y visible ( $\lambda \geq 320$  nm)

### Introducción

Los contaminantes emergentes constituyen una fuente de preocupación debido a que se utilizan y se liberan en grandes cantidades, en tanto que sus propiedades fisicoquímicas contribuyen a su amplia propagación en el medio ambiente (se ha reportado su presencia en aguas superficiales, agua potable y aguas residuales municipales). El grado de remoción de estos contaminantes en aguas residuales mediante plantas de tratamiento convencionales, depende

fuertemente del tipo compuesto analizado [1]. Por ejemplo, la tetraciclina es removida en más de un 90%, en tanto que para el ibuprofeno o el diclofenac el grado de remoción es menor (74 y 32% respectivamente). Esto ha dado impulso a la evaluación de otras opciones tecnológicas para su adecuada remoción [2]. El  $\text{TiO}_2$  modificado con ácido tungstofosfórico (TPA) ha demostrado alta actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes (naranja de metilo y verde de malaquita), fenoles clorados (4-clorofenol) y herbicidas (2,4-D) disueltos en agua [3]. El nitruro de carbono grafítico  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , que también es capaz de aprovechar la luz visible del espectro solar (aproximadamente 43%), se ha postulado como un material de interés por muchas razones: (i) su baja banda prohibida, lo que lo convierte en un material adecuado para aplicaciones con luz visible, (ii) es un compuesto estable y (iii) de fácil síntesis debido a la abundancia de precursores disponibles para la misma (dicianamida, melamina, urea, cianamida, tiourea o tiocianato amónico).

Se evaluó la capacidad de los materiales obtenidos en la degradación de DI e IB disueltos en agua. Estos compuestos farmacéuticos, miembros de la familia de los antiinflamatorios no esteroides (AINE), son ampliamente utilizados por su acción antiinflamatoria, analgésica y antipirética. Los mismos, han sido detectados en ríos y arroyos de nuestro país (Buenos Aires, Córdoba y Santa Fé) como resultado de la descarga de los efluentes acuosos provenientes de plantas de tratamiento municipales, las cuales comúnmente no están diseñadas para su eliminación [4].

## Experimental

*Preparación de nanopartículas de dióxido de titanio modificadas con ácido tungstofosfórico ( $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ ).*

La síntesis se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por Rengifo-Herrera y col., usando isopropóxido de titanio, etanol absoluto, solución de agua-alcohol-urea en proporción 1:5:1 y una cantidad determinada de ácido tungstofosfórico (TPA,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) disuelto en etanol para alcanzar una proporción del 30% (p/p) del heteropoliácido en el material híbrido [5].

*Preparación de nitruro de carbono grafítico  $g\text{-C}_3\text{N}_4$*

El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  se sintetizó mediante descomposición térmica de la urea. Típicamente, 4 g de urea se colocaron en un crisol de cerámica y se sometieron a tratamiento térmico en horno hasta alcanzar  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , con una rampa de  $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  durante 2 horas en atmosfera enriquecida de nitrógeno. Después del tratamiento térmico, se dejó enfriar el horno hasta temperatura ambiente.

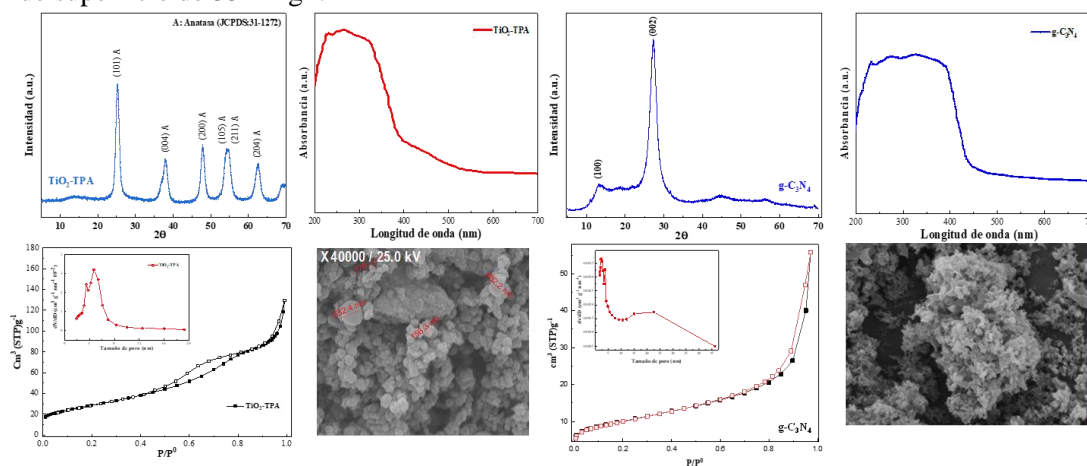
*Degradación Foto-asistida*

Inicialmente, se realizaron experimentos de irradiación usando una solución de DI e IB a una concentración de  $2,0\text{ mg L}^{-1}$ . Se agrego una dosis de  $0,5\text{ g L}^{-1}$  de fotocatalizador a un reactor

cilíndrico de cuarzo y se mantuvieron en oscuridad bajo agitación constante durante 60 min, la solución se ajustó a un pH inicial de 6,5. Después, las suspensiones se iluminaron durante 5 h utilizando una lámpara de Xe de 100 W (Newport, EE.UU.) como fuente de luz. Este sistema fue equipado con diferentes filtros que permiten el paso de longitudes de onda mayores a 320 nm, 450 nm o 550 nm. En los experimentos sin filtro (SF) se permitió el paso de longitudes de onda mayores a 280 nm. La concentración de ambos fármacos fue seguida por UHPLC [6, 7].

## Resultados y discusión

El difractograma del TiO<sub>2</sub>-TPA (Figura 1a) mostró la presencia de picos relacionados a la estructura anatasa del TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1272). Los espectros UV-vis-DRS (Figura 1a) mostraron que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> modificadas con TPA absorben luz visible entre 400 y 500 nm. Por su parte, la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del TiO<sub>2</sub>-TPA (Figura 1a) ( $S_{BET}$ : 101 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) permite clasificarla como de tipo IV y un lazo de histéresis H2 característico de sólidos mesoporosos que consisten en agregados esferoidales con forma no uniforme [8]. Las micrografías SEM (Figura 1a) revelaron agregados de estructuras esféricas en escala nanométrica con un promedio de medida de unos 500 nm. El espectro UV-vis-DRS del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figura 1b) sintetizado a 500°C muestra una fuerte absorción en la región de la luz entre (250–450 nm). El patrón DRX (Figura 1b), muestra 2 picos de difracción en 13,1° y 27,5° los cuales concuerdan con los difractogramas reportados en la literatura para este semiconductor [9]. Las micrografías SEM revelan que este material presenta una morfología de agregados laminares asociadas a multicapas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K del material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permite clasificarla como de tipo IV, con un lazo de histéresis H1, con área específica de superficie de 35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.



**Figura 1.** Caracterización multi técnica DRX, DRS, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y micrografías SEM de los materiales a. TiO<sub>2</sub>-TPA y b. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

La evolución de la concentración de DI e IB en soluciones acuosas irradiadas con luz UV o visible con y sin catalizadores durante 300 min de tratamiento se muestran en la Tabla 1. Alrededor del 10 y 14% de DI e IB se adsorbieron respectivamente sobre el TiO<sub>2</sub>-TPA y del orden del 20 y 14% en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Bajo irradiación, la degradación de ambos fármacos fue

incompleta en ausencia de un fotocatalizador (Tabla 1). Al monitorear la concentración de DI e IB en solución acuosa durante los ensayos en presencia de fotocatalizador y luz a diferentes longitudes de onda, se observó una degradación de DI cercana al 100% cuando no se usó filtro (SF) para ambos materiales TiO<sub>2</sub>-TPA y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figura 2 a y c). Bajo irradiación a longitudes de onda mayores a 320 nm, la degradación fue del 75% mientras que, a longitudes de onda mayores a 455 nm, esta fue de tan solo un 47% en presencia de TiO<sub>2</sub>-TPA (Tabla 1). Mientras el IB presentó valores de degradación cercanas a 80% cuando no se usó filtro (SF) y de 60% bajo irradiación a longitudes de onda mayores a 320 nm (Tabla 1).

**Tabla 1.** Degradación-adsorción de DI e IB mediante diferentes filtros de corte de longitudes de onda sobre los materiales TiO<sub>2</sub>-TPA y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Material	Tiempo tratamiento (min)	Osc	C/C <sub>0</sub> -DI			Osc	C/C <sub>0</sub> -IB		
			$\lambda > 455$ nm	$\lambda > 320$ nm	Sin filtro		$\lambda > 455$ nm	$\lambda > 320$ nm	Sin filtro
TiO <sub>2</sub> -TPA	I <sub>DI</sub> : 300	0.10	0,48	0,68	<LD	0.14	0,55	0,39	0,52
	D <sub>DI</sub> : 180		0,14	0,09	0.11		0,13	0,12	0,11
	D <sub>T</sub> :		0,34	0,59	0,89		0,32	0,27	0,41
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	I <sub>DI</sub> : 300	0.2	0.22	0,96	<LD	0.14	0.15	0,59	0.79
	D <sub>DI</sub> : 180		0,071	0,04	0.02		0,05	0,12	0.09
	D <sub>T</sub> :		0,15	0,96	0,98		0,10	0,47	0,70

\*Irradiación: I<sub>IB</sub> y concentración removida de la solución, concentración recuperada en desorción: D<sub>IB</sub> (tres ciclos de 1 h c/u), degradación total: D<sub>T</sub>= C<sub>0</sub> - C<sub>s</sub> - C<sub>D</sub> (C<sub>0</sub>: concentración inicial, C<sub>s</sub>: concentración en solución, C<sub>D</sub>: concentración en desorción).

## Conclusiones

La actividad fotocatalítica de los materiales TiO<sub>2</sub>-TPA y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dispersos en agua para fotodegradar fármacos antiinflamatorios confirmó la posible aplicabilidad de los semiconductores cuando fueron irradiados usando el filtro de corte de  $\lambda > 320$  nm, y sin el uso de filtro de corte, logrando una degradación de los fármacos entre el 59-98% para el DI y 27-70% para el IB.

El material TiO<sub>2</sub>-TPA presentó una interesante actividad fotocatalítica al irradiarse con luz visible ( $\lambda > 455$  nm) probablemente debida a la actuación del complejo superficial TiO<sub>2</sub>-TPA que se genera durante su síntesis y que precisamente absorbe luz comprendida en esas longitudes de onda. Por su parte, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostró una alta degradación de ambos fármacos al ser iluminado con luz UVA y visible ( $\lambda > 320$  nm).

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de CONICET (Proyecto PIP 1492) y la Universidad Nacional de la Plata UNLP (proyectos X-879).

## Referencias

- [1] T. Deblonde, C.Cossu-Leguille, P. Hartemann, *Int. J. of Hyg. and Environ. Health* 214 (2011) 442– 448.
- [2] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, *Desalination* 239 (2009) 229–246.
- [3] J.A. Rengifo-Herrera, M. Blanco, M. Fidalgo de Cortalezzi, L.R. Pizzio. *Mater. Res. Bull.* 83 (2016) 360–368.
- [4] María Eugenia Valdés, María Amé, María Bistoni, Daniel Wunderlin, *Science of the Total Environment* 472 (2014) 389–396
- [5] Rengifo-Herrera, J. A., Blanco, M., Wist, J., Florian, P., & Pizzio, L. R. *App. Cat.s B: Environmental*, (2016b). 189, 99–109.
- [6] Liu Y, Wang S and Dong W., *Water Research* 151 (2019) 6-19.
- [7] Cheng X, Chen Q, Liu H., *Chemosphere* 144 (2016) 888-894.
- [8] Fuchs, V. M., Soto, E. L., Blanco, M. N., & Pizzio, L. R. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2008), 327(2), 403–411.
- [9] Chang, F., Zhang, J., Xie, Y., Li, C., Wang, J., Luo, J., Deng, B., & Hu, X. *Applied Surface Science*. (2014), 311, 574–581.