

Capítulo 5 Degradación Fotocatalítica de Naproxeno con TiO₂ Evonik-P25 y BaTiO₃

Chapter 5 Photocatalytic Degradation of Naproxen with TiO₂ Evonik-P25 and BaTiO₃

GONZÁLEZ-PEREYRA, Daniela†*, ACOSTA, Ilse, ZERMEÑO, Brenda, MOCTEZUMA, Edgar y OLVERA, José

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Manuel Nava # 6, 78290 San Luis Potosí, S.L.P., México

ID 1^{er} Autor: *Daniela, González-Pereyra* / **ORC ID:** 0000-0002-7098-2359, **CVU CONACYT ID:** 929577

ID 1^{er} Coautor: *Ilse, Acosta* / **ORC ID:** 0000-0002-4891-2899, **CVU CONACYT ID:** 822934

ID 2^{do} Coautor: *Brenda, Zermeño* / **ORC ID:** 0000-0003-0958-6450, **CVU CONACYT ID:** 169262

ID 3^{er} Coautor: *Edgar, Moctezuma* / **ORC ID:** 0000-0002-6350-3786, **CVU CONACYT ID:** 13492

DOI: 10.35429/H.2022.9.64.79

D. González, I. Acosta, B. Zermeño y E. Moctezuma

* a302313@alumnos.uaslp.mx

S. Figueroa & J. Sierra (VV. AA.). Ingeniería y Materiales Aplicados al Medio Ambiente. Handbooks-TI - ©ECORFAN-Mexico, 2022.

Resumen

Los medicamentos han sido clasificados como contaminantes emergentes y su presencia en aguas naturales y residuales se ha visto incrementada en los últimos 20 años, además los sistemas de tratamiento convencionales no resultan eficientes en su depuración ocasionando un fuerte problema ambiental. En este sentido, se ha reportado que la fotocatalisis heterogénea presenta altas eficiencias en la degradación de contaminantes orgánicos en agua, por lo cual en este trabajo se estudió la degradación fotocatalítica del Naproxeno (NPX), medicamento antiinflamatorio no esteroideo, en un rango de concentración de 10 a 100 ppm utilizando como catalizador TiO_2 Evonik-P25, radiación UV y oxígeno. Las muestras de la reacción fotocatalítica se analizaron por espectrofotometría de UV-visible y Carbón Orgánico Total (COT), y en conjunto con un proceso de extracción, se analizaron los posibles intermediarios por FTIR. El perfil de degradación, obtenido de los espectros de UV-vis, muestra la degradación del NPX en la solución después de 2h de reacción, indicando la formación de compuestos que no absorben en el rango del UV-vis. Los datos de COT confirman la mineralización del NPX, los porcentajes fueron superiores al 73% en todo el rango de concentraciones evaluadas. El análisis por FTIR indica que la posible ruta de degradación del NPX sea por la generación de grupos polihidroxilados que resultan de la apertura de los anillos aromáticos produciendo compuestos más sencillos de cadena corta. La fotodegradación de Naproxeno también fue estudiada empleando BaTiO_3 , el cual se sintetizó exitosamente por una reacción en estado sólido. El catalizador se caracterizó mediante análisis DRX, Reflectancia Difusa y SEM. El BaTiO_3 presentó actividad fotocatalítica bajo luz UV a bajas concentraciones de NPX, el compuesto perdió la aromaticidad después de 7h de reacción, sin embargo, se observó una mineralización más baja en comparación con el TiO_2 .

Naproxeno, Degradación fotocatalítica, TiO_2 , BaTiO_3 .

Abstract

Pharmaceuticals have been classified as emerging contaminants and their presence in natural water and wastewater has increased in the last 20 years, in addition, conventional water treatment systems are not efficient in their purification causing a strong environmental problem. In this sense, it has been reported that heterogeneous photocatalysis has high efficiencies in the degradation of organic pollutants in water, so in this work, the photocatalytic degradation of Naproxen (NPX), Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug (NSAID), in a concentration range from 10 to 100 ppm using TiO_2 as catalyst Evonik-P25, UV radiation and oxygen was studied. The samples of the photocatalytic reaction were analyzed by UV-Visible spectrophotometry and Total Organic Carbon (TOC), and in conjunction with an extraction process, the possible intermediates were analyzed by FTIR. The degradation profile, obtained from the UV-vis spectra, shows the degradation of NPX in the solution after 2h of reaction, indicating the generation of compounds that do not absorb in the UV-vis range. TOC results indicate that more than 73% of the reactant is mineralized in less than 6h of reaction. FTIR analysis indicates that the possible degradation route of NPX is due to the generation of polyhydroxylated groups that result from the opening of the aromatic rings producing simpler short-chain compounds. The photodegradation of Naproxen was also studied using BaTiO_3 , which was successfully synthesized by reaction solid state reaction. This catalyst was characterized by XRD analysis, Diffuse Reflectance, and SEM. BaTiO_3 showed photocatalytic activity under UV light for the degradation of low concentration solutions of NPX. This organic compound lost aromaticity after 7h of reaction, however, lower mineralization was observed compared to TiO_2 .

Naproxen, Photocatalytic Degradation, TiO_2 , BaTiO_3

1. Introducción

Diversos estudios han revelado la presencia de cientos de contaminantes en pequeñas concentraciones en aguas naturales y residuales en rangos desde los ng/L hasta los 100 $\mu\text{g/L}$, estos compuestos son denominados contaminantes emergentes (CE) (Lei, *et al.*, 2015) (Ahmed, *et al.*, 2017) (López-Correa, Cañón-Donínguez, Agudelo-Valencia, & Garcés-Polo, 2022) (Moirfil Medina, 2022) y actualmente en México los límites máximos permisibles de descarga en efluentes no se encuentran regulados. Los CE incluyen contaminantes orgánicos tales como compuestos farmacéuticos, hormonas (sintéticas y naturales), productos de cuidado personal, disruptores endócrinos, surfactantes, plaguicidas, compuestos perfluorados e hidrocarburos aromáticos (Prieto-Rodríguez, *et al.*, 2012).

Los fármacos son contaminantes emergentes de interés ya que su presencia en el medio ambiente se ha visto incrementada en los últimos 20 años (De Araújo Gusmão, Palharim, Ramos, & Teixeira, 2022), esto debido a una disposición inadecuada y a las excreciones no metabolizadas o parcialmente metabolizadas de humanos y animales. A pesar de que se han encontrado en bajas concentraciones, la prolongada exposición a estos compuestos puede desencadenar trastornos en la fecundidad y reproducción de algunas especies de animales, alteraciones en el comportamiento normal del sistema endocrino y aumenta la resistencia de las bacterias a los antibióticos lo cual puede favorecer el desarrollo de genes de resistencia a patógenos (Yang, Ok, Kim, Kwon, & Tsang, 2017) (Petrovic, Perez, & Barcelo, 2007).

Los antiinflamatorios no esteroideos (AINE) incluyen medicamentos como Naproxeno, Diclofenaco, Ibuprofeno, Ketoprofeno, Meloxicam, Piroxicam, Ácido acetil salicílico, etc. (Clevers, 2004). Estos fármacos se han encontrado en altas concentraciones tanto en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales como en los lodos residuales, esto debido a que son uno de los grupos de medicamentos más utilizados en el mundo debido a su alta eficacia como analgésicos, antiinflamatorios y antipiréticos y a que no requieren prescripción médica, por lo cual se estima que su producción anual total asciende a las kilotoneladas (Olvera, 2018). El naproxeno (NPX) es un compuesto aromático caracterizado por el grupo 2-arilpropionico también conocido como ácido (S)-2-(6-metoxi-2-naftil) propanoico, este medicamento es suministrado para el tratamiento del dolor musculoesquelético o trastornos reumáticos inflamatorios (Méndez-Arriaga, Gimenez, & Esplugas, 2008) (Regmi, Kshetri, Pandey, & Lee, 2018).

Se han registrado concentraciones de NPX en rangos desde 0.02 hasta 2.6 $\mu\text{g/L}$ en aguas superficiales en diferentes partes del mundo, sin embargo, en aguas residuales se han detectado hasta 0.52 mg/L , es decir, 50 gd^{-1} de los cuales solo se logra tratar el 60% por métodos biológicos demostrando que las estrategias de tratamiento actuales no son completamente eficientes en la degradación de este tipo de compuestos (De Araújo Gusmão, Palharim, Ramos, & Teixeira, 2022) (Méndez-Arriaga, Gimenez, & Esplugas, 2008) (Regmi, Kshetri, Pandey, & Lee, 2018) (Taoufik, Boumya, Achak, Sillanpää, & Barka, 2021) (López-Correa, Cañón-Donínguez, Agudelo-Valencia, & Garcés-Polo, 2022). Jallouli, N. *et al.*, (2016) realizaron un estudio de toxicidad en lombrices de tierra, en el que observaron una respuesta adversa a las soluciones de NPX puro y las muestras tratadas de forma incompleta. Por lo anterior es necesario encontrar alternativas de tratamiento ya que la exposición, tanto a altas como bajas concentraciones de NPX, genera efectos nocivos sobre los seres vivos (Jallouli, *et al.*, 2016).

El NPX libre en el ambiente es una molécula fotosensible que puede ser degradada de manera natural por la radiación solar, sin embargo, se ha demostrado que los productos de esta fototransformación pueden ser aún más tóxicos que el mismo fármaco en su forma base. Lo mismo sucede con otros tratamientos como la cloración (Isidori, *et al.*, 2005). Adicionalmente, se han probado incluso humedales artificiales para el tratamiento de aguas contaminadas con NPX, obteniéndose eficiencias de entre el 50 y el 70% clasificando a este medicamento como un compuesto de moderada remoción (Patel, *et al.*, 2019). No obstante, los humedales pueden requerir áreas extensas de terreno y altos tiempos de retención para obtener estas eficiencias.

Una alternativa que ha demostrado eficiencias significativas en la degradación de compuestos orgánicos son los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) tales como ozonización, foto-Fenton, sonólisis, fotólisis y fotocátalisis heterogénea (Huaricallo-Quispe & Ramos-Chuquimamani, 2022). Estos procesos se basan en la formación de especies reactivas de oxígeno no selectivas que pueden reaccionar con los compuestos orgánicos para mineralizarlos a CO_2 y agua. Entre los POA destaca la fotocátalisis heterogénea, este proceso utiliza un material semiconductor como catalizador que es activado a través de luz para generar en la superficie pares electrón (e_{cb}^-)-hueco (h_{vb}^+), estos a su vez desencadenan una serie de reacciones redox y generan radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}_2^{\cdot-}$ y OH^{\cdot} con capacidad de oxidar la materia orgánica. La mayoría de los catalizadores se activan utilizando radiación en la región del espectro ultravioleta, el cual va desde 100 hasta 400 nm, aunque generalmente se emplea la región UV-B (280-315 nm) y UV-A (315-400 nm). Además, algunos fotocatalizadores pueden ser activados con radiación de mayor longitud de onda y de menor energía correspondiente al espectro visible (400-700 nm) (Bora & Mewada, 2017). Los catalizadores empleados en los procesos de fotocátalisis heterogénea son generalmente óxidos metálicos de vanadio, cromo, titanio, zinc estaño y/o cesio (Khan, Adil, & Al-Mayouf, 2015)

Se ha observado que el dióxido de titanio comercial (TiO₂ Evonik P25) solo o en conjunto con otro material presenta eficiencias significativas en la degradación de compuestos como colorantes (González-Pereyra, *et al.*, 2022), pesticidas (Moctezuma, Zamarripa, & Leyva, 2003), medicamentos (Acosta, Moctezuma, López de la O, Leyva, & Zermeño, 2022) (Moctezuma, Leyva, Aguilar, Luna, & Montalvo, 2012) e incluso plástico (Kawai & Sakata, 1981). El TiO₂ (Evonik P25) es un catalizador de junta heterogénea de dos fases de óxidos de titanio, rutilo y anatasa, y presenta actividad fotocatalítica a la luz UV ($\lambda < 390$ nm), este catalizador es de bajo costo y no tóxico, además de ser químicamente estable para realizar estudios cinéticos y evaluar los mecanismos de degradación de compuestos orgánicos modelo y medicamentos del tipo NSAID, como ketoprofeno (Acosta, Moctezuma, López de la O, Leyva, & Zermeño, 2022), paracetamol (Moctezuma, Leyva, Aguilar, Luna, & Montalvo, 2012) y diclofenaco (Lara-Pérez, *et al.*, 2020), en concentraciones desde 20 hasta 100 ppm.

Una de las limitaciones del TiO₂ es que presenta bajas eficiencias cuando es expuesto a la radiación del espectro visible, así como la rápida recombinación de los pares electrón-hueco. Se ha observado que los catalizadores con estructura tipo perovskita como el BaTiO₃ presentan una alta energía de excitación que permite una mayor movilidad del par hueco-electrón hacia la superficie evitando con ello su recombinación y mejorando su actividad fotocatalítica. El BaTiO₃ presenta un ancho de banda prohibida teórico cercano a $E_g = 3.2$ eV que es muy similar al TiO₂, lo cual lo hace un material prometedor para su uso en fotocatalisis. El desempeño de estos fotocatalizadores no solo depende de los elementos que lo componen sino también del método de síntesis, el cual determina sus características morfológicas; entre los métodos de síntesis que se han utilizado se encuentran las reacciones en estado sólido (Ashiri, 2016), sol-gel (Beck, Härtl, & Hempelmann, 1998), microondas (Chen, *et al.*, 2016) y tratamiento hidrotermal (Boulos, Guillemet-Fritsch, Mathieu, Durand, & Lebey, 2005). Las reacciones en estado sólidos son procesos de un solo paso que requieren pequeñas cantidades de reactivo que generan pocos residuos.

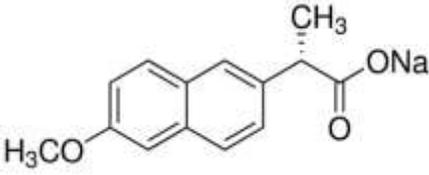
Basado en lo anterior en este trabajo se tiene como objetivo realizar un estudio sistemático de la degradación fotocatalítica del Naproxeno utilizando óxidos de titanio como catalizadores. A través del uso del TiO₂ Evonik P25 es posible determinar que la fotocatalisis heterogénea es viable como alternativa de tratamiento en un rango amplio de concentraciones de NPX considerando el perfil de degradación y mineralización, así como identificar los posibles intermediarios formados durante el proceso de fotodegradación. Asimismo, se busca probar catalizadores de fácil fabricación, como el BaTiO₃, sintetizados por reacción en estado sólido que reduzcan la recombinación de los pares electrón-hueco y sea eficiente en la degradación de fármacos.

2. Metodología

Materiales y métodos analíticos

Se utilizó la sal de sodio de Naproxeno ((S)-6-Methoxy- α -methyl-2-naphthaleneacetic acid sodium salt) de alta pureza marca Sigma Aldrich con número CAS 26159-34-2, las características del compuesto se muestran en la Tabla 2.1, agua desionizada y dióxido de titanio (Evonik P25) como catalizador. Para la síntesis del titanato de bario se utilizó carbonato de bario (BaCO₃) marca Mallinckrodt y TiO₂ P25.

Tabla 2.1 Principales características fisicoquímicas del naproxeno y del naproxeno sódico

Estructura	
Fórmula	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ Na
Peso molecular (gmol⁻¹)	252.24
pKa	4.15
Solubilidad	En agua: 15.9 mgL ⁻¹ , insoluble a pH < 4, soluble en éter, alcohol y acetona

Equipos analíticos

Las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos se analizaron por Carbón Orgánico Total (COT) utilizando un equipo Shimadzu carbon analyzer model 5000 A, espectroscopía de UV-vis utilizando un equipo Shimadzu UV-2041 PC. Para la identificación de los intermediarios se utilizó un equipo de FTIR (Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier) marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10 FT-IR equipado con una celda de ATR, el equipo funciona mediante el software OMNIC.

Síntesis del catalizador de BaTiO₃

La síntesis se realizó por medio de una reacción en estado sólido utilizando como precursores TiO₂ y BaCO₃ mezclando cantidades estequiométricas de cada reactivo. El tamaño de las partículas se redujo utilizando un equipo de triboquímica conformado por un molino de bolas a microescala con 8 balines de acero inoxidable de 1 cm de diámetro, la molienda del catalizador se realizó por 4 ciclos de 10 min. La mezcla de TiO₂-BaCO₃ fue sometida a un tratamiento térmico para transformarla en titanato de bario mediante calcinación a 800, 900 y 1000 °C en atmósfera de oxígeno por 4 h.

El sólido resultante se dejó enfriar para homogenizarlo por molienda con un mortero, posteriormente se volvió a calcinar utilizando las mismas temperaturas y rampas de calentamiento. El sólido se dejó enfriar y se molió la muestra nuevamente. Debido a que los catalizadores de BaTiO₃ pueden contener pequeñas cantidades de carbonato de bario se realizó un lavado con ácido fórmico (0.1 M) para eliminar la mayor cantidad del carbonato remanente antes de hacer la prueba de degradación fotocatalítica del compuesto orgánico modelo.

Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por medio de Difracción de Rayos X utilizando el equipo marca Rigaku en el Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí o en el equipo marca Bruker modelo D8 Advance de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Las condiciones de operación fueron: 40 kV de voltaje y una corriente de 40 mA, radiación CuK α con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ en un intervalo 2θ de 20 a 80°, tamaño de paso de 0.05 y tiempo de paso de 1 segundo.

Asimismo, se estudió la morfología de los catalizadores utilizando un microscopio electrónico de barrido SEM por sus siglas en inglés. El equipo utilizado para este análisis es un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío marca JEOL modelo JSM-6490LV que cuenta con un detector para microanálisis de dispersión de energía de rayos X, modelo INCA-Xsight de Oxford. Para el análisis la muestra se colocó sobre cinta de carbón y fue recubierta con una película de oro para mejorar su conductividad.

Los catalizadores fueron analizados por espectroscopía ultravioleta-visible con reflectancia difusa (UV-vis DRS) utilizando un espectrofotómetro de UV-vis marca Thermo Scientific modelo Evolution equipado con una esfera de integración para análisis de sólidos mediante el software VISIONlite MaterialsCalc (Thermo-Fisher). El equipo realiza un barrido desde 200 hasta 600 nm a una velocidad de 64 nm/min con un intervalo de paso de 1 nm y puede realizar mediciones de absorbancia, reflectancia y $f(R)$ que es la transformada de Kubelka-Munk proporcionada por el equipo, para el posterior cálculo del ancho de banda prohibida (E_g).

Determinación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores

Degradación de Naproxeno con TiO₂ Evonik P25

En un matraz de 400 mL de vidrio Pyrex se colocaron 300 mL de una solución acuosa de Naproxeno (NPX) en un rango de 10 a 100 ppm (0.039-0.396 mM) y una carga de catalizador de 2 g/L. La mezcla se colocó dentro de un reactor de manufactura propia (Moctezuma, *et al.*, 2013) y se dejó en agitación durante 90 min en condiciones de obscuridad y sin oxígeno para establecer el equilibrio de adsorción-desorción. Una vez transcurrido el tiempo, la mezcla se expuso a cuatro lámparas de luz UV-A (15 W nominal power, Vilbert-Loumat) que se encuentran distribuidas en el reactor para promover la activación del catalizador y la formación de los pares electron-hueco ($h_{vb}^+ - e_{cb}^-$) los cuales son los responsables de generar las especies oxidantes.

Adicionalmente se suministró un flujo constante de oxígeno de 100 mL/L como aceptor de electrones para favorecer la mineralización de compuestos aromáticos (Acosta, Moctezuma, López de la O, Leyva, & Zermeño, 2022). El reactor se mantuvo a temperatura constante con un flujo de aire suministrado por un ventilador colocado en la parte inferior del reactor. Se tomaron muestras de 5 mL en tiempos de reacción de 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 min y se filtraron a través de una membrana GV de acetato de celulosa de 0.22 μm (Millipore Corp., Bedford, MA, USA). Las muestras fueron analizadas por TOC y espectroscopia UV-vis. Cabe señalar que para concentraciones superiores a las 10 ppm es necesario realizar una dilución de la muestra para que se cumpla la Ley de Beer.

Degradación de Naproxeno con el BaTiO₃

Previamente se probaron los catalizadores de BaTiO₃ calcinados a diferentes temperaturas en la degradación de una solución de 20 y 40 ppm de 4-clorofenol, utilizando 2 g/L de los catalizadores sintetizados. Dado que el catalizador calcinado a 800°C mostró mayor actividad fotocatalítica este semiconductor se utilizó para fotodegradar una solución de 10 ppm de Naproxeno siguiendo el mismo procedimiento utilizado para degradar el Naproxeno con el TiO₂ Evonik P25. El tiempo total de reacción fue de 10 h y las muestras se tomaron cada 60 minutos para después analizarlas por espectroscopía de UV-vis.

Identificación de grupos funcionales de los compuestos intermediarios

Para obtener cantidades cuantificables de los intermediarios se llevó a cabo una reacción fotocatalítica de 250 mL de una solución de 100 ppm de Naproxeno, siguiendo el procedimiento antes descrito. La reacción comenzó al momento de encender las lámparas y se detuvo a los 15, 60 y 90 min apagando las lámparas. Posteriormente, se realizó una extracción líquido-líquido colocando 30 mL de acetato de etilo y el medio acuoso obtenido de la reacción en un embudo de separación, se agitó suavemente y se dejó reposar para separar la fase orgánica y la fase acuosa. Este procedimiento se realizó tres veces añadiendo 30 mL más en cada ciclo. Una vez recuperada la fase orgánica que contiene los intermediarios se añadieron 20 g de sulfato de sodio anhidro para eliminar las trazas de agua. Luego se procedió a evaporar el solvente utilizando un rotavapor marca BÜCHI modelo R-114. La muestra obtenida fue analizada por FTIR.

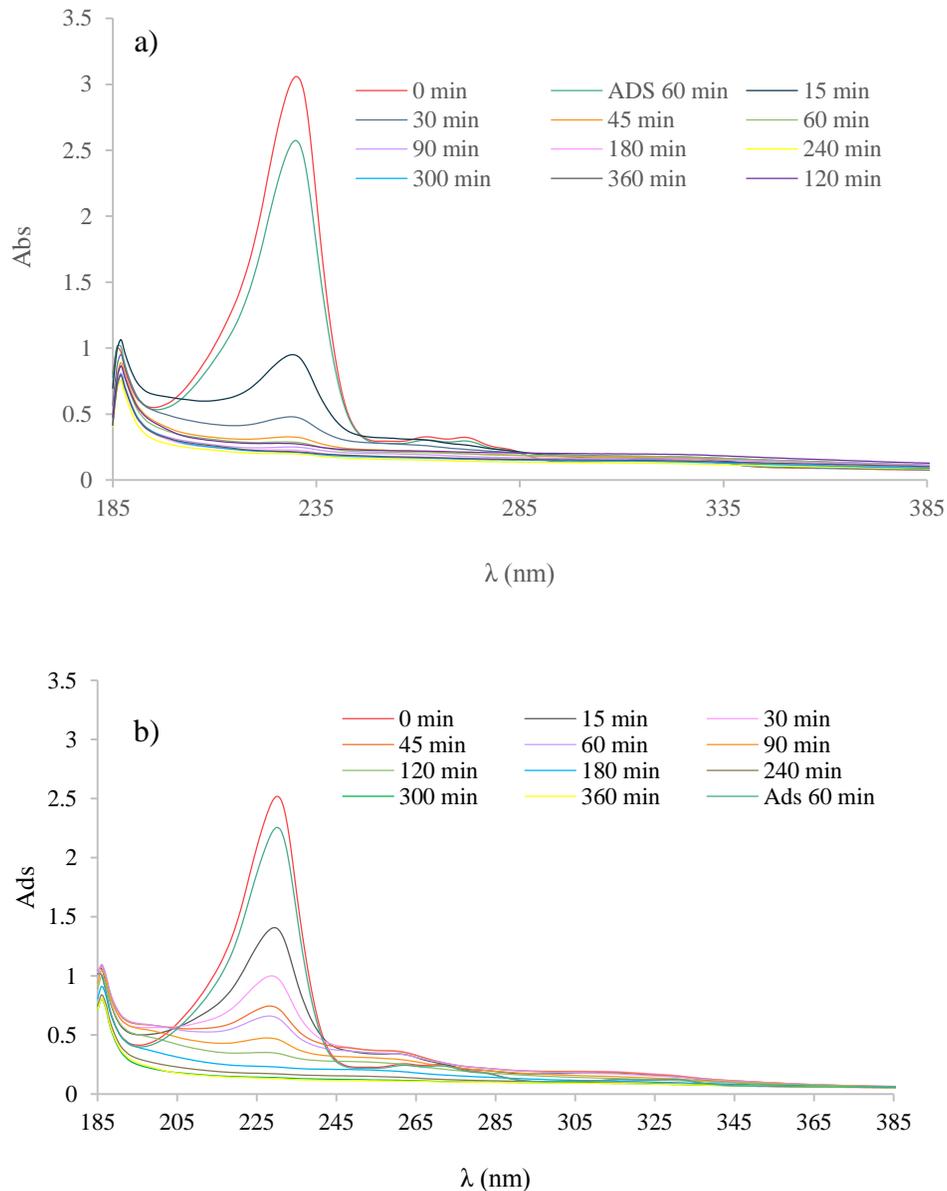
3. Resultados

Degradación del NPX con TiO₂ Evonik P25 como catalizador

En la Figura 3.1 se muestran los espectros de UV-vis de las muestras de reacción de los experimentos con soluciones de baja y alta concentración (10 y 80 ppm). Las muestras de reacción para los experimentos con soluciones de diferente concentración mostraron un comportamiento similar. De acuerdo con los espectros, el compuesto presenta tres regiones de absorción en el UV cercano, siendo la más intensa a 230 nm correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$ del grupo aromático y una banda secundaria más débil con 270 nm debido a este mismo grupo. Además, los electrones libres del oxígeno requieren menor energía para las transiciones prohibidas $n-\pi^*$ por lo que se presenta otra zona del espectro de absorbancia con 330 nm (Olvera, 2018).

Conforme avanza la reacción se observa un efecto hipocrómico en $\lambda=230$ nm lo que sugiere el rompimiento de los anillos aromáticos y la disminución del número de dobles enlaces C=C, indicando la mineralización del compuesto desde los primeros 15 minutos de la reacción a bajas concentraciones, después de 1 h de reacción la señal correspondiente a los anillos aromáticos desaparece casi por completo. En el caso de soluciones de alta concentración esto sucede después de 1.5 h. Además, se puede observar un efecto hiperocrómico durante los primeros minutos de reacción en longitudes de onda mayores a 245 nm y menores a 205 nm debido a la inserción de radicales $\bullet\text{OH}$ en la molécula. Esto genera el rompimiento de enlaces y la aparición de otras especies derivadas de la degradación fotocatalítica del NPX.

Figura 3.1 Espectro de la degradación fotocatalítica de la solución de NPX, a) $C_0 = 10$ ppm, b) $C_0 = 80$ ppm [TiO_2 Evonik P25= 2 g/L, flujo de oxígeno 100mL/L, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}= 365$ nm]

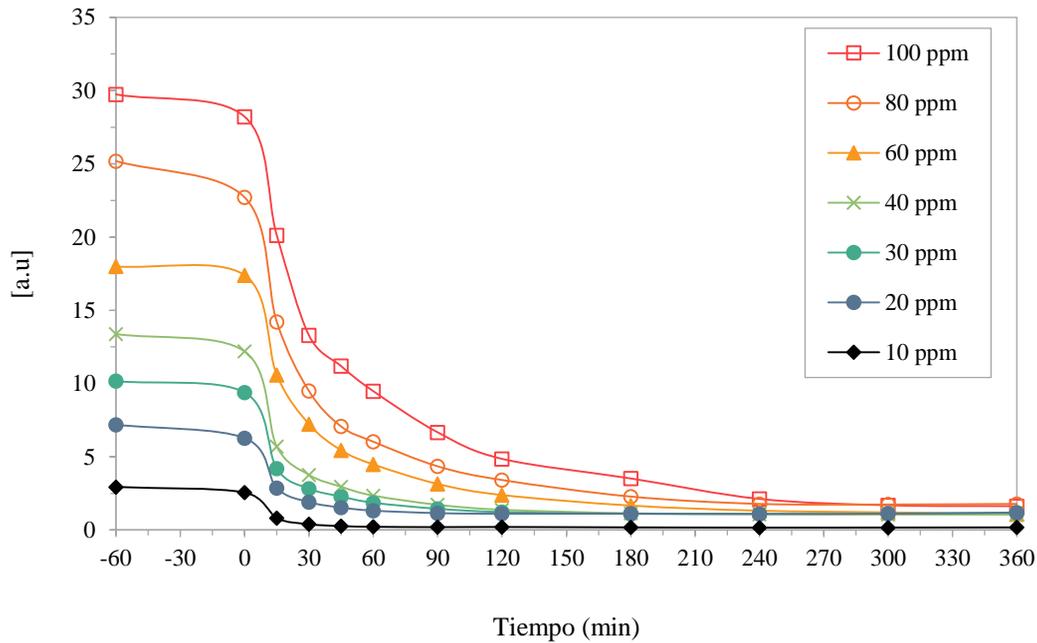


Fuente: Elaboración Propia

Las curvas de concentración relativa como función del tiempo de los experimentos de degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de NPX a diferentes concentraciones (10-100 ppm) con TiO_2 Evonik P25 se presentan en la Figura 3.2. Las curvas fueron determinadas con el valor de la absorbancia a una $\lambda_{m\acute{a}x}= 230$ para cada una de las muestras de reacción. La absorbancia a esta longitud de onda representa la sumatoria de la absorbancia de todos los compuestos orgánicos en la mezcla de reacción que dan origen a transiciones $\pi-\pi^*$, por lo que no representa la concentración directa del Naproxeno presente en la solución. Los tiempos negativos corresponden al equilibrio adsorción-desorción.

Se puede observar en la Figura 3.2 que para todas las concentraciones analizadas se obtiene una reducción significativa en la absorbancia relativa desde los primeros minutos de la reacción y mientras mayor es la concentración inicial, el proceso es relativamente más lento. Esto se debe a que los radicales $\bullet OH$ se generan de manera constante, por lo que resultan ser el reactivo limitante cuando aumenta la concentración del compuesto orgánico (Rodríguez Garay, 2016). También se observa que la velocidad de degradación del NPX disminuye con el tiempo de reacción, esto se debe a que los productos intermedios que se generan compiten con la molécula de NPX, haciendo más lento el proceso.

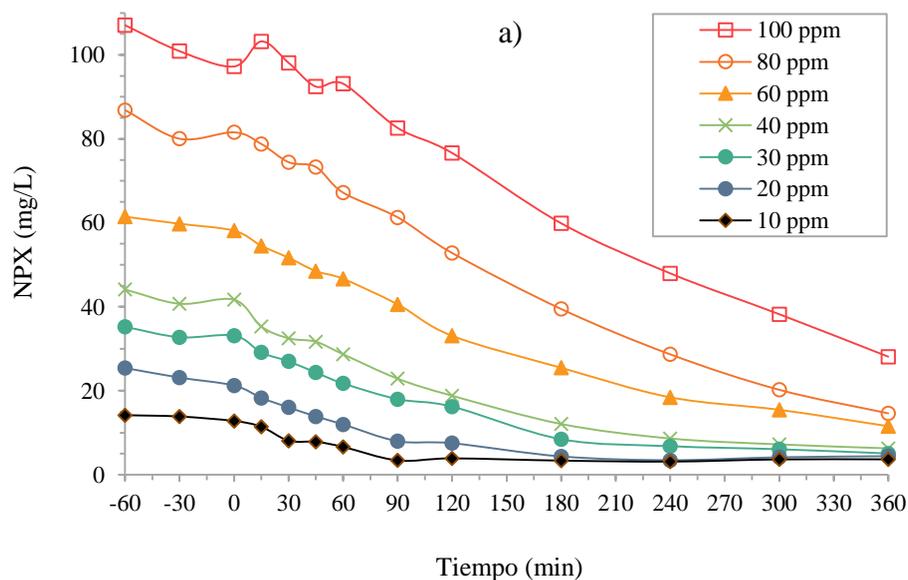
Figura 3.2 Disminución de la absorbancia del NPX ($C_0 = 10-100$ ppm) por el proceso fotocatalítico con TiO_2 Evonik P25 [$\text{TiO}_2 = 2$ g/L, flujo de oxígeno 100mL/L, lámparas UV $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm]

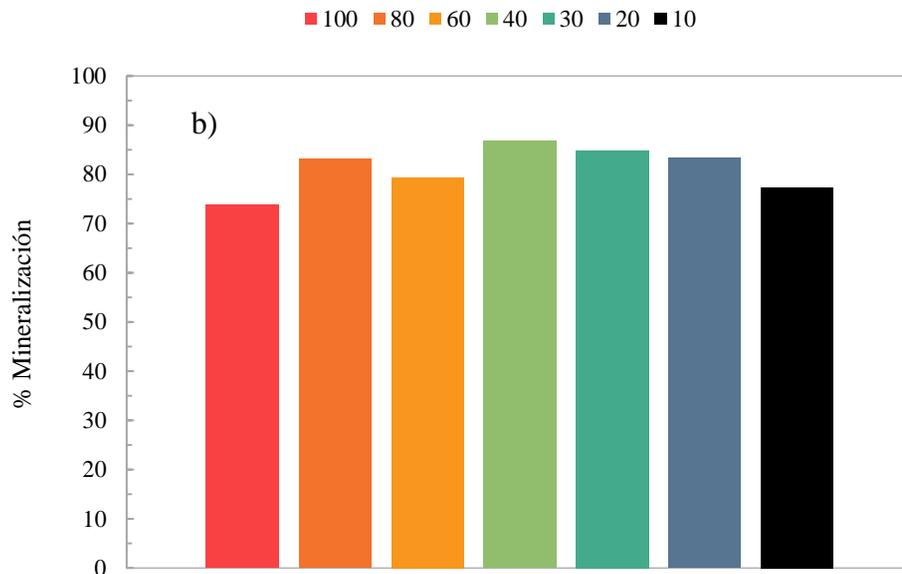


Fuente: Elaboración Propia

Los resultados de la mineralización confirman que el NPX fue degradado a moléculas más sencillas y finalmente a CO_2 tal como se muestra la Figura 3.3 a). En todos los casos se observa una disminución del contenido de carbón orgánico en todo el rango de concentraciones analizadas. Para la solución con la concentración más alta (100 ppm) se tuvo una mineralización del 73.7% en 6h de reacción. En los experimentos con soluciones de menor concentración se obtuvieron valores superiores al 73% como se observa en la Figura 3.3 b). El hecho de que no se alcance una mineralización completa y de que se observe una disminución en la señal de absorbancia indica la formación de compuestos orgánicos de estructura más sencilla como ácidos carboxílicos y alquenos de cadena corta (Olvera, 2018).

Figura 3.3 a) curvas de mineralización del NPX, b) porcentajes de mineralización del NPX ($C_0 = 10-100$ ppm) con TiO_2 Evonik P25 [TiO_2 Evonik P25= 2 g/L, flujo de oxígeno 100mL/L, lámparas UV $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm]





Fuente: Elaboración Propia

Identificación de los intermediarios

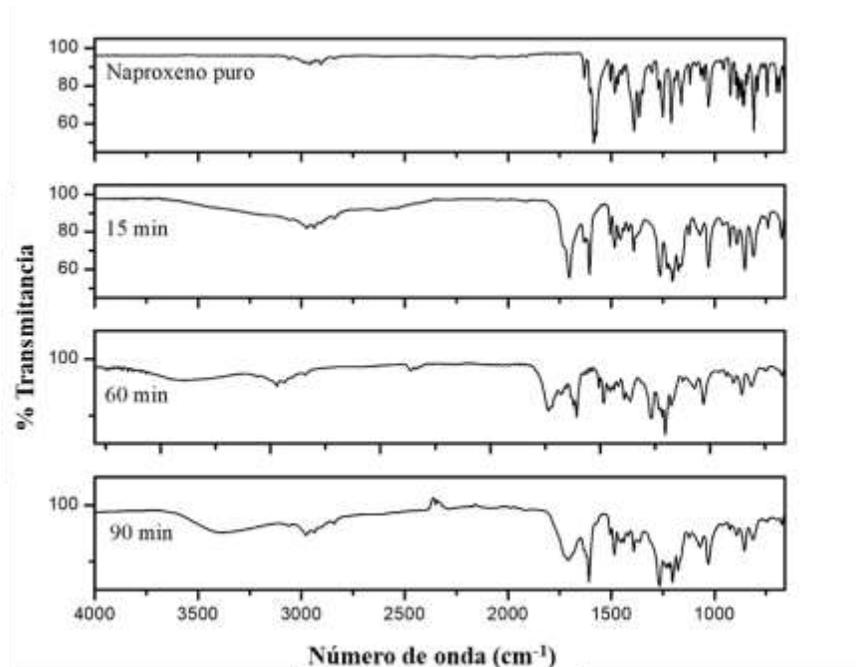
El sólido obtenido por extracción líquido-líquido se analizó mediante espectroscopia FTIR para identificar los compuestos intermediarios de la degradación fotocatalítica de Naproxeno. Los resultados que se presentan en la Figura 3.4 muestran un aumento en la intensidad de la banda de 3000-3500 cm^{-1} que corresponde a la región de estiramiento O-H, esto indica la inserción de los grupos OH en la molécula ya que a tiempo cero esta señal no se presentaba debido a que el NPX se utilizó en su forma iónica.

Asimismo, desde los primeros 15 min se observa la aparición de una nueva banda en la región de 1700-1720 cm^{-1} la cual se hace más amplia debido al empalme con otras bandas que corresponden los grupos C=O de ácidos carboxílicos de cadena corta que se forman en el transcurso de la reacción. Además, la banda en 1583 cm^{-1} característica del ácido carboxílico del NPX se hace evidente en las muestras obtenidas a diferentes tiempos de reacción. Las bandas en la región de 2800-3000 cm^{-1} debidas al estiramiento C-H de los carbonos alifáticos y la banda en 1209 cm^{-1} por el estiramiento C-C se hacen más amplias indicando el rompimiento de los anillos, lo que genera menos insaturaciones.

Los grupos metoxi del NPX presentan una banda intensa en 1250 cm^{-1} y otra más en 1029 cm^{-1} correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-O-C las cuales permanecen a lo largo del experimento de degradación. También se puede observar un incremento en el número de bandas cercanas a la región de 1220 cm^{-1} asignadas a al estiramiento C-O de alcoholes. Las bandas en 1600 y 1631 cm^{-1} que corresponden a los enlaces C=C se detectaron en las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción indicando la presencia de los grupos aromáticos en la mezcla.

Por otra parte, el aumento en el número de bandas en las regiones mayores a 1600 cm^{-1} y menores a 1650 cm^{-1} indica la presencia de alquenos de cadena corta, lo que es una prueba más de la apertura de los anillos aromáticos. Los resultados obtenidos en los espectros indican la generación de grupos polihidroxilados, que resultan en la ruptura de los anillos aromáticos, lo que genera alquenos y ácidos carboxílicos de cadena corta que se continúan hidroxilando hasta alcanzar la mineralización (López-Barragán, 2011).

Figura 3.4 FTIR de la mezcla de productos formados durante la degradación fotocatalítica de NPX a tiempo 0, 15, 60 y 90 minutos de reacción. [V= 250 mL, C₀= 100 ppm, TiO₂ Evonik P25 = 2 g/L, flujo de oxígeno= 100 cm³/min, lámpara UV λ_{máx}=365 nm]



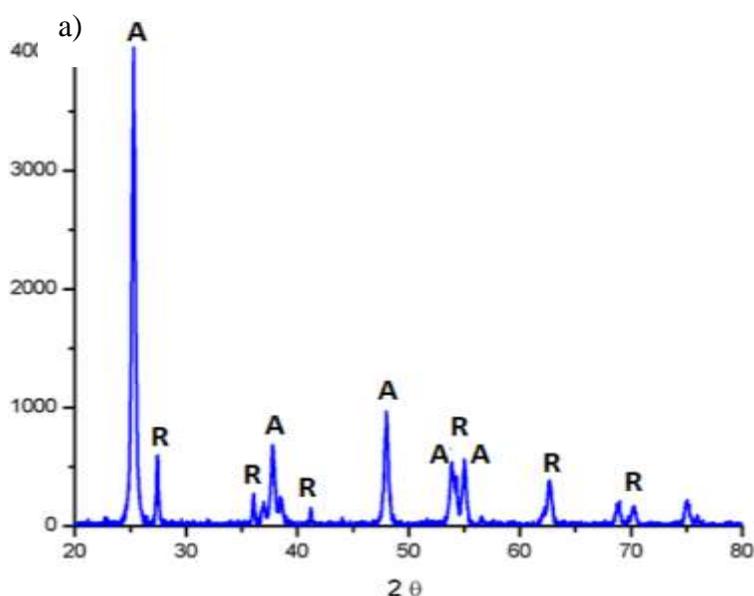
Fuente: Elaboración Propia

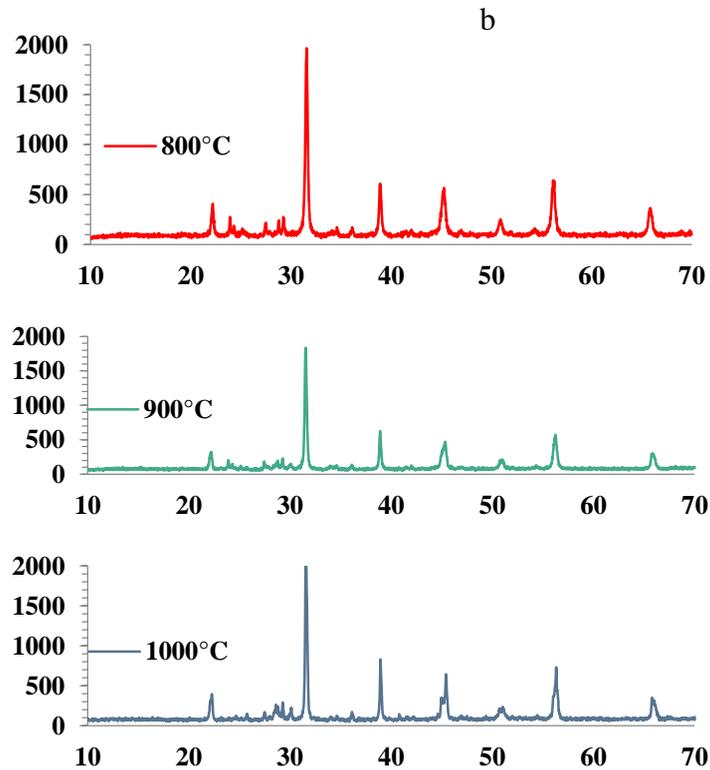
Caracterización del catalizador de BaTiO₃

Difracción de Rayos-X

En la Figura 3.5 se presentan los difractogramas del TiO₂ Evonik P25 y del BaTiO₃. En la Figura 3.5 a) se pueden observar los picos característicos de la fase anatasa a 25.3, 37.8, 48.01, 53.79 y 55.01° y la fase rutilo a 27.46, 36.08, 41.84, 54.16, 62.75 y 68.84°, de las cuales está compuesta el TiO₂ Evonik P25. En la Figura 3.5 b) se muestran los patrones de difracción de los catalizadores de BaTiO₃ calcinados a 800, 900 y 1000°C, los picos a 22.30, 37.57, 38.91, 45.39, 50.90, 56.34 y 65.74° están presentes en las tres muestras y corresponden al BaTiO₃, sin embargo, existen otros picos en 25.79, 27.56, 36.19 y 40.97° debidos al TiO₂, además de otros picos en 23.83, 23.98 y 54.05° que corresponden al BaCO₃ que son ligeramente de mayor intensidad relativa en la muestra calcinada a 800 °C que en las otras muestras. Lo que indica que a pesar de que se realizaron 3 calcinaciones por 4 h cada una no se completó la reacción al 100%.

Figura 3.5 a) Patrón de difracción de rayos X para el TiO₂ Evonik P25 y las fases que lo componen. (A) Anatasa y (R) Rutilo, b) catalizadores de BaTiO₃ preparados mediante reacción por estado sólido





Fuente: Elaboración Propia

Con un análisis de Rietveld se determinaron las fases presentes en las muestras calcinadas, con esto se observó que la mayoría del material obtenido corresponde al BaTiO_3 en fase tetragonal (Tabla 3.1) que es la más estable a temperatura ambiente. Los resultados también revelan la presencia de pequeñas cantidades de TiO_2 en forma de rutilo, la cual es una fase más estable a altas temperaturas. Adicionalmente se detectaron pequeñas cantidades de BaCO_3 que disminuyen conforme se aumenta la temperatura de calcinación, con lo que se comprueba que a mayor temperatura se obtiene un rendimiento mayor de titanato de bario utilizando este método de preparación.

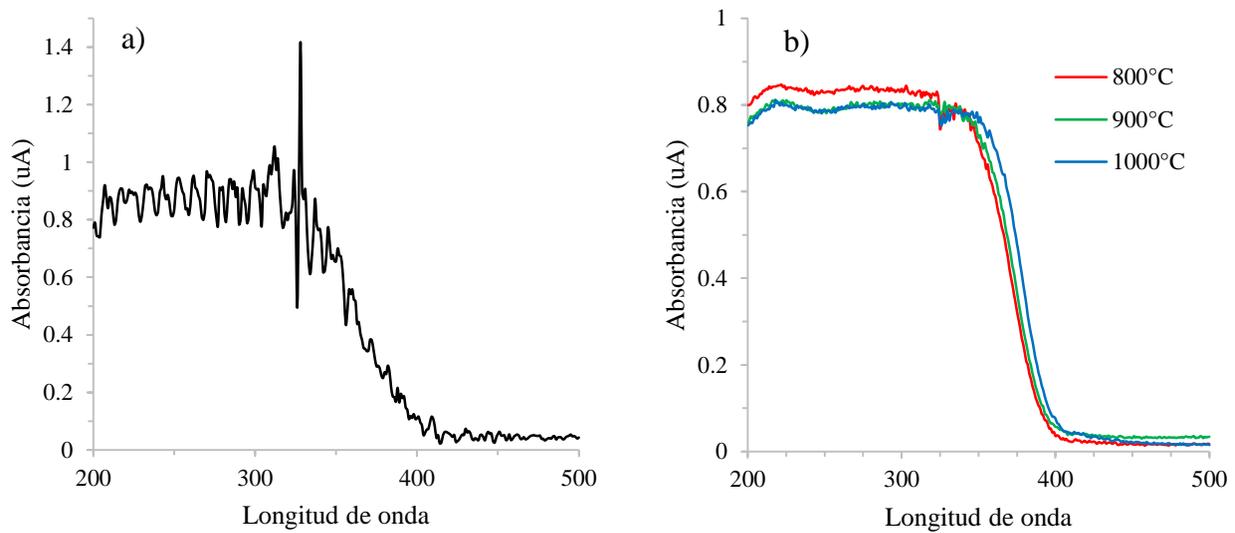
Tabla 3.1 Resultado del refinamiento de Rietveld para los catalizadores de BaTiO_3 calcinados a 800, 900 y 1000 °C

Especie	Fase	BaTiO_3 800°C	BaTiO_3 900°C	BaTiO_3 1000°C
BaTiO_3	Cúbica	23.00%	24.29%	29.38%
	Ortorrónica	3.23%	11.00%	3.51%
	Tetragonal	54.70%	51.46%	53.04%
TiO_2	Anatasa	1.90%	0.90%	1.71%
	Rutilo	10.49%	8.95%	9.02%
BaCO_3	---	6.65%	3.37%	3.32%

Espectroscopía UV-vis con reflectancia difusa

La técnica de Espectroscopía UV-vis con reflectancia difusa permite determinar la longitud de onda en la cual los catalizadores absorben la radiación y pueden ser activados. El TiO_2 Evonik P25 solo puede absorber radiación por debajo de los 400 nm correspondiente al UV cercano, tal como se muestra en la Figura 3.6 a). En el caso de los catalizadores de titanato de bario se puede observar en la Figura 3.6 b) que de forma similar al TiO_2 absorben radiación en longitudes de onda menores de 400 nm. Sin embargo, existe un ligero desplazamiento a longitudes de onda mayores, lo que puede beneficiar la absorción en un rango más amplio. A partir de la transformada de Kubelka-Munk ($f(R)$) se determinó que el valor del ancho de banda prohibida del BaTiO_3 fue de $E_g = 3.2$ eV, dicho valor es muy cercano al que presenta el TiO_2 .

Figura 3.6 Espectro de absorción de los catalizadores a) TiO_2 Evonik P25 y b) BaTiO_3 calcinados a diferentes temperaturas

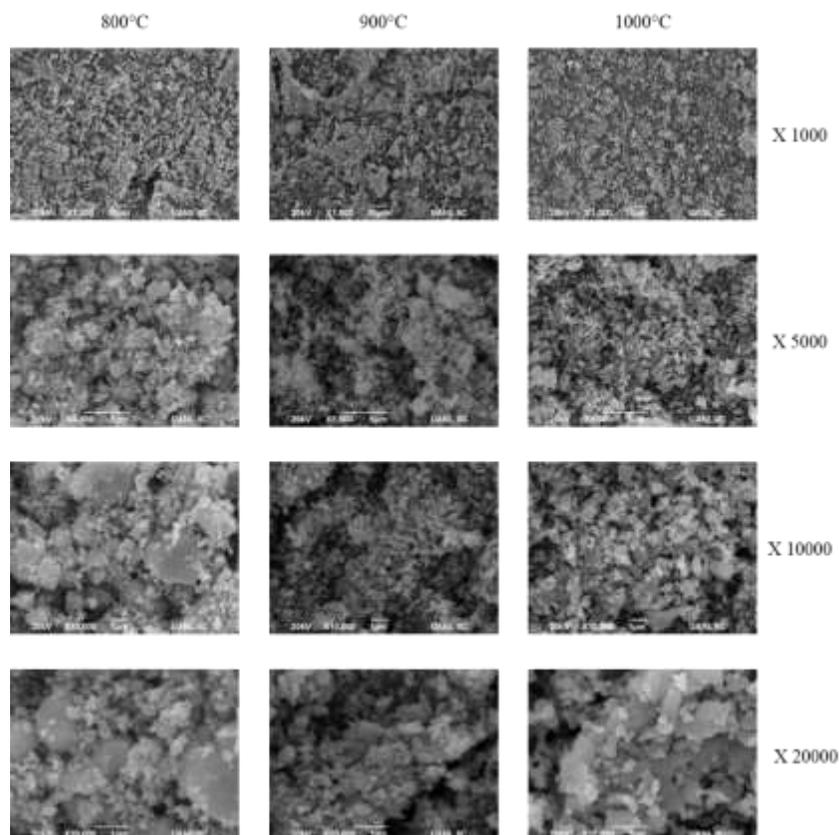


Fuente: Elaboración Propia

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales obtenida por SEM se muestra en la Figura 3.7 en donde se puede observar que existe una polidispersión tanto de tamaño como de forma para los materiales calcinados a 800 y 900°C, lo cual resulta ser común en materiales sintetizados por reacción en estado sólido. Para el caso del catalizador de BaTiO_3 calcinado a 800°C se pueden observar partículas pequeñas que varían entre 0.1 y 0.4 μm y que corresponden al TiO_2 sin reaccionar. Las partículas de mayor tamaño se deben al carbonato de bario, las cuales forman aglomerados que llegan a medir hasta 4.2 μm . En la muestra calcinada a 1000°C, la dispersión del tamaño es más homogénea con valores promedio de 0.8 micras, esto debido a que las partículas más pequeñas de TiO_2 desaparecen, comprobando que la reacción a esta temperatura es más completa.

Figura 3.7 Micrografías de los materiales de BaTiO_3 preparados por reacción en estado sólido

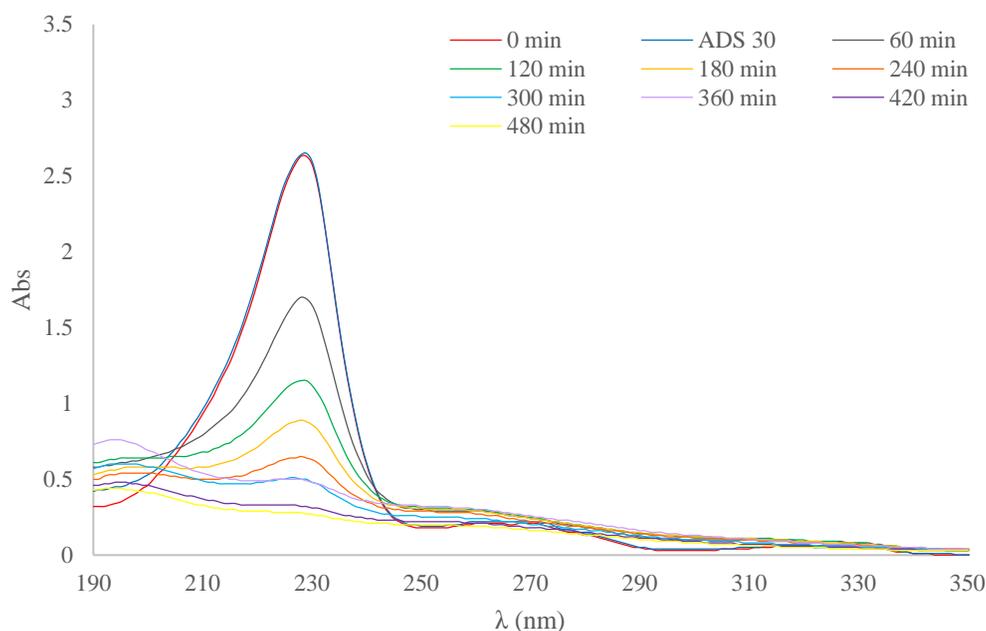


Fuente: Elaboración Propia

Degradación del NPX con BaTiO₃ como catalizador

Con base en experimentos realizados anteriormente se observó que el titanato de bario calcinado a 800°C presentaba mejor actividad fotocatalítica, posiblemente por un incremento en el área superficial y la presencia de TiO₂ presente en la fase lo que pudo favorecer la reacción. Por lo cual la degradación del NPX se llevó a cabo utilizando este material como catalizador. En el perfil de degradación obtenido por Espectroscopía de UV-vis que se muestra en la Figura 3.8 se puede observar un comportamiento similar al obtenido con el dióxido de titanio. El 50% de la fotoconversión resulta después de las 2 h de reacción y el efecto hipercrómico en las longitudes de onda comprendidas entre 250 y 300 nm indican la inserción de radicales •OH que aumentan el número de transición es n-π*. La pérdida de aromaticidad se da después de las 7 h de reacción, y después de las 8 h quedan alquenos y ácidos carboxílicos de cadena corta. El resultado del análisis de las muestras por COT indica que sólo se logra una mineralización del 20.13 %.

Figura 3.8 Degradación fotocatalítica de una solución acuosa de naproxeno. [V= 250 mL, C₀ = 10 ppm, BaTiO₃ (800 °C) = 2 g/L, flujo de oxígeno= 100 cm³/min, lámpara UV λ_{máx} =365 nm. Análisis de muestras mediante espectroscopía UV-vis]



Fuente: Elaboración Propia

Financiamiento

Este proyecto de investigación fue financiado por CONACYT [proyecto PDCPN-2014-01- proyecto 248692 y proyecto CB-256795-2016] y UASLP [proyecto C17-FRC-04-06.06]. Los estudiantes de posgrado recibieron apoyo económico del CONACYT [Daniela González Pereyra, beca #929577, Ilse Larissa Acosta Mendiola, beca #822934 y José Olvera Escoto, beca #713147]

Conclusiones

Los resultados del análisis de las muestras de reacción por espectroscopia UV-vis y analizador de carbón orgánico total muestran la efectiva degradación del NPX por fotocatalisis heterogénea utilizando TiO₂ Evonik P25 como catalizador. Los resultados también sugieren la ruptura de los anillos aromáticos por inserción de los •OH, de acuerdo con el cambio de posición en las bandas de absorción. La diferencia entre las absorbancias y la mineralización dejan ver que aún existen compuestos carbonosos en la solución como intermediarios. El análisis de las muestras por espectroscopia FTIR confirmó la presencia de ácidos carboxílicos de cadena corta, compuestos insaturados formados por rompimiento de los anillos aromáticos, alcoholes, remanencia de grupos aromáticos y la generación de otros grupos polihidroxilados. Lo anterior indica que la fotocatalisis heterogénea utilizando TiO₂ Evonik P25 es una alternativa viable como tratamiento de agua con contenido de fármacos en un amplio rango de concentraciones.

La reacción en estado sólido resulta ser un método de síntesis efectivo para la fabricación de catalizadores de óxidos de titanio tipo perovskita. La temperatura de calcinación para sintetizar los semiconductores con mejor actividad fotocatalítica fue de 800°C, bajo estas condiciones de síntesis se obtuvo un catalizador con un ancho de banda prohibida similar a la de dióxido de titanio. Lo anterior se vio reflejado en los espectros de UV-vis de las muestras de la degradación de NPX pues ambos materiales promovieron una ruta de reacción muy similar disminuyendo la aromaticidad desde la primera hora de reacción. Sin embargo, el BaTiO₃ presentó menores porcentajes de mineralización respecto al TiO₂ Evonik P25.

Referencias

- Acosta, I., Moctezuma, E., López de la O, K., Leyva, E., & Zermeño, B. (2022). Photocatalytic Degradation of High Concentration Aqueous Solutions of Ketoprofen: Adsorption, Reaction Kinetic and Product Studies. *Topics in Catalysis*, 1-12. doi:10.1007/s11244-022-01653-y
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. *Journal of hazardous materials*, 323, 274-298. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.045
- Ashiri, R. (2016). On the solid-state formation of BaTiO₃ nanocrystals from mechanically activated BaCO₃ and TiO₂ powders: innovative mechanochemical processing, the mechanism involved, and phase and nanostructure evolutions. *RSC Advances*, 6(21), 17138-17150. doi:10.1039/C5RA22942A
- Beck, C., Härtl, W., & Hempelmann, R. (1998). Size-controlled synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ by a sol-gel type hydrolysis in microemulsion-provided nanoreactors. *Journal of materials research*, 13(11), 3174-3180. doi:10.1557/JMR.1998.0431
- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393-1421. doi:10.1016/j.rser.2017.01.130
- Boulos, M., Guillemet-Fritsch, S., Mathieu, F., Durand, B., & Lebey, T. B. (2005). Hydrothermal synthesis of nanosized BaTiO₃ powders and dielectric properties of corresponding ceramics. *Solid State Ionics*, 176(13-14), 1301-1309. doi:10.1016/j.ssi.2005.02.024
- Chen, P., Zhang, Y., Zhao, F., Gao, H., Chen, X., & An, Z. (2016). Facile microwave synthesis and photocatalytic activity of monodispersed BaTiO₃ nanocuboids. *Materials Characterization*, 114, 243-253. doi:10.1016/j.matchar.2016.03.003
- Cleuvers, M. (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and environmental safety*, 59(3), 309-315. doi:10.1016/S0147-6513(03)00141-6
- De Araújo Gusmão, C., Palharim, P. H., Ramos, B., & Teixeira, A. C. (2022). Enhancing the visible-light photoactivity of silica-supported TiO₂ for the photocatalytic treatment of pharmaceuticals in water. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(28), 42215-42230. doi:10.1007/s11356-021-16718-w
- González-Pereyra, D., González-Rodríguez, L. M., Villanueva-Rodríguez, M., Alonso-Segura, D., Aba-Guevara, C. G., Sanjuan-Galindo, R., & Ramos-Delgado, N. A. (2022). Dye Degradation by Heterogeneous and Homogeneous Photocatalysis Processes. A Scaled-up Approach for a CPC Solar Reactor. *Topics in Catalysis*, 1-9. doi:10.1007/s11244-022-01692-5
- Huaricallo-Quispe, M., & Ramos-Chuquimamani, R. (2022). Nanomateriales basados en grafeno como método de eliminación de contaminantes farmacéuticos emergentes del agua: revisión sistemática. Perú: Tesis de Licenciatura, Universidad César Vallejo. Obtenido de <https://repositorio.ucv.edu.pe/handle/20.500.12692/89070>

- Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A., Previtiera, L., & Rubino, M. (2005). Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Science of the Total Environment*, 348(1-3), 93-101. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.12.068
- Jallouli, N., Elghniji, K., Hentati, O., Ribeiro, A. R., Silva, A. M., & Ksibi, M. (2016). UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. *Journal of hazardous materials*, 304, 329-336. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.10.045
- Kawai, T., & Sakata, T. (1981). Photocatalytic hydrogen production from water by the decomposition of poly-vinylchloride, protein, algae, dead insects, and excrement. *Chemistry Letters*, 1, 81-84. doi:10.1246/cl.1981.81
- Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi chemical society*, 19(5), 462-464. doi:10.1016/j.jscs.2015.04.003
- Lara-Pérez, C., Leyva, E., Zermeño, B., Osorio, I., Montalvo, C., & Moctezuma, E. (2020). Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. *Environmental Earth Sciences*, 79(11), 1-13. doi:10.1007/s12665-020-09017-z
- Lei, M., Zhang, L., Lei, J., Zong, L., Li, J., Wu, Z., & Wang, Z. (2015). Overview of emerging contaminants and associated human health effects. *Biomed Res. Int.*, 1-12. doi:10.1155/2015/404796
- López-Barragán, M. (2011). Tesis: Degradación fotocatalítica de metoprolol: un mecanismo de acción. México: Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis.
- López-Correa, A., Cañón-Donínguez, L., Agudelo-Valencia, R., & Garcés-Polo, S. (2022). Análisis en la reducción de concentración de Ibuprofeno en solución acuosa por medio de fotólisis directa con lámparas led-ultravioleta. *Ingeniare*, 32. doi:10.18041/1909-2458/ingeniare.32.8962
- Méndez-Arriaga, F., Gimenez, J., & Esplugas, S. (2008). Photolysis and TiO₂ photocatalytic treatment of naproxen: degradation, mineralization, intermediates and toxicity. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11(3), 435-444. doi:10.1515/jaots-2008-0302
- 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. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.010
- Moctezuma, E., Leyva, E., López, M., Pinedo, A., Zermeño, B., & Serrano, B. (2013). Photocatalytic Degradation of Metoprolol Tartrate. *Topics in Catalysis*, 56(18), 1875-1882. doi:10.1007/s11244-013-0119-x
- Moctezuma, E., Zamarripa, H., & Leyva, E. (2003). Degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de paraquat. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 19(3), 117-125. Retrieved from <https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/23752>
- Moirfil Medina, J. (2022). Residuos farmacéuticos como precursores de contaminantes emergentes en el recurso hídrico: una revisión de métodos, alternativas de tratamiento e impacto ambiental. Colombia: Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Córdoba.
- Olvera, J. (2018). Tesis: Degradación fotocatalítica de naproxeno con TiO₂ Evonik-P25 y catalizadores tipo perovskita. San Luis Potosí: universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas.
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman Jr, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical reviews*, 119(6), 3510-3673. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00299

- Petrovic, M., Perez, S., & Barcelo, D. (2007). Analysis, removal, effects and risk of pharmaceuticals in the water cycle: occurrence and transformation in the environment (Vol. 62). *Elsevier Science, First Edition*. doi:9780080549705
- Prieto-Rodriguez, S., Miralles-Cuevas, L., Oller, I., Agüera, A., Puma, G. L., & Malato, S. (2012). Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *J Hazard Mater*, 211, 131-137. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.008
- Regmi, C., Kshetri, Y. K., Pandey, R. P., & Lee, S. W. (2018). Visible-light-driven S and W co-doped dendritic BiVO₄ for efficient photocatalytic degradation of naproxen and its mechanistic analysis. *Molecular Catalysis*, 453, 149-160. doi:10.1016/j.mcat.2018.05.008
- Rodriguez Garay, L. (2016). Tesis: Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol y bisfenol. México: Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí.
- Taoufik, N., Boumya, W., Achak, M., Sillanpää, M., & Barka, N. (2021). Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals. *Journal of Environmental Management*, 288, 112404. doi:10.1016/j.jenvman.2021.112404
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596, 303-320. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.102