

Efecto de la alcalinidad en la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino con TiO₂

Xóchitl Jáuregui-Prado, Jorge L. Guzmán-Mar, Edgar J. Ruiz-Ruiz, Laura Hinojosa-Reyes, María de Lourdes Maya-Treviño, Minerva Villanueva-Rodríguez*

Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, C.P. 64570. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

*E-mail: minerva.villanuevadr@uanl.edu.mx

Recibido 26 de febrero 2015, Aceptado 14 de mayo 2015

Resumen

La presencia de contaminantes emergentes (CE) como los fármacos en aguas residuales y en el medio ambiente, ha cobrado importancia a nivel mundial, ya que las plantas tratadoras de agua residual (PTARs) no logran eliminarlos completamente. La fotocatalisis heterogénea es una alternativa para el tratamiento de CE. En el presente trabajo, se estudió la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino (CPX) utilizando como catalizador TiO₂ bajo radiación UV (365 nm). Se empleó un diseño de experimentos factorial 3² variando la masa de catalizador (0.4, 0.8 y 1.2 g L⁻¹) y el pH (6, 7 y 8), obteniendo los mejores resultados de degradación con 1.2 g L⁻¹ de TiO₂ y pH 6 (99.2 % de degradación en 2 h). Por otra parte, se estudió el efecto de la alcalinidad del medio de reacción, ya que las especies CO₃²⁻ y HCO₃⁻ presentes en efluentes de PTARs pueden inhibir la actividad de los radicales hidroxilo (HO•) generados. Adicionalmente, se realizaron pruebas con KI para determinar la inhibición de los fotohuecos (h⁺). Bajo las mejores condiciones, se obtuvieron resultados similares en presencia de especies alcalinas, mientras que con KI se aprecia un efecto negativo en la degradación lo que indica que los h⁺ son la principal especie oxidante en este sistema. Se obtuvo un mayor porcentaje de degradación de CPX utilizando TiO₂ sol-gel en comparación con TiO₂ P25; sin embargo, los porcentajes de mineralización con TiO₂ sol-gel fueron menores que los obtenidos con P25, lo que sugiere un mecanismo de degradación diferente.

Palabras clave: Alcalinidad, ciprofloxacino, fotocatalisis heterogénea, sol-gel, TiO₂

Abstract

The presence of emerging contaminants (EC), such as drugs in wastewater and in the environment, has gained importance since wastewater treatment plants (WWTP) fail to eliminate them completely. The heterogeneous photocatalysis is an alternative to treat EC. In this work, the photocatalytic degradation of ciprofloxacin (CPX) was studied using TiO₂ and UV light (365 nm). A factorial experimental design 3² was performed by varying the catalyst amount (0.4, 0.8 and 1.2 g L⁻¹) and pH (6, 7 and 8); the best results were obtained using 1.2 g L⁻¹ TiO₂ and pH 6 (99.2% of degradation in 2 h). Alkalinity effect was studied, since CO₃²⁻ and HCO₃⁻ species which are present in WWTP, can cause hydroxyl radical (HO•) inhibition. Additionally, tests were performed with KI in order to evaluate inhibition of photoholes (h⁺). Under the best conditions, similar results were obtained in the presence of alkaline species, whereas a negative effect in degradation using KI was observed. Those results indicated that h⁺ are the main oxidant species in the system. The higher CPX degradation percentage was achieved using sol-gel TiO₂ compared to TiO₂ P25, however, mineralization percentage was lower with sol-gel TiO₂ than those obtained with TiO₂P25, suggesting a different mechanism of degradation.

Keywords: Alkalinity, ciprofloxacin, heterogeneous photocatalysis, sol-gel, TiO₂

1. Introducción

Los fármacos son compuestos que actualmente se consideran como contaminantes emergentes (CE), los cuales han sido detectados en aguas residuales y en el medio ambiente [1]. Dentro de los fármacos, los antibióticos son un grupo de elevada importancia, debido a que son compuestos que pueden provocar que algunas bacterias patógenas desarrollen resistencia. El ciprofloxacino (CPX) es un antibiótico perteneciente al grupo de las fluoroquinolonas, que se utiliza para combatir

infecciones del tracto urinario, fiebre tifoidea, tuberculosis, diarrea, sinusitis, neumonía, entre otras [2]. Dado que muchas veces los procesos utilizados en las plantas tratadoras de agua residual, como los procesos químicos y biológicos no son lo suficientemente eficaces para la eliminación de contaminantes como los fármacos, se han buscado nuevas alternativas para su eliminación.

Dentro de esas alternativas se encuentran los procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios

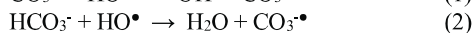
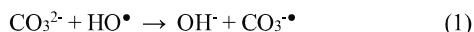


profundos en la estructura química de los contaminantes. Los PAOs son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de una gran variedad de compuestos orgánicos [3].

La fotocatálisis heterogénea forma parte de los PAOs y se basa principalmente en la transferencia de carga a través de la interface formada entre un semiconductor iluminado y una disolución acuosa. Adicionalmente, en el proceso fotocatalítico se generan otras especies oxidantes como los fotohuecos (h^+) y el ion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) [4]. Existen una gran variedad de semiconductores utilizados para este fin, entre los más utilizados se encuentran: ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂, siendo este último el más utilizado [5-6].

La fotocatálisis heterogénea ha mostrado ser eficiente en el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos farmacéuticos utilizando TiO₂ como catalizador [7]. Sin embargo, se han observado distintos resultados de acuerdo con el origen o método de síntesis del semiconductor. Pastrana-Martínez y col. [8], reportan un mejor desempeño en la degradación cuando se utilizan semiconductores sintetizados vía sol-gel.

Por otro lado, en efluentes procedentes de plantas tratadoras de aguas residuales (PTARs) municipales y en agua superficial, existe cierto grado de alcalinidad, debido a la presencia de especies como CO₃²⁻, HCO₃⁻ e hidróxido. Una de las limitantes en PAOs es que los iones carbonato y bicarbonato pueden actuar como un “secuestrante” del radical hidroxilo (ecuaciones 1 y 2) provocando una disminución en la eficiencia del tratamiento [6, 9].



Por lo anterior, en el presente trabajo se propone el uso de TiO₂ sintetizado por el método sol-gel para la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino y la evaluación del efecto de la alcalinidad en la eficiencia del tratamiento.

2. Parte experimental

2.1 Reactivos

El ciprofloxacino fue obtenido del laboratorio Kabi Pac. El NaOH fue adquirido de Sigma-Aldrich, mientras que KI y Na₂CO₃ se obtuvieron con Jalmek.

El catalizador TiO₂ fue sintetizado vía sol-gel utilizando butóxido de titanio (>97%, marca Fluka) como precursor en medio ácido a pH 3 utilizando ácido acético glacial Fermont; el gel obtenido fue secado para eliminar el solvente y posteriormente se calcinó a 500°C por 5 h. La actividad fotocatalítica del TiO₂ sintetizado vía sol-gel (fase anatasa 100%, Eg = 3.09 eV y área superficial 83.03

m² g⁻¹) fue comparada con TiO₂ P25 Degussa (fase anatasa: rutilo 80:20, Eg = 3.2 eV y área superficial 52 m² g⁻¹).

2.2 Proceso fotocatalítico

El ciprofloxacino se preparó en disolución acuosa (10 mg L⁻¹) ajustando el pH con NaOH diluido, de acuerdo con un diseño de experimentos factorial de 3². Los factores que se variaron fueron masa de catalizador de 0.4, 0.8 y 1.2 g L⁻¹ y pH de la disolución 6, 7 y 8 debido a que los efluentes de PTARs y de hospitales registran un pH cercano al neutro [10]. La disolución de ciprofloxacino se homogenizó con el catalizador durante 30 min en oscuridad y posteriormente se irradió con una lámpara ultravioleta marca Spectroline XX-15N de longitud de onda $\lambda = 365$ nm y 1.7 mW cm⁻².

Una vez determinada la mejor condición de degradación, se evaluó el efecto de la alcalinidad agregando Na₂CO₃ previamente secado y se ajustó la disolución al pH con el que se obtienen los mejores resultados, en este caso a pH 6 se obtiene el equivalente a 0.94 y 1.88 mM HCO₃⁻, debido a que es la especie dominante en este pH. La concentración seleccionada de alcalinidad es similar a lo reportado en efluentes reales de PTARs y plantas tratadoras de agua potable [6, 9, 11]. Adicionalmente, se determinó el efecto sobre los fotohuecos generados durante el proceso fotocatalítico añadiendo 20 y 40 mM de yoduro de potasio.

2.3 Método Analítico

El seguimiento de la degradación del fármaco se llevó a cabo con un espectrofotómetro UV-Visible marca Varian modelo Cary-50 a 276 nm, (longitud de onda máxima para el ciprofloxacino). Para la evaluación del grado de mineralización, se utilizó un analizador de carbono orgánico total (COT) marca Shimadzu TOC-VCSH.

3. Resultados y discusión

3.1 Efecto de la masa de catalizador y pH

En la Figura 1 se presenta el gráfico de deseabilidad obtenido a partir del diseño de experimentos para la degradación de ciprofloxacino a un tiempo de 30 min de reacción a los diferentes valores de pH y masas del catalizador. Se puede observar que el pH es un factor que tiene menor efecto sobre la degradación comparado con la cantidad de catalizador que tiene una mayor influencia en la degradación, exhibiéndose mejores resultados a 1.2 g L⁻¹ TiO₂ y pH 6, siendo 1.0 de deseabilidad el punto más alto en esta gráfica.

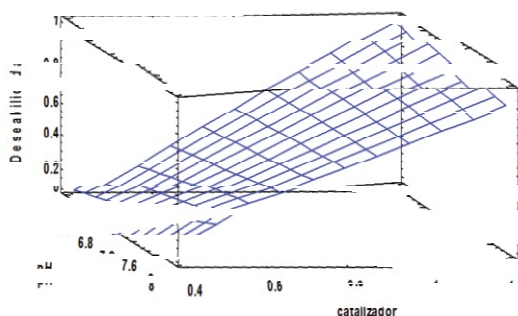


Figura 1. Gráfico de deseabilidad en la degradación de ciprofloxacino (10 mg L⁻¹) con diferentes masas de TiO₂ (0.4, 0.8 y 1.2 g L⁻¹) y diferentes valores de pH (6, 7 y 8) después de 30 min de reacción.

Para determinar si un incremento en la masa de catalizador (1.6 g L⁻¹) de TiO₂ favorece la degradación, en la Figura 2 se presentan los porcentajes de degradación del ciprofloxacino a pH 6 con diferentes masas de catalizador (0.4-1.6 g L⁻¹). Utilizando 1.2 g L⁻¹ de TiO₂ se obtiene aproximadamente 85% de degradación en 30 min y no se aprecia una mejora significativa al aumentar la cantidad de catalizador debido a un efecto de apantallamiento que impide aprovechar el flujo fotónico causado por el exceso de catalizador.

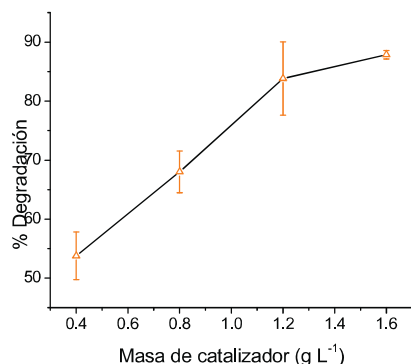


Figura 2. Porcentaje de degradación de ciprofloxacino (10 mg L⁻¹) a pH 6 después de 30 min de tratamiento y a diferente masa de TiO₂.

3.2 Efecto de alcalinidad y KI

La eficiencia del proceso en presencia de HCO₃⁻ y bajo las mejores condiciones de reacción (pH 6 y 1.2 g L⁻¹ TiO₂), se muestra en la Figura 3 y se compara con la degradación en agua, mostrando un comportamiento muy similar en la velocidad de degradación entre ambos sistemas. Este comportamiento difiere con el esperado, ya que como se mencionó anteriormente la presencia de CO₃²⁻ o HCO₃⁻ en la disolución reduce la disponibilidad de HO• para degradar al contaminante, por lo que es posible que la principal especie oxidante de este sistema no sea el radical hidroxilo.

Por otro lado, es sabido que los h⁺ formados en el proceso fotocatalítico también participan en la degradación del contaminante y que éstos son inhibidos en presencia de donadores de electrones como el yoduro de potasio [4,10]. En este sentido, se realizaron las pruebas de degradación de CPX agregando KI, el comportamiento presentado por este sistema se presenta en la Figura 3, mostrando un efecto negativo en la degradación, especialmente con la mayor concentración de KI ya que los fotohuecos son inhibidos y no permiten la oxidación efectiva del ciprofloxacino; sin embargo, después de 30 min de irradiación, la concentración comienza a disminuir aunque con una velocidad menor que en agua pura. Al ser activado el catalizador con radiación en presencia de KI, se observa además un aumento en la concentración de CPX en la disolución, ya que el fármaco fue previamente adsorbido por el catalizador en oscuridad. Cabe mencionar, que las pruebas de adsorción realizadas no muestran un mayor grado de adsorción después de 30 min en oscuridad y el grado de adsorción del antibiótico en el catalizador es similar a lo reportado por van Doorslaer y col. (2012) cuando se utiliza TiO₂ [5].

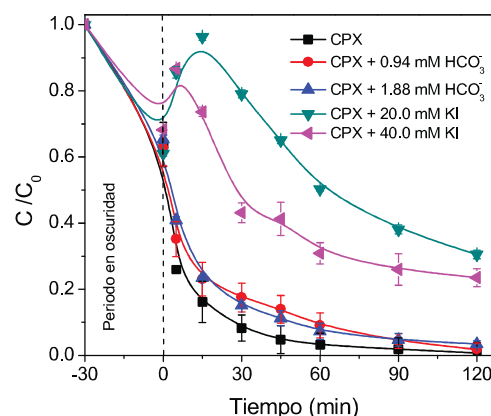


Figura 3. Degradación de ciprofloxacino con TiO₂ sol-gel a pH 6 y 1.2 g L⁻¹ TiO₂ en diferentes matrices: (■) en agua, (●, ▲) en medio alcalino de 0.94 y 1.88 mM de HCO₃⁻ respectivamente, (▼) con 20 mM KI y (◄) con 40 mM KI.

Para el catalizador TiO₂ P25 únicamente se evaluaron las concentraciones más elevadas de HCO₃⁻ (1.88 mM) y de KI (40 mM) para determinar su efecto, exhibiéndose en la Figura 4 una tendencia similar a la degradación de CPX a la mostrada con TiO₂ sol-gel. Sin embargo, con TiO₂ sol-gel se obtienen mejores resultados aún en presencia de KI en comparación con TiO₂ P25 (Tabla 1), lo que se atribuye a las características del catalizador sintetizado vía sol-gel como mayor área superficial y menor valor de banda de energía prohibida.

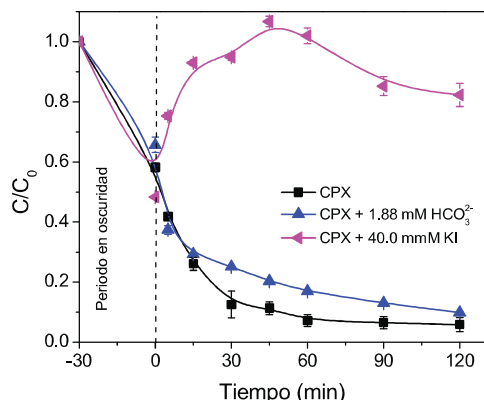


Figura 4. Degradación de ciprofloxacino con TiO_2 P25 a pH 6 y 1.2 g L^{-1} TiO_2 en diferentes matrices: (■) control en agua, (▲) en medio alcalino de 1.88 mM de HCO_3^- y (▲) con 40 mM KI.

Este comportamiento en presencia de especies alcalinas y con KI coincide con lo observado por Rodríguez y col. [4] en la degradación fotocatalítica de norfloxacin, otro antibiótico perteneciente a las fluoroquinonas; los autores demostraron que la degradación principalmente es debida a la actividad de los fotohuecos y del ion radical superóxido, usando TiO_2 como catalizador; mientras que van Doorslaer y col. [5] reportan una participación de más del 60% de fotohuecos y solo 24% de radicales hidroxilo para la degradación de moxifloxacin utilizando también TiO_2 . Por otro lado, empleando un catalizador modificado como $\text{TiO}_2\text{-C}$ sol-gel bajo radiación visible, se ha demostrado que los radicales hidroxilo juegan un papel predominante en la degradación de norfloxacin [10]. Lo anterior demuestra que las especies participantes en la degradación fotocatalítica pueden variar de acuerdo al origen del semiconductor y de las condiciones de reacción. Por otra parte, aunque la inhibición del ion radical superóxido no fue evaluada en este estudio, no se descarta su participación, ya que todas las especies oxidantes generadas en el proceso fotocatalítico contribuyen en cierto porcentaje a la degradación de los contaminantes.

3.3.- Mineralización

Bajo las mejores condiciones de degradación (pH 6 y 1.2 g L^{-1} TiO_2 sol-gel), se cuantificó el abatimiento del carbono orgánico total del ciprofloxacino, logrando 48.9% de mineralización utilizando TiO_2 sol-gel y 67.2% con TiO_2 P25 (Tabla 1). En presencia de HCO_3^- , se observa un porcentaje similar de mineralización con respecto a la degradación control bajo las mejores condiciones de reacción.

Comparando entre ambos catalizadores, se aprecia un grado de mineralización mayor utilizando TiO_2 P25 comparado con TiO_2 sol-gel. Sin embargo, el grado de mineralización obtenida sugiere que la estructura de la quinolona permanece sin degradar, de acuerdo con lo reportado en la literatura [3,4].

La diferencia en la participación de HO^\bullet y h^+ mostrada con HCO_3^- y KI en ambos catalizadores, además del grado de mineralización alcanzado, sugiere que la degradación del fármaco se lleva a cabo a través de diferentes rutas de degradación con los catalizadores evaluados.

Tabla 1. Abatimiento del COT en la degradación de ciprofloxacino a pH 6 y 1.2 g L^{-1} de TiO_2 y en presencia de especies alcalinas.

Catalizador (1.2 g L^{-1})	HCO_3^- (mM)	Degradación (% en 30 min)	Mineralización (% en 120 min)
TiO_2 sol-gel		91.7 ± 3.9	48.9 ± 2.3
TiO_2 sol-gel	1.88	84.9 ± 0.7	46.3 ± 4.0
TiO_2 P25		87.4 ± 4.5	67.2 ± 3.1
TiO_2 P25	1.88	74.8 ± 0.1	67.5 ± 0.7

4. Conclusiones

Se logró llevar a cabo la degradación de ciprofloxacino y se encontró que las mejores condiciones fueron pH 6 y 1.2 g L^{-1} de TiO_2 sintetizado por sol-gel. Bajo las condiciones estudiadas, no hubo diferencia significativa en la degradación del fármaco en agua desionizada con respecto a la presencia de HCO_3^- , lo que indica que el radical hidroxilo no es la principal especie oxidante que participa en la reacción. El KI tuvo un efecto negativo en la degradación del fármaco inhibiendo los fotohuecos generados, los cuales se consideran los principales responsables de la degradación de CPX en este estudio. Las diferencias en el comportamiento de ambos semiconductores tanto en el porcentaje de degradación como en la mineralización, sugiere diferencias en los mecanismos de degradación.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por el soporte financiero y a todo el equipo del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental por el apoyo para la realización de este proyecto.

6. Referencias

- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P. *Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature*. International Journal of Hygiene and Environmental Health. **2011**, 214, 442-448.
- Van Doorslaer X., Dewulf J., Van Langenhove H., Demeestere K. *Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants*. Science of the Total Environment. **2014**, 500-501, 250-269.
- Paul T., Dodd M, C. Strathmann T.J. *Photolitic and photocatalytic decomposition of aqueous*



ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. Water research. **2010**, 44, 3121–3132.

4. Rodríguez E. M., Márquez G., Tena M., Álvarez P. M., Beltrán F. J. *Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin*. Applied Catalysis B: Environmental. **2014** doi:10.1016/j.apcatb.2014.11.002

5. Van Doorslaer X., Heynderickx P. M., Demeestere K., Debevere K., Van Langenhove H., Dewulf J. *TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study*. Applied Catalysis B: Environmental. **2012**, 111–112, 150–156.

6. Pelaez M., De la Cruz A., A. O'Shea K., Falaras P., Dionysiou D. D. *Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst*. Water Research **2011**, 45, 3787–3796.

7. Liu, X., Lv, P., Yao G., Ma, C., Tang, Y., Wu, Y., Huo, P., Pan, J., Shi, W., Yan, Y. *Selective degradation of ciprofloxacin with modified NaCl/TiO₂ photocatalyst by surface molecular imprinted technology*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. **2014**, 441, 420–426

8. Pastrana -Martínez L. M., Faria, J. L., Doña-Rodríguez, J. M., Fernández-Rodríguez, C., Silva, A. M. T. *Degradation of diphenhydramine pharmaceutical in aqueous solutions by using two highly active TiO₂ photocatalysts: Operating parameters and photocatalytic mechanism*. Applied Catalysis B: Environmental **2012**, 113–114, 221–227.

9. Autin O., Hart J., Jarvis P., MacAdam J., Parsons S. A., Jefferson B. *The impact of background organic matter and alkalinity on the degradation of the pesticide metaldehyde by two advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/TiO₂*. Water Research **2013**, 47, 2041–2049

10. Chen M., Chu W. *De radation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO₂ photocatalysis*. Journal of Hazardous Materials. **2012**, 219–220, 183–189.

11. Van Doorslaer X., Dewulf J., De Maerschalk J., Van Langenhove H., Demeestere K. *Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in hospital effluent: Effect of selected matrix constituents*. Chemical Engineering Journal **2015**, 26, 9–16