

Fotodegradación de Ibuprofeno, empleando el nanocomposito Ag/Ag₂O bajo irradiación de luz visible

Montserrat Padilla Villavicencio¹, María De Lourdes Ruiz Peralta¹, Efraín Rubio Rosas² y José Humberto Camacho García¹

¹Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Avenida San Claudio y 18 Sur, C.P. 72570 Puebla, Puebla, México.

²Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Av. San Claudio, S/N, C. P. 72570, Ciudad Universitaria, Cd. de Puebla, Puebla, México.

En la actualidad, los productos farmacéuticos y de cuidado personal, son sustancias biológicamente activas y persistentes en el ambiente¹, los cuales se definen como contaminantes emergentes. La presencia de fármacos en aguas superficiales y subterráneas representa un desafío ambiental ya que, se desconoce los efectos que presentan sobre la salud humana así como el impacto en los organismos acuáticos, por lo que existe una creciente preocupación por el vertido de éstos compuestos, a los diferentes cuerpos de agua^{1,2}. Al mismo tiempo, el desarrollo e implementación de materiales que presenten estabilidad, eficiencia y rendimiento para la degradación de éstos contaminantes. La aplicación de nanomateriales por sus características, han despertado el interés para utilizarlos como alternativa para la descomposición de este tipo de compuestos en los cuerpos de agua.

En el presente trabajo se evalúa la actividad fotocatalítica del nanocomposito Ag/Ag₂O en la degradación del analgésico Ibuprofeno en solución acuosa; el nanocomposito fue sintetizado en dos etapas: síntesis del soporte de óxido de plata y la decoración del soporte con las nanopartículas de plata.

Al llevar a cabo la evaluación fotocatalítica, se pudo observar la formación de subproductos del compuesto problema, debido a la presencia de una banda de absorción a 209 nm y el desplazamiento de la banda característica de 222 nm a 224 nm.

INTRODUCCIÓN

El Ag₂O, es un material semiconductor en polvo marrón que posee una estructura cúbica simple con un parámetro de red de 0.472 nm, ha sido ampliamente utilizado en muchos campos industriales, como agentes de limpieza, conservantes, colorantes, materiales de electrodo y catalizadores para la activación de alcanos y epoxidación de olefinas^{3,4}. La energía de band gap del Ag₂O se reporta que es 1,2 eV con un nivel de energía del borde de +0,2 eV⁵, presenta fotorreactividad y acoplado con otros semiconductores mantiene su estabilidad y aumenta la actividad fotocatalítica. En este trabajo se sintetizó un nanocomposito tipo: metal/semiconductor Ag/Ag₂O, y se evaluó en la fotodescomposición de ibuprofeno bajo irradiación visible, el Ag₂O no es fotoestable, por lo que se estudió el efecto de la decoración de nanopartículas de Ag sobre el soporte

SÍNTESIS

1 Solución acuosa (0.1M) AgNO₃
Solución acuosa (0.1 M) NaOH

Temperatura ~ 90 °C
Tiempo = 21 h
Lavado= agua desionizada/ etanol
Centrifugar= 7000 rpm/ 10 min /
Secar= 60°C

Ag₂O

2 200 mg Ag₂O 1:1 M

Solución acuosa (2.5 X 10⁻⁴ M) Na₂C₂H₃O₂ · 2H₂O + Solución acuosa (2.5 X 10⁻⁴ M) AgNO₃

Funcionalizar por 5 h
Agitación magnética
Temperatura ambiente

Impregnación Ag/Ag₂O

6 mL de solución NaBH₄ a baja temperatura

Centrifugar= 8500 rpm / 10 min /
Lavar= etanol
Secar= 60°C

3 200 mL IBU solution (8 ppm)

Catalizador Ag₂O (200 mg)

Flujo de aire
Agitación constante
Temperatura controlada 22 °C
Irradiación de luz visible

Lámpara UV Spectra con luz blanca y una potencia de 8 Watts, 0.32 Amps, 115 V-50-60 Hz, longitud de onda de 254 nm, utilizando un filtro de corte ultravioleta (1 < 420 nm) solar para la fuente de luz visible.

La muestra fue irradiada con luz visible por 220 minutos.

Agitación en oscuro durante 45 min

FOTOCATÁLISIS

RESULTADOS

SEM

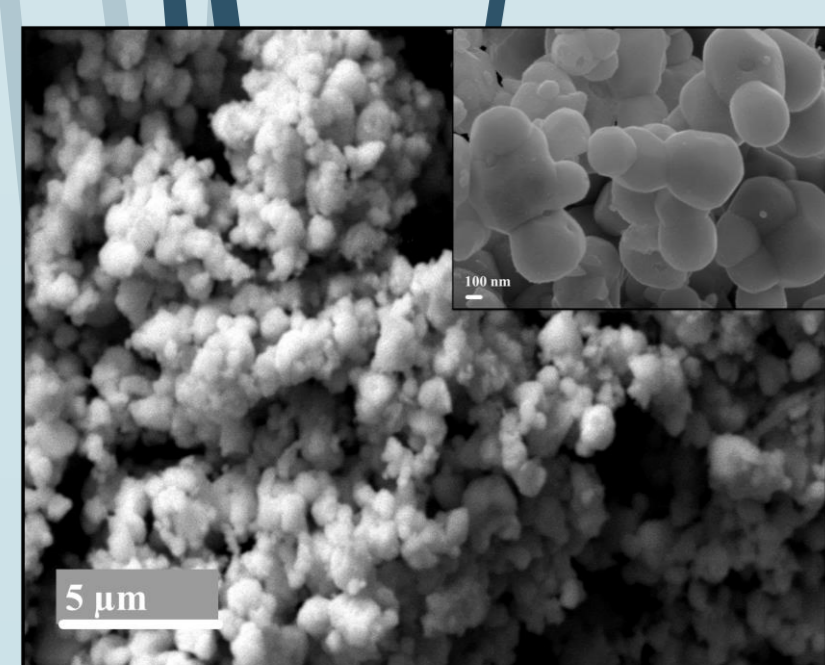


Figura 1. Micrografías típicas SEM de las nanopartículas de óxido de plata (Ag₂O).

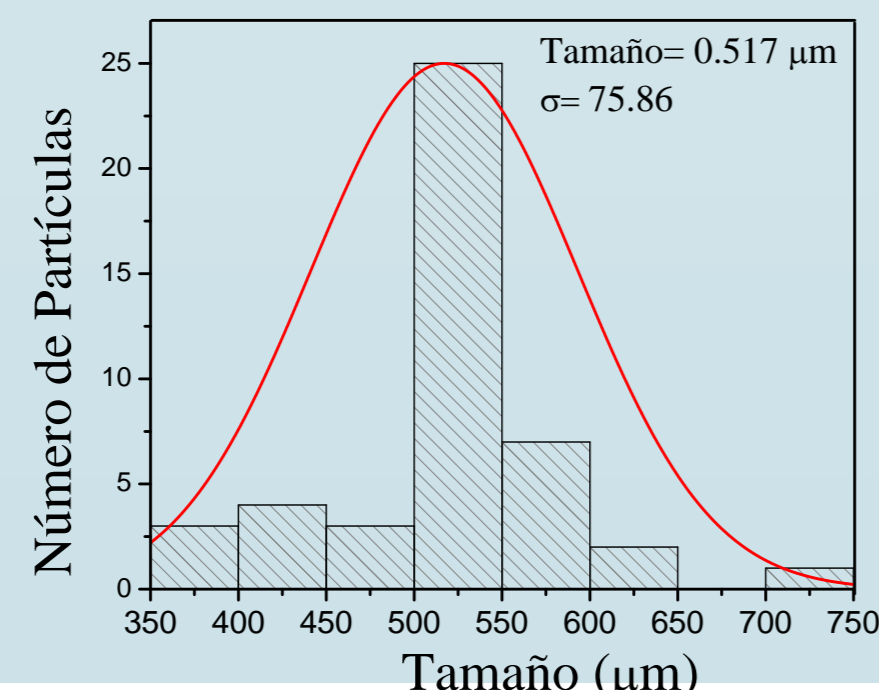


Figura 2. Histograma de distribución de tamaño del soporte óxido de plata (Ag₂O). El tamaño promedio de nanopartículas de Ag₂O es de 0.517 μm.

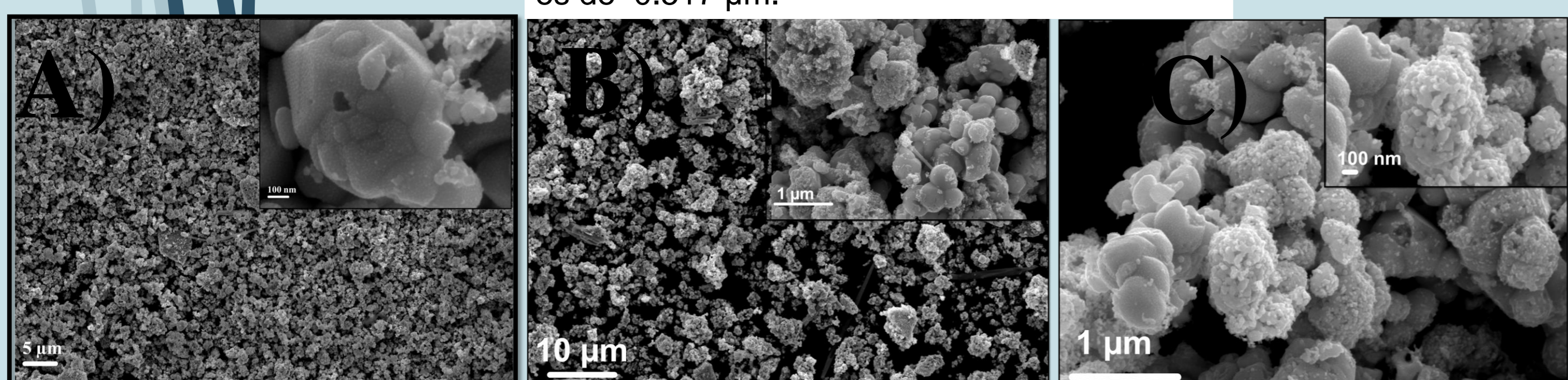


Figura 3. Micrografías típicas SEM de los nanocompositos Ag/Ag₂O crecidos a diferentes volúmenes del citrato [Ag⁺: NaBH₄:Cit] A) 1:2:3; B) 1:2:1.5; C) 1:2:0.75.

DRX

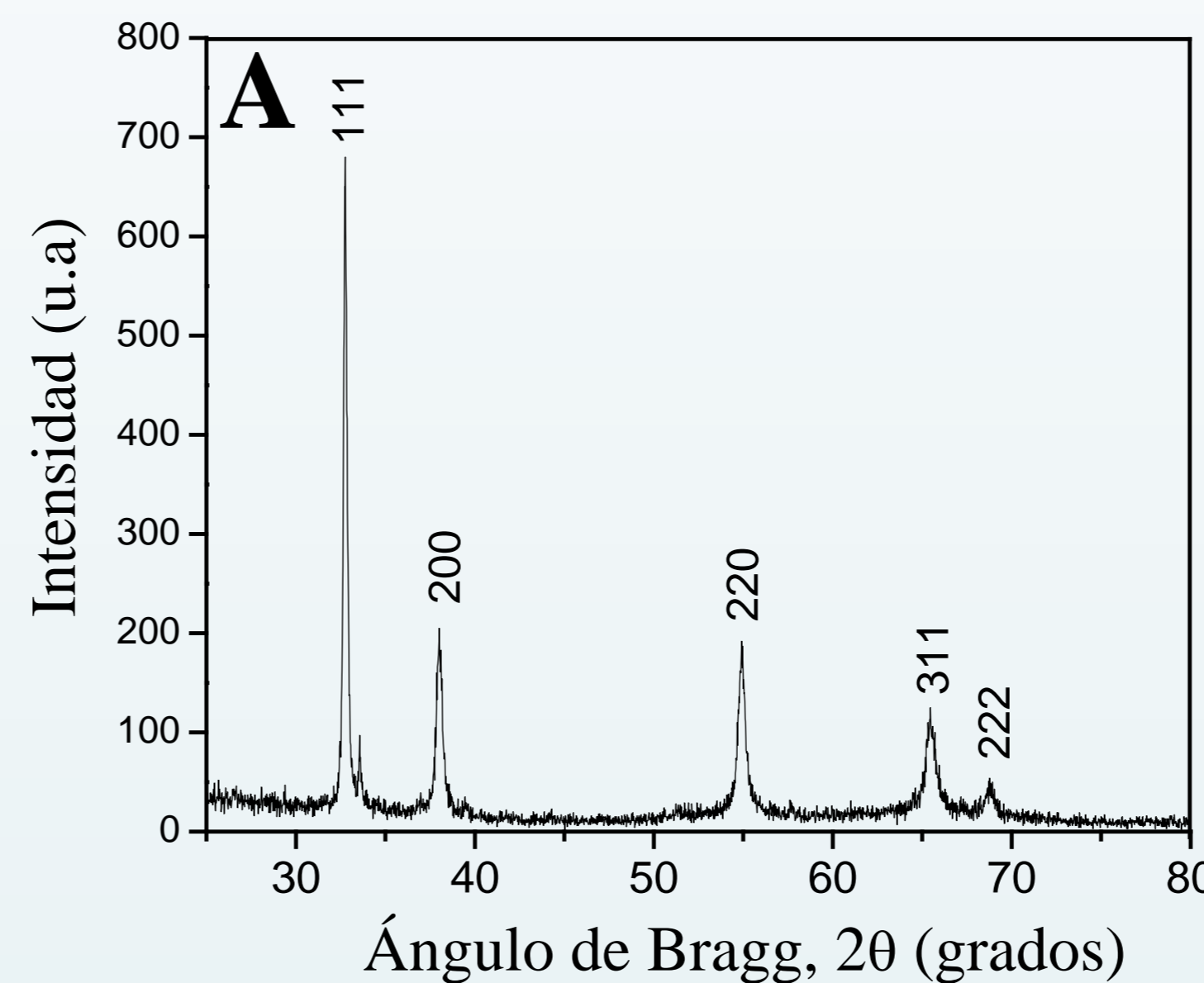


Figura 4. Patrón de Difracción de Rayos X del soporte Ag₂O; de acuerdo a la ficha JCPDS 76-1393 corresponde al Ag₂O con estructura cúbica simple.

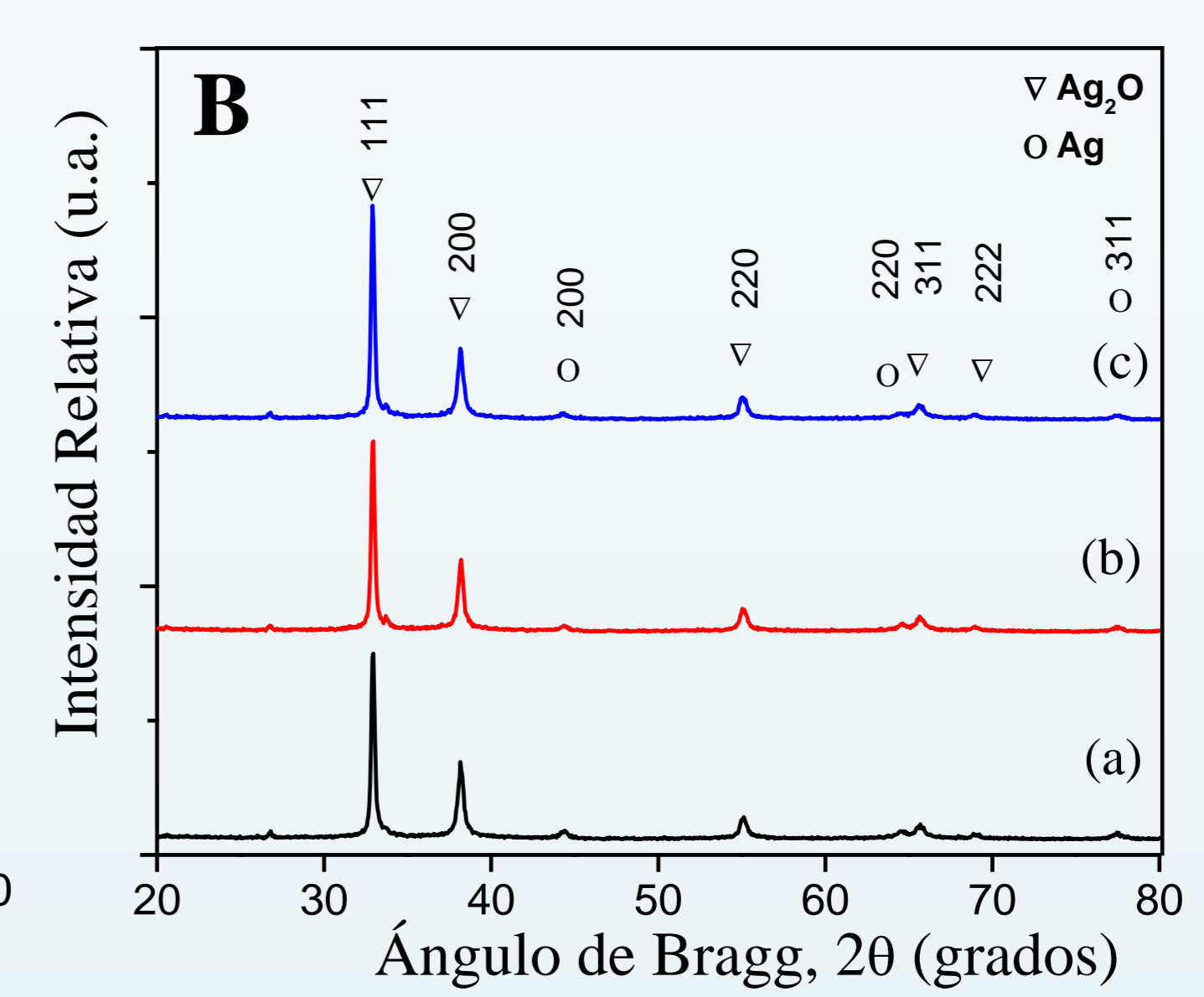


Figura 5. Patrones de Difracción de Rayos X de los nanocompositos de Ag/Ag₂O sintetizados a diferentes relaciones de [Ag⁺: NaBH₄:Cit] (a) 1:2:3; (b) 1:2:1.5; (c) 1:2:0.75. La plata presenta una fase cúbica centrada en las caras fcc de acuerdo a la ficha JCPDS 76-1393.

DRS

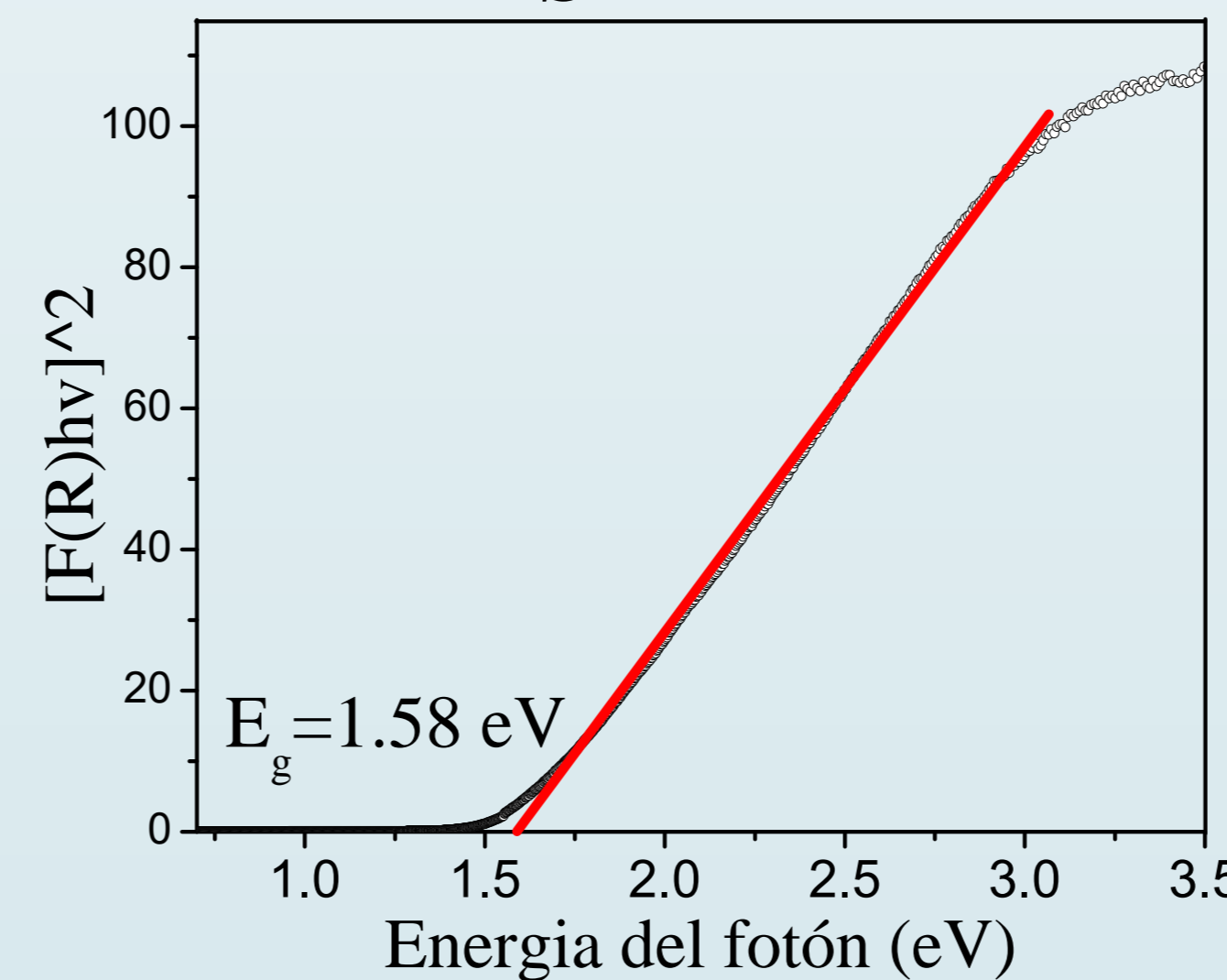


Figura 6. Espectro de Reflectancia Difusa del Ag₂O (el valor de la brecha prohibida, fue calculado empleando el Formalismo Kubelka-Munk).

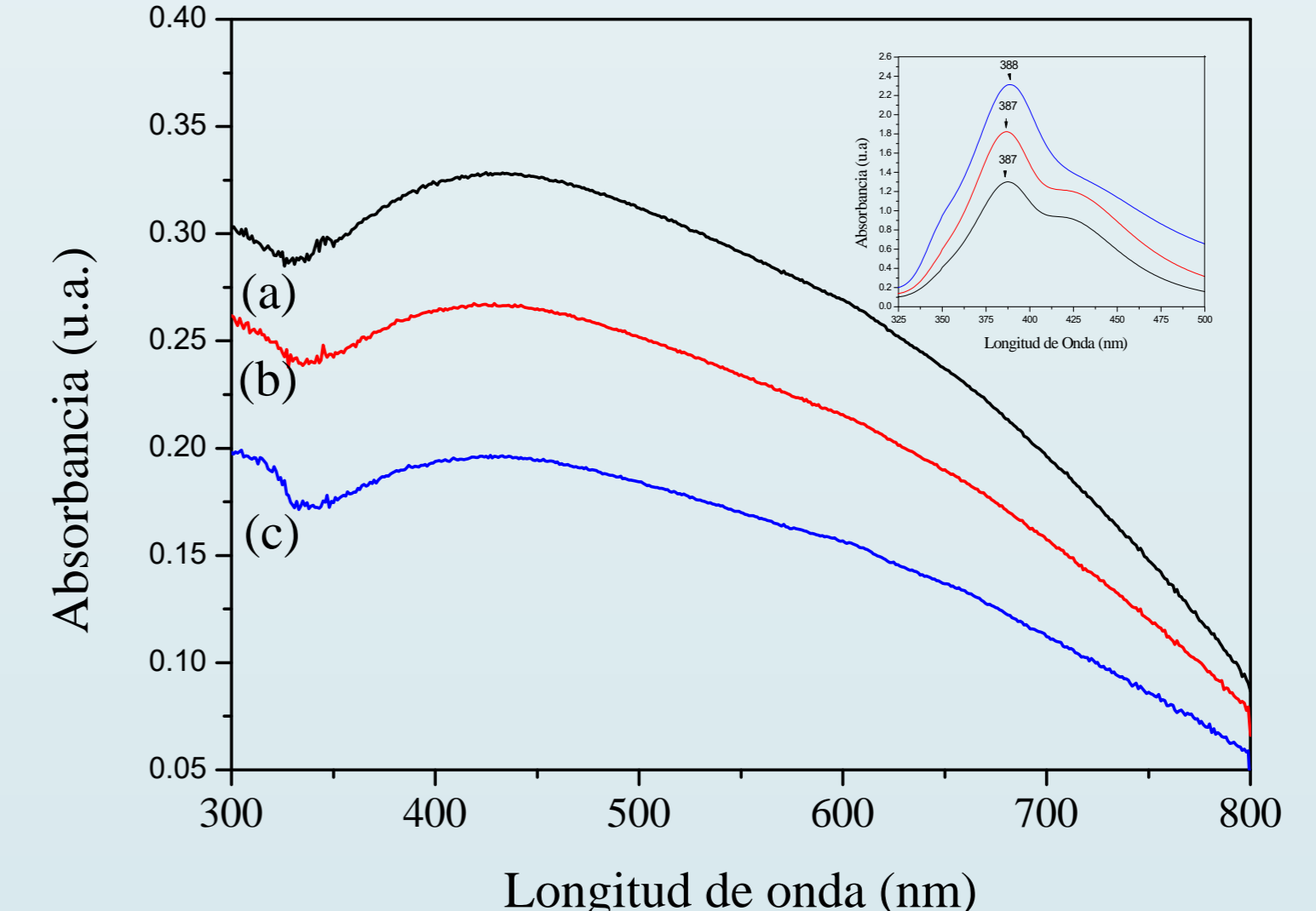
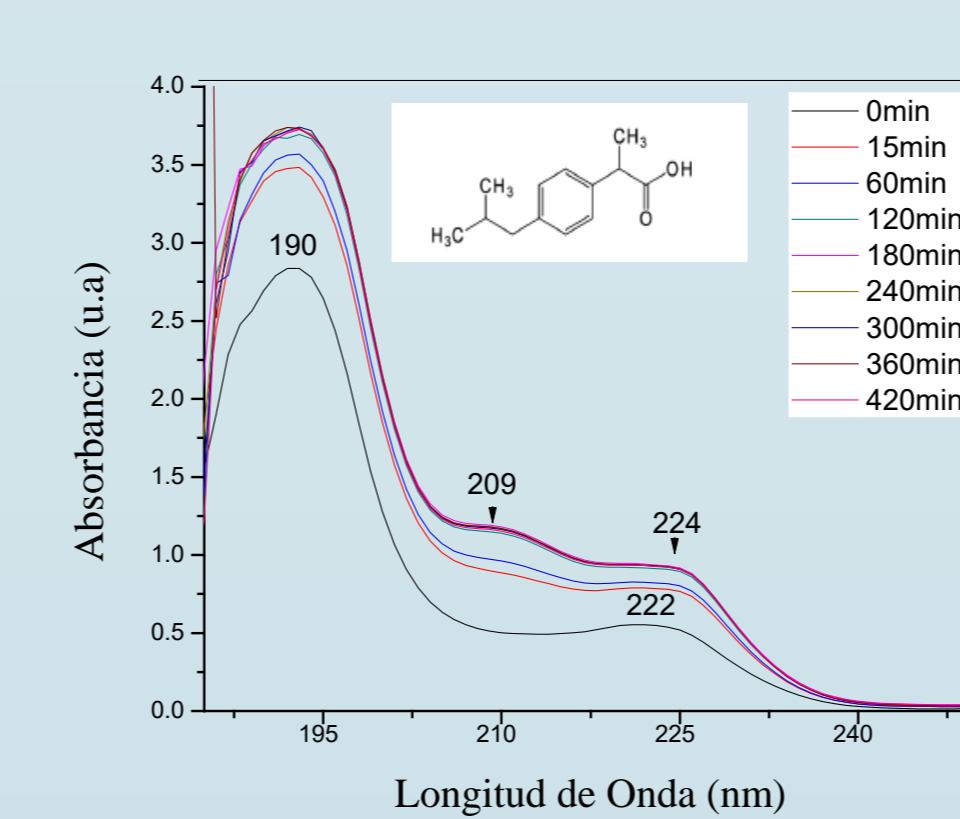


Figura 7. Espectros de Absorbancia de los nanocompositos Ag/Ag₂O sintetizados [Ag⁺: NaBH₄:Cit] : a) 1:2:3; b) 1:2:1.5; c) 1:2:0.75.

FOTOCATÁLISIS



- 209: Asignada a la formación de subproductos, debido a un posible cambio estructural por medio de la hidroxilación del grupo carboxílico⁶
- 224 nm: Banda asociada a la descomposición parcial del anillo del benceno que se encuentra en la estructura del IBP⁷

Figura 8. Espectro de absorción del Ibuprofeno, a diferentes tiempos de irradiación utilizando Ag₂O como fotocatalizador.

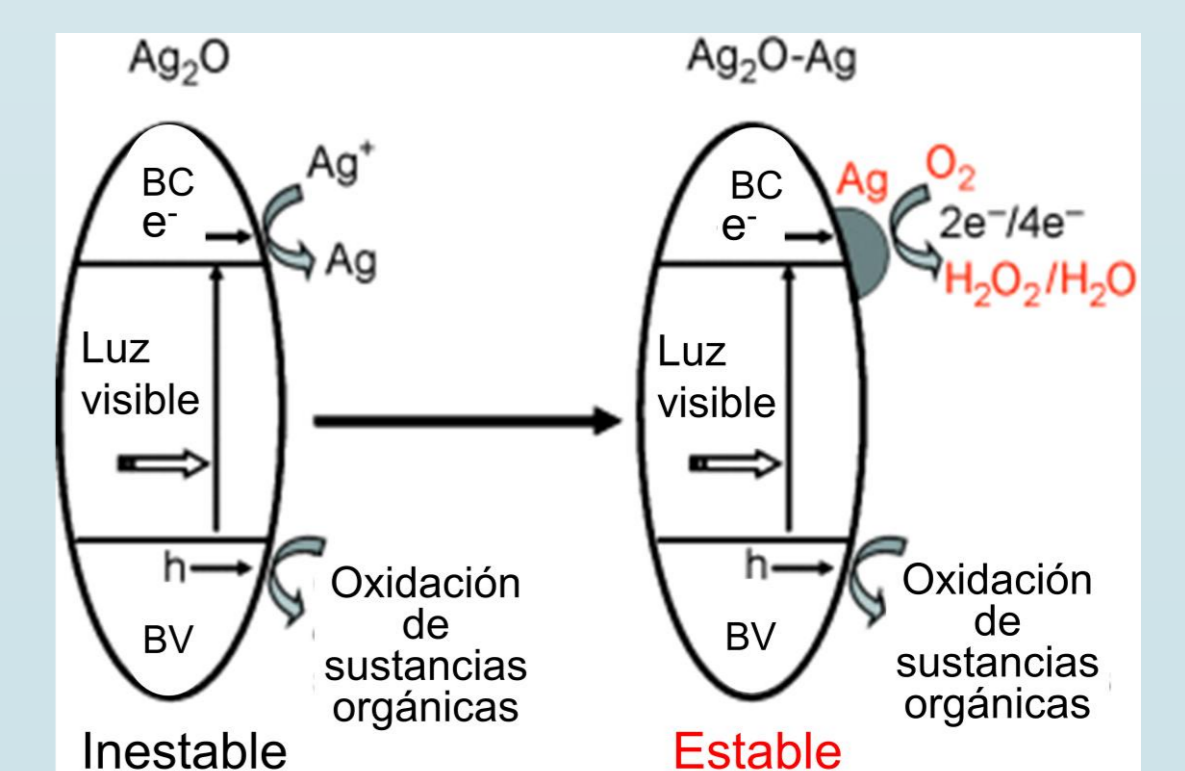


Figura 9. Diagrama de fotodegradación del Ag₂O y el nanocomposito Ag₂O/Ag⁸

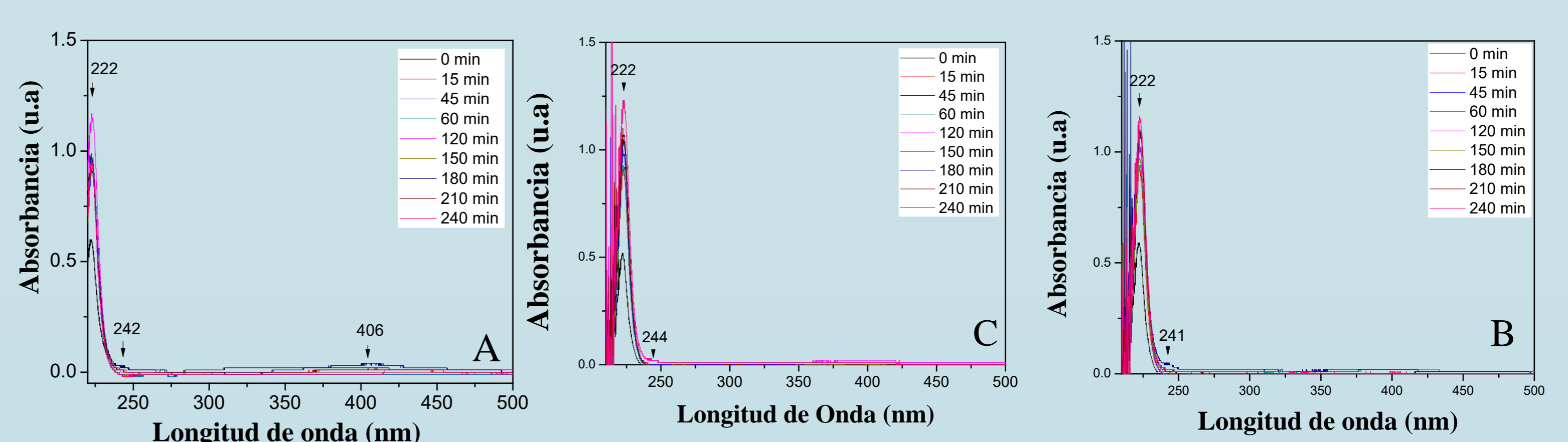


Figura 10. Espectros de absorción del Ibuprofeno, utilizando el nanocomposito Ag/Ag₂O sintetizados a diferentes volúmenes de [Ag⁺: NaBH₄:Cit] : A) 1:2:3; B) 1:2:1.5; C) 1:2:0.75.

- El Ag₂O fue sintetizado exitosamente por el método hidrotérmal.
- El Ag₂O presenta fotorreactividad en la región del visible, donde su valor de brecha prohibida es de 1.5 eV.
- El ibuprofeno, bajo irradiación de luz visible con el catalizador Ag₂O presenta la formación de subproductos.
- El estudio comparativo de los nanocompositos muestra la aparición de dos bandas secundarias alrededor de 242 y 406

[1] Santos L., Araujo A., Fachini A., Peña A., Delerue-Matos C., Montenegro M., (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 45-95.

[2] Boroski M., Rodrigues C., Garcia L., Santiago L., Nozaki J., Hioke N. (2009). Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *J. Hazard. Mat.* 162, 448-454.

[3] Wang, X., Wu, H. F., Kuang, Q., Huang, R. B., Xie, Z. X., & Zheng, L. S. (2009). Shape-dependent antibacterial activities of Ag₂O polyhedral particles. *Langmuir*, 25(4), 2774-2778.

[4] Rothová, J., & Schröder, D. (2007). One-phase models for catalysis: Alkane activation and olefin epoxidation by the trivalent cation Ag₂O. *Journal of the American Chemical Society*, 129(49), 15311-15318.

[5] Xu, Y., & Schoonen, M. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3-4), 543-556.

[6] Michael, L., Achilleos, A., Lambropoulou, D., Torres, V. O., Pérez, S., Petrović, M., ... & Fatta-Kassinos, D. (2014). Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 1015-1027.

[7] Choin, J., Kossick, H., Fischer, C., Flechtig, G. U., Frunza, L., & Schulz, A. (2013). Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutants in water over titania catalyst. *Environmental*, 129, 569-598.

[8] Jiang, W., Wang, X., Wu, Z., Yue, X., Yuan, S., Lu, H., & Liang, B. (2015). Silver oxide as superb and stable photocatalyst under visible and near-infrared light irradiation and its photocatalytic mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(3), 832-841.