

Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio

Photocatalytic Degradation of Ibuprofen Using Titanium Dioxide

Marcela Papamija^a, Víctor Sarria^b

PALABRAS CLAVES

Aguas residuales, catalizador, fotocátalisis heterogénea, procesos de oxidación avanzada.

KEY WORDS

Advanced oxidation processes, catalyst, heterogeneous photocatalysis, wastewater.

RESUMEN

En este artículo se presenta la exploración de la degradación de un contaminante emergente, el ácido 2-(p-isobutilfenil) propiónico (ibuprofeno, IB), en solución acuosa, por medio de fotocátalisis heterogénea. Se evaluó la eficiencia de la degradación de este antiinflamatorio usando dióxido de titanio Degussa P-25 en suspensión o inmovilizado en anillos de vidrio. Se evaluó el efecto de la cantidad de catalizador en suspensión (0, 50 y 200 mg/L de TiO₂). Los resultados indican que con 200 mg/L de TiO₂ y 50 mg/L de IB se obtiene la mayor eficiencia con una remoción de 80,64% de IB en 240 minutos.

ABSTRACT

This study explores the degradation of an emerging contaminant, ibuprofen (IB) in water through photocatalysis heterogeneous. For this aim, the efficiency of the degradation of this anti-inflammatory using titanium dioxide Degussa P-25 in suspension or immobilized on a glass rings, was evaluated. The effect of the amount of catalyst in suspension, tested 0, 50 and 200 mg/L TiO₂ was also evaluated. The results of this study show that, the best results of 80.64% degradation of initial IB were obtained during 240 minutes with 200 mg/L TiO₂ and 50 mg/L of IB.

a Ingeniera Química. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Bogotá D.C., Colombia.

✉ marcepapa@hotmail.com

b PhD. en Ciencias. Profesor asociado, Departamento de Química, Universidad de los Andes. Bogotá D.C., Colombia.

✉ vsarria@uniandes.edu.co

INTRODUCCIÓN

Debido al avanzado desarrollo industrial y tecnológico que ha venido experimentando Colombia y al gran aumento de las industrias, se ha incrementado la emisión de residuos contaminantes en fase líquida; por tanto, es importante encontrar una forma efectiva de tratar estos contaminantes o de implementar procesos para la descontaminación de los efluentes.

A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias peligrosas que no se eliminan por un tratamiento convencional, ya que presentan concentraciones elevadas de contaminantes o dada la naturaleza química de éstos. Muchos de los compuestos orgánicos en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial, debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo. En estudios recientes se ha demostrado la presencia de compuestos farmacéuticos en ríos y lagos; pesar de que su concentración es relativamente baja, estos compuestos pueden provocar consecuencias toxicológicas considerables [1]. Las aguas residuales industriales de empresas farmacéuticas tienen contaminantes importantes como el diclofenaco, naproxeno, sertralina, tamoxifen e ibuprofeno [2, 3, 4]. El ácido 2-(p-isobutilfenil) propiónico (IB) (Figura 1), es un medicamento, de la familia de los antiinflamatorios no esteroideo, utilizado contra problemas musculares y desordenes inflamatorios. El IB se ha convertido en un foco importante de investigación, ya que es un micro contaminante emergente con un alto impacto económico y ambiental, que se ha reportado en concentraciones en el rango de 0,49 a 990 µg/L [3, 4].

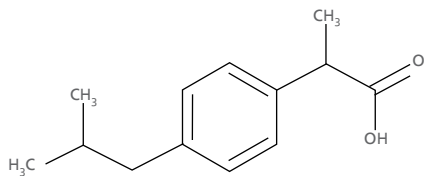
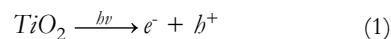


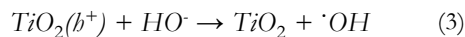
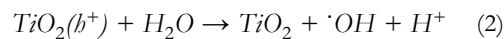
Figura 1. Estructura química del ácido 2-(p-isobutilfenil) propiónico

Dentro de las alternativas actualmente exploradas para remediación de aguas contaminadas, se están estudiando los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (POAs). Los POAs hacen parte de una familia de tecnologías que utiliza la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Los POAs se diferencian entre sí en la forma en la que los generan y los más estudiados utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta y fotocatalisis [3]. Uno de los aspectos más importantes de la fotocatalisis consiste en trabajar con un material disponible como el dióxido de titanio (TiO_2). El TiO_2 es un material semiconductor, relativamente económico y muy estable químicamente.

La foto-catalisis heterogénea sobre dióxido de titanio es uno de los procesos más estudiados. El TiO_2 es un semiconductor que cumple la función de catalizador, por lo tanto, aumenta la velocidad de reacción sin alterar el equilibrio; se activa con la luz ultravioleta y produce radicales ($\cdot\text{OH}$), los cuales oxidan la materia orgánica del contaminante. La remoción del contaminante ocurre cuando el catalizador (TiO_2) es irradiado por la luz UV. Esta fuente de energía excita a un electrón promoviéndolo desde la banda de valencia (baja energía) hacia la banda de conducción (alta energía), lo cual deja un hueco positivo en la primera banda. El mecanismo se muestra a continuación:



Este hueco, al entrar en contacto con el agua (H_2O) o con un ion OH^- , produce los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).



Las especies formadas logran modificar químicamente a la sustancia contaminante y la convierten en sustancias intermediarias inofensivas y biodegradables para el medio ambiente.

En [4], se realiza una interesante recopilación de estudios recientes (1997-2007) orientados a la exploración de los POAs como alternativas para la degradación de residuos farmacéuticos. Se destaca el uso de la fotocatalisis heterogénea y también la aplicación sobre diversos compuestos. No obstante, el ibuprofeno ha recibido una menor atención. Se resaltan los estudios realizados a escala de laboratorio, en los que se explora la aplicación de ondas de ultrasonido [5] y de varios sistemas híbridos sono-fotocatalisis, $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$ /sonolisis y sono-Foto-Fenton. Con este último sistema, se alcanzaron remociones del IB hasta del 95% y de remoción del carbono orgánico disuelto, hasta del 66% [6]. El IB ha sido objeto igualmente de estudios exploratorios en sistemas fotocatalíticos a escala piloto usando radiación solar [7]. Este estudio presenta resultados promisorios respecto a esta alternativa de tratamiento para el IB.

Así pues, en este artículo se presentan los resultados experimentales de la degradación del ácido 2-(p-isobutilfenil) propiónico (ibuprofeno, IB), en solución acuosa, por medio de fotocatalisis heterogénea usando TiO_2 a escala de laboratorio.

METODOLOGÍA

MATERIALES Y REACTIVOS EMPLEADOS

Se utilizó ibuprofeno comercial, agua ultra pura Milli-Q e hidróxido de sodio para aumentar el pH de la solución hasta $\text{pH} = 8,0$. Se trabajó este pH, dado que se ha reportado una mayor solubilidad del IB en agua a este valor [8]. Para lograr una buena solubilización, se sometió la solución a ultrasonido durante 20 minutos.

El TiO_2 fue Degussa P-25, que es una mezcla de 80% anatasa y 20% rutilo con un área superficial de aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN

Se estudió el efecto de la cantidad del catalizador TiO_2 Degussa P-25 (0, 50 y 200 mg/L) y el efecto de la presentación del catalizador, sea en suspensión o inmovilizado. Se trató una solución sintética con ibuprofeno como contaminante a diferentes concentraciones (25 y 50 mg/L). Se trabajó con concentraciones más elevadas que las reportadas en medios naturales, dado que se espera que los POAs puedan ser útiles en situaciones de contaminaciones puntuales y concentradas, tales como efluentes de unidades de producción de industrias farmacéuticas, y no en situaciones diluidas, como cuerpos de aguas abiertos (ríos, lagos, etc.).

Una vez preparada la solución con IB, se agrega a cada una de las 3 muestras las diferentes cantidades de catalizador 0, 50 y 200 mg/L. Cada una de estas muestras se dispuso en erlenmeyers de 100 mL cada uno, para llevarlos al reactor y empezar la degradación.

Los experimentos de fotodegradación del IB se realizaron en una caja de aluminio equipada con 5 lámparas de luz ultravioleta Lexmana de 32W. Las lámparas dispuestas en la parte superior de la caja presentan un espectro de emisión en la región de 300 a 400 nm, con un máximo a 360 nm de longitud de onda.

El reactor totalmente aislado de la luz visible cuenta con un sistema de ventilación para mantenerlo a una temperatura constante dentro del reactor de 40°C , luego de dejar precalentar por una hora.

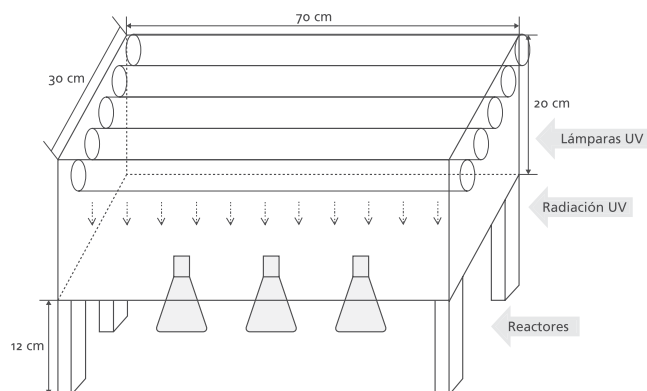


Figura 2. Esquema del fotorreactor ultravioleta empleado para los experimentos de fotodegradación del ibuprofeno

INMOVILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Para la inmovilización del TiO_2 en anillos de vidrio, se utilizó el método de impregnación simple (basado en mecanismos de difusión) seguido de calcinación. Los anillos de vidrio fueron puestos en contacto con una suspensión de 500 mg/L de TiO_2 y luego se procedió a calentar en una mufla 47900 Barnstead, en la cual se realizaron incrementos de temperatura a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ durante 2 horas hasta alcanzar 600°C [9].

SEGUIMIENTO DE LAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN

Las cinéticas de degradación fueron seguidas utilizando cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Se usó un equipo Waters 2695 acoplado a un detector de arreglo de diodos Waters 996. Se empleó como fase móvil una mezcla de 20 mM de fosfato de sodio como solución buffer (pH 7), acetonitrilo en proporción 65%:35% y un flujo volumétrico de 1 mL/min. Se utilizó una columna analítica (Allsphere ODS 2-5 μm), con una longitud de 250 mm, temperatura $20 \pm 3^\circ\text{C}$. El método empleado fue isocrático, se inyectó 10 μL de muestra y el tiempo de corrida fue de 20 min por muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

COMPARACIÓN DEL TiO_2 EN SUSPENSIÓN VS. INMOVILIZADO

Siguiendo el método de inmovilización del TiO_2 presentado en la parte experimental, por diferencia de peso seco se obtuvo indirectamente la cantidad de catalizador fijado a la superficie de los anillos de vidrio y se consiguió un valor de 50 mg TiO_2/g Vidrio. Se utilizaron 0,1 g de vidrio con catalizador soportado, para obtener una cantidad de TiO_2 en suspensión de 5 mg $\text{TiO}_2/100$ mL (50 mg/L) que fuese equivalente a la cantidad utilizada en los experimentos en suspensión.

La Figura 3 presenta la comparación de la evolución de la concentración de IB en función del tiempo de tratamiento fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado, en anillos de vidrio y en suspensión.

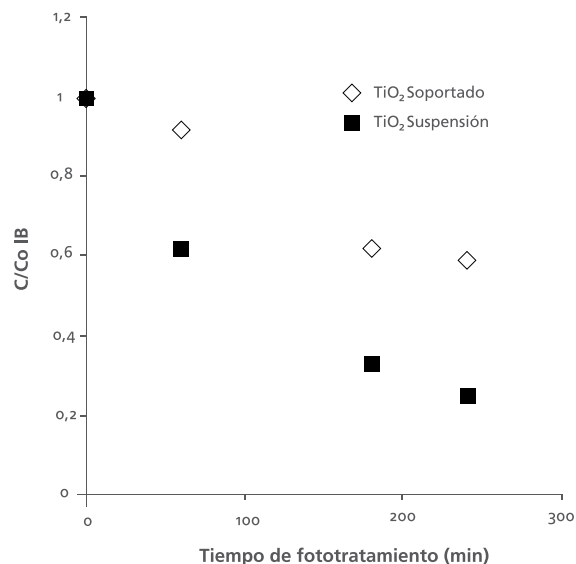


Figura 3. Evolución de la concentración de ibuprofeno en función del tiempo de tratamiento foto catalítico con $[\text{TiO}_2]=50$ mg/L inmovilizado en anillos de vidrio y en suspensión

La eficiencia de degradación al término de 240 min (4 horas) del TiO_2 inmovilizado en anillos de vidrio fue del 42% y para el dióxido de titanio en suspensión a la misma cantidad de catalizador fue del 75%. Con esto, se puede observar que para los dos casos presentados las eficiencias mayores de degradación de IB corresponden al TiO_2 en suspensión. Lo anterior se puede atribuir a que el TiO_2 en suspensión no presenta elevadas limitaciones de transferencia de masa, ya que éste circula a través de todo el montaje, amplía el área de contacto y se facilita así la transferencia de masa. Con respecto a esta última, el soporte hace que se creen límites entre el reactante y el producto debido a que actúa como una barrera que obstaculiza el flujo de electrones [10]. Además, al soportar el dióxido de titanio en los anillos de vidrio no se puede predecir si quedó perfectamente distribuido el catalizador, esto genera acumulación de TiO_2 , lo cual impide que todo éste se active con la luz y se generen los radicales oxidantes. Lo anterior hace que la superficie de TiO_2 activada sea menor con respecto a la que se genera en suspensión [11].

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR TiO₂ EN SUSPENSIÓN Y DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE IB

La cantidad de catalizador y la concentración inicial de IB son variables primordiales en la fotocatalisis heterogénea, porque pueden afectar la velocidad de reacción y disminuir la energía de activación requerida.

Basados en resultados previos [12] en los cuales se han encontrado cinéticas de degradación de pseudo primer orden, los perfiles de concentración de IB respecto al tiempo de degradación pueden ser correlacionados mediante la velocidad de reacción de fotocatalisis. Al emplear el método integral para una reacción de primer orden, como se muestra a continuación:

$$r = - \frac{dC_a}{dt} = K_{ap} * C_a \quad (4)$$

Donde K_{ap} es la constante aparente, C_a corresponde a la concentración de IB y r es la velocidad de reacción. Tomando como límites de la integral $C_a=C_{a0}$ en $t=0$, se obtiene la relación:

$$\ln \frac{C_{a0}}{C_a} = K_{ap} t \quad (5)$$

La ecuación 5 ayuda a realizar una linealización que permite aproximar este experimento a un modelo de reacción de pseudo primer orden.

Al usar esta misma ecuación, se determina la constante de velocidad de reacción aparente K_{ap} , que equivale a la pendiente de la regresión lineal de cada uno de los perfiles para las diferentes concentraciones de TiO₂. En la Figura 4 se compara el comportamiento de la K_{ap} de la reacción con respecto a la cantidad de TiO₂ para dos concentraciones de IB, 25 y 50 mg/L, respectivamente. Si inicialmente se considera la curva para IB 50 mg/L, cuando se usa 0 mg/L de TiO₂, se reporta una constante de velocidad aparente de 0,0002 min⁻¹; esto es el reflejo de procesos de fotoli-

sis, poco significativos. La K_{ap} se hace más grande a medida que incrementa la cantidad de catalizador de 0 a 50 mg/L y alcanza valores máximos cercanos a 0.006 min⁻¹.

Para valores superiores a 50 mg/L de TiO₂ no se observa un cambio significativo de la K_{ap} . Este comportamiento se puede atribuir a: (i) la formación de compuestos intermedios altamente oxidados, sobre los cuales es más difícil realizar una oxidación suplementaria; (ii) un efecto de pantalla provocado por las partículas de TiO₂ que impiden la entrada de la irradiación al seno del reactor, lo que disminuye la eficiencia cuántica del proceso.

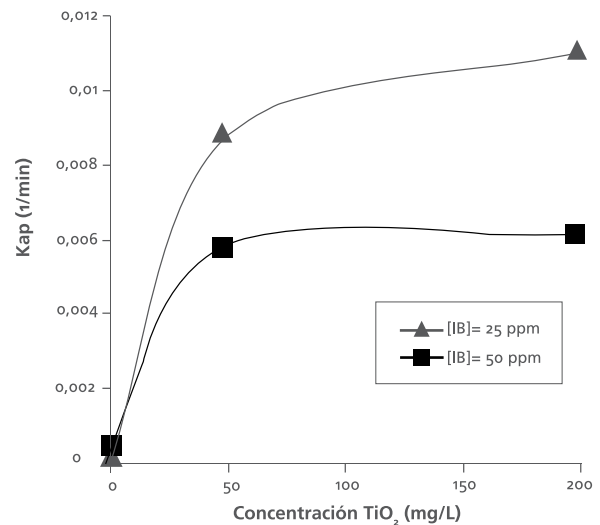


Figura 4. Evolución de la constante aparente de reacción K_{ap} vs. la cantidad de catalizador TiO₂ a dos diferentes concentraciones iniciales de ibuprofeno

Para la concentración de IB de 25 mg/L se observa que la curva toma valores mayores de K_{ap} con respecto a 50 mg/L de IB. Se alcanza un valor máximo de la K_{ap} de 0,011 min⁻¹. Esto indica que la degradación ocurre a mayor velocidad en concentraciones bajas de contaminante. Lo anterior se puede atribuir debido a que existe menos competencia por los sitios activos disponibles en una cantidad de catalizador determinada [13].

CONCLUSIONES

Se evaluó la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea para la degradación de ibuprofeno en solución acuosa. Se evaluó el catalizador TiO₂ Degussa P-25 en suspensión comparado con el inmovilizado en anillos de vidrio. La mayor eficiencia se obtuvo con el TiO₂ en suspensión, lo cual es atribuible a que se presenta una menor limitación por fenómenos de transferencia de masa entre el catalizador y el contaminante por degradar.

Se encontró que la cantidad de TiO₂ tiene un efecto en la fotodegradación de ibuprofeno y que el mejor valor en el rango evaluado fue de 50 mg/L. Con esta cantidad de TiO₂ se alcanzó un porcentaje de fotodegradación de 80.64% en un tiempo igual a 240 minutos.

Se verificó la importancia que tiene la concentración inicial del contaminante IB como un factor determinante en la fotodegradación. Se halló que a menor concentración de éste se obtiene una mayor constante de velocidad aparente K_{ap} . Sin embargo, son necesarios más trabajos en este sentido con el fin de determinar una concentración óptima de contaminante en el rango evaluado, al igual que trabajar con concentraciones cercanas a las reportadas en los cuerpos de agua. Adicionalmente, se deberá poder responder a un balance de masa completo, siguiendo la evolución del carbono orgánico disuelto y de la biocompatibilidad de los intermediarios de degradación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Fundación para la Promoción de la Investigación y la Tecnología del Banco de la República de Colombia, por el apoyo económico al proyecto 273 de 2009.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez.**
“Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation”. *Water research*. Vol.42, No. 3, February 2008, pp. 585-594.
- [2] **E. R Cooper, T. Siewicki, K. Phillips.**
“Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment”. *Science of The Total Environment*. Vol. 398, No. 1-3, 15 July 2008, pp 26-33.
- [3] **C. Lacey, G. McMahon, J. Bones, L. Barron, A. Morrissey, J.M Tobin.**
“An LC-MS method for the determination of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plant influent and effluent samples”. *Talanta*. Vol. 75, No. 4, May 2008, pp 1089-1097.
- [4] **M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos.**
“Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes”. *Environment International*, Vol 35, No 2, February 2009, pp. 402-417.
- [5] **F. Méndez-Arriaga, R. Torres, C. Petrier, S. Esplugas, J. Giménez, C. Pulgarin.**
“Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen”. *Water Research*. Vol. 42, No.16, October 2008, pp. 4243-4248.
- [6] **F. Méndez-Arriaga, R. Torres, C. Petrier, S. Esplugas, J. Giménez, C. Pulgarin.**
“Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes”. *Water Research*. Vol. 43, No. 16, September 2009, pp. 3984-3991.
- [7] **F. Méndez-Arriaga, M. Maldonado, J. Giménez, S. Esplugas, S. Malato.**
“Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up”. *Catalysis Today*. Vol. 144, No. 1-2, 15 June 2009, pp. 112-116.

- [8] **E.L. Guisado, M.E. Gil, M.A. Camacho, A.I. Torres.**
“Estudio de solubilidad de ibuprofeno en medio acuoso: Elaboración de una formulación líquida de uso pediátrico”. VI Congreso de la Sociedad Española de Farmacia Industrial y Galénica (SEFIG), 3ª Jornadas de Tecnología Farmacéutica (AEFI). *Tecnología Farmacéutica*. pp. 161-164. Fecha de consulta: 8 de septiembre del 2008. Disponible en: http://www.sefig.org/doc/Congreso%20Granada/TF/042_TF.pdf
- [9] **J. Marín, J. A. Navío, L. A. Ríos, G. Restrepo.**
“Soporte de Nuevas Películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis”. *Química Nova*, Vol. 19, No. 6, 2008, pp. 9-20.
- [10] **A. E. Cassano, O. Alfano, R. J. Brandi, C. A. Martín.**
“Diseño de reactores para fotocatálisis: conceptos fundamentales”. En *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. M.A. Blesa (ed.). La Plata, Argentina: Cyted, 2001. Fecha de consulta: 8 de septiembre del 2008. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/16cap10.pdf>.
- [11] **J. B. Gálvez, S. M. Rodríguez, J. Peral, B. Sánchez, A. Cardona.**
“Diseño de reactores para fotocatálisis: evaluación comparativa de las distintas opciones”. En *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. M.A. Blesa (ed.). La Plata, Argentina: Cyted, 2001. Fecha de consulta: 8 de septiembre del 2008. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/17cap11.pdf>
- [12] **L. Gomez, V. Sarria.**
“Fotodegradación heterogénea de Bisfenol-A en agua con dióxido de titanio”. *Química Nova*. Vol. 32, No. 5, 2009, pp. 1164-1169.
- [13] **A. Coelho, C. Sans, A. Agüerac, M. J. Gómez, S. Esplugas and M. Dezottia.**
“Effects of ozone pre treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment”. *Science of The Total Environment*. Vol.407, No. 11, 15 May 2009, pp. 3572-3578.