

## CATALIZADORES EN BASE A HIERRO SOPORTADO EN NANOTUBOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3$ PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE ATENOLOL

Laura Lericí<sup>a</sup>, Candelaria Leal Marchena<sup>a</sup>, Agostina Córdoba<sup>a</sup>, Claudio Varela Lopez<sup>a</sup>, Cristian Campos Figueroa<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Córdoba, Argentina

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Químicas - Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

\*E-mail: llerici@frc.utn.edu.ar

### Resumen

La contaminación debida a residuos farmacológicos y cosméticos es un fenómeno cuyos efectos sanitarios y ambientales aún no son lo suficientemente conocidos. Este grupo de “contaminantes emergentes”, comprende a los productos farmacéuticos y del cuidado personal, esteroides, surfactantes, pesticidas y colorantes, entre otros. Su descarga y permanencia en el medioambiente genera una creciente preocupación debido a los posibles riesgos para la salud de los seres humanos y los efectos nocivos sobre los sistemas ecológicos. Se sintetizaron y caracterizaron nanotubos de alúmina impregnados con 2, 6 y 10 % de hierro, para ser empleados en la degradación fotocatalítica del Atenolol (ATN). Por DRX se verificaron las señales características de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El área superficial disminuyó con el aumento del contenido hierro oscilando entre 87 y 116  $\text{m}^2/\text{g}$ . Este efecto es atribuido al bloqueo que produce la agregación de la fase activa sobre la superficie interna del nanotubo. La presencia de hierro fue confirmada por Adsorción Atómica, obteniéndose porcentajes similares a los teóricos. Además, por TEM, se confirmó la estructura tipo nanotubo del soporte con una longitud promedio de  $81 \pm 5$  nm. Los materiales fueron evaluados catalíticamente en la degradación del ATN obteniendo porcentajes de degradación de L 72 %.

### Palabras clave

REMEDIACION, DROGAS FARMACOLOGICAS, NANOMATERIALES.

### Abstract

Pollution due to pharmacological and cosmetic waste is a phenomenon whose health and environmental effects are not yet sufficiently known. This group of "emerging pollutants" includes pharmaceutical and personal care products, steroids, surfactants, pesticides and dyes, among others. Its discharge and permanence in the environment generates a growing concern due to the possible risks to human health and the harmful effects on ecological systems. Alumina nanotubes impregnated with 2, 6 and 10% of iron were synthesized and characterized to be used in the photocatalytic degradation of Atenolol (ATN). By XRD, the characteristic signals of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  were verified. Surface area decreased when increasing iron content, varying from 116 to 87  $\text{m}^2/\text{g}$ . This effect is attributed to the blockage produced by the aggregation of the active phase on the inner surface of the nanotube. The presence of iron was confirmed by Atomic Adsorption with results similar to theoretical quantities. In addition, the nanotube structure of the support was confirmed by TEM, with an average length of  $81 \pm 5$  nm. The materials were evaluated catalytically by ATN degradation obtaining degradation percentages of 72%.

### Keywords

REMEDIATION, PHARMACOLOGICAL DRUGS, NANOTUBES

## 1. Introducción

La contaminación debida a residuos farmacológicos y cosméticos es un fenómeno cuyos efectos sanitarios y ambientales aún no son lo suficientemente conocidos. Este grupo de “contaminantes emergentes”, comprende a los productos farmacéuticos y de uso veterinario, del cuidado personal, esteroides, surfactantes, pesticidas y colorantes, entre otros. Su descarga y permanencia en el medioambiente genera una creciente preocupación debido a los posibles riesgos para la salud de los seres humanos y los efectos nocivos sobre los sistemas ecológicos. El atenolol ((RS)-2-[4-[2-hydroxy-3-(1-methylethylamino)propoxy]phenyl]ethanamide, cuyo acrónimo es ATN, no se metaboliza por completo y el 90% es excretado sin sufrir alteración a través de la orina [1]. Esta droga de acción  $\beta$ -bloqueante es usada en el tratamiento de enfermedades cardiovasculares como por ejemplo hipertensión. Debido a su uso extenso y metabolismo humano limitado, el ATN ha sido ampliamente detectado en efluentes cloacales y aguas superficiales. Numerosos estudios han demostrado los efectos adversos de fármacos sobre la vida silvestre, acuática y terrestre, así como también sobre la salud humana [2,3]. A lo largo de los últimos años se han identificado numerosos residuos de medicamentos y de sus metabolitos, tanto en aguas residuales como en ríos e, incluso, en aguas potables tratadas. Entre los medicamentos de mayor uso podemos mencionar antibióticos, analgésicos, antisépticos, antiinflamatorios, hormonas,  $\beta$ -bloqueantes y antiácidos [4]. Los datos reportados, demuestran una mayor incidencia de este tipo de contaminación corriente abajo de las plantas de tratamientos de aguas residuales, demostrando que no son eficaces para atender la problemática y justificando la aplicación de tratamientos adicionales de oxidación [5]. Estudios realizados sobre el río Suquía de la ciudad de Córdoba, Argentina, mostraron la presencia de drogas farmacológicas como el ATN [6]. Los sistemas de oxidación fotocatalítica se presentan como una alternativa eficaz para la purificación de aguas contaminadas empleando como fuente energética luz UV-Vis. En particular, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes con la posibilidad de utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía [7–9]. Las especies fotoquímicas empleadas son

semiconductores que mediante la incidencia de un haz de luz con energía suficiente, son capaces de generar agentes oxido-reductores con suficiente vida media y reactividad para transformar a los contaminantes (inorgánicos y orgánicos) en productos de menor riesgo medioambiental.

Existen diversos materiales con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores, tales como los óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), estaño ( $\text{SnO}_2$ ), zinc ( $\text{ZnO}$ ), y sulfuros de zinc ( $\text{ZnS}$ ) y de cadmio ( $\text{CdS}$ ), entre otros. La búsqueda continua de mejoras para los sistemas fotocatalíticos heterogéneos ha llevado al uso de semiconductores soportados con el fin de incrementar el área específica y así la actividad por sitio activo, además de evitar el fenómeno de sinterización. Entre los soportes comunes reportados en bibliografía, podemos mencionar la  $\text{SiO}_2$  [10],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11], fibras de vidrio [12], zeolitas [13,14], entre otros. La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es uno de los óxidos más importantes debido a que presenta buena estabilidad térmica, superficie específica elevada, propiedades ácido-base modulables, bajo costo y facilidad de preparación [15]. Estas características hacen que este material sea atractivo para aplicaciones de absorbente, catalizador y soporte de catalizadores heterogéneos. Existen escasos reportes en bibliografía de catalizadores soportados sobre alúmina con aplicaciones en la fotodegradación de compuestos orgánicos [16]. No obstante, experiencias previas realizadas en nuestro grupo de investigación, con nanotubos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ANT) impregnado con hierro, han mostrado resultados promisorios en la degradación de los contaminantes orgánicos. En este sentido, el empleo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoestructurado no sólo promoverá la estabilización superficial de agregados manométricos de óxidos de fotoactivos, sino que también podría incrementar la actividad catalítica por efecto de confinamiento al interior de las cavidades porosas del soporte.

En el presente trabajo se estudia la degradación fotocatalítica de ATN mediante el uso de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanotubular impregnada con 2, 6 y 10 % de hierro. La nomenclatura se define como Fe-NT x donde x representa el contenido de Fe en porcentaje en peso en el catalizador).

## 2. Experimental

La síntesis de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanotubular se realizó por método modificado reportado por Lu y col. [15]. Para ello se disolvieron 11,03 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich®) junto con 1,12 g de ácido (1R)-(-)-camforsulfónico (CSA, Aldrich®)

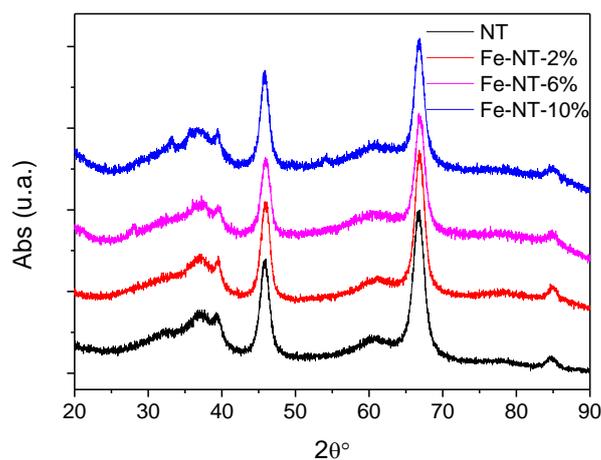
como agente surfactante, en 80 mL de agua destilada y se mantuvo bajo agitación magnética. La mezcla se llevó a pH 5.4 utilizando una solución al 25% en hidróxido de amonio (Merck®), formándose un gel blanco el cual se mantuvo bajo agitación por 10 min. Posteriormente el gel se trasladó a un autoclave de acero inoxidable revestido con teflón y se mantuvo durante 72 h a 160°C. Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se procedió a centrifugar el material, luego se lavó en repetidas ocasiones con etanol absoluto y se secó en estufa a 100°C. Finalmente se calcinó el material a 550°C por 4 h, obteniendo un sólido denominado NT.

La incorporación de hierro se realizó por impregnación húmeda con  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para alcanzar un contenido de Fe (II) de 2, 6 y 10% en peso. Finalmente, las muestras se secaron a 110 °C durante la noche y se calcinaron bajo una atmósfera oxidante durante 8 h.

Los materiales catalíticos fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Rigaku X-ray Geigerflex, empleando  $K_\alpha$  de Cu, 40 kV y 2 mA a un barrido continuo de  $0.5^\circ \text{min}^{-1}$  y rango  $2\theta$  de 1-90. Las áreas superficiales ( $S_{\text{BET}}$ ) de los nanotubos fueron determinadas por BET en un equipo volumétrico Micromeritics Modelo ASAP 2010. El porcentaje de hierro fue determinado por absorción atómica en un espectrofotómetro de absorción atómica 3100 Perkin Elmer. La morfología y el tamaño de los cristales se examinaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), en un equipo Philips modelo CM200. Los ensayos de fotodegradación se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio provisto de una camisa de refrigeración para mantener la temperatura a 25-30 °C. El reactor fue irradiado por una lámpara de mercurio de alta presión de 125 W (con un máximo de emisión alrededor de 365 nm) que se ubicó en el interior de la camisa refrigerante y se sumergió en la solución. El catalizador se mantuvo en suspensión por medio de agitación magnética y se burbujeó con aire en forma continua durante todo el ensayo. Se retiraron alícuotas de la solución que fueron filtradas y analizadas en un espectrofotómetro Mod T7 DS UV-Vis Marca PERSEE, a 224 nm a distintos tiempos de reacción. El tiempo total de reacción fue de 240 minutos y la concentración inicial de ATN y catalizador fue de 25 mg/L y 500 mg/L, respectivamente. El porcentaje de degradación de la molécula fue calculado como: Degradación (%) =  $(1-C/C_0) \cdot 100$ , donde  $C_0$  concentración inicial de ATN y C la concentración de ATN al tiempo t.

### 3. Resultados y discusión

Todos los materiales sintetizados han sido caracterizados por DRX tal como se muestra en la Figura 1. En todos los casos se detectan las difracciones típicas para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  las que no se ven perturbadas por la incorporación de la fase activa. Así mismo se detecta sólo para el catalizador Fe-NT 10% la difracción a ángulos  $2\theta$  de 32° atribuida a las fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (índice hkl 104) asumiéndose que a contenidos superiores al 6% en peso de Fe en el soporte se obtienen partículas del óxido superiores a 5.0 nm que es el límite de detección de la técnica.



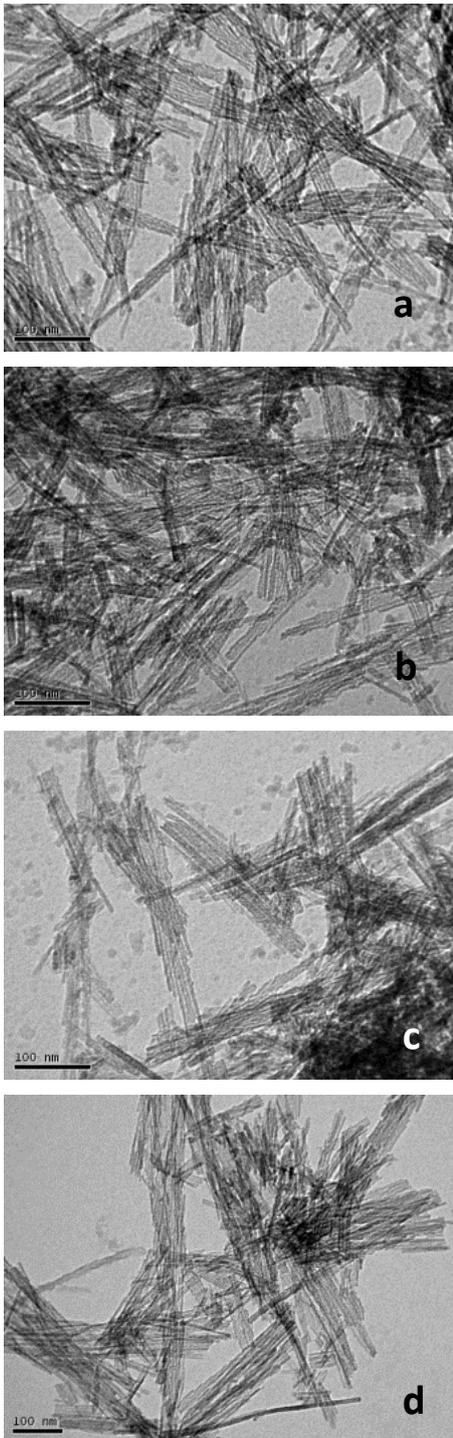
**Figura 1.** Patrones de difracción del NT y sus expresiones modificadas con Fe.

En la Tabla 1 se presenta, la caracterización fisicoquímica de los catalizadores. Como puede observarse, el aumento del contenido hierro genera una disminución del área superficial de los nanotubos. Este efecto es atribuido al bloqueo que produce la agregación de la fase activa sobre la superficie interna del nanotubo [17]). El contenido de Fe en los nanomateriales, determinada por AA, fue muy similar a la cantidad teórica.

**Tabla 1.** Caracterización de los catalizadores

Catalizadores	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	AA (Fe%)
Fe-NT 2%	116	1.85
Fe-NT 6%	105	6.10
Fe-NT 10%	87	9.82

A través de TEM, que se muestra en la Figura 2, se observa la estructura tipo nanotubo del soporte con una longitud promedio de  $81 \pm 5$  nm. La fase activa de los catalizadores también fue caracterizada por TEM y muestra una distribución uniforme y con tamaños inferiores a 5.0 nm para los sistemas Fe-NT 2% (en concordancia con los resultados obtenidos por DRX).

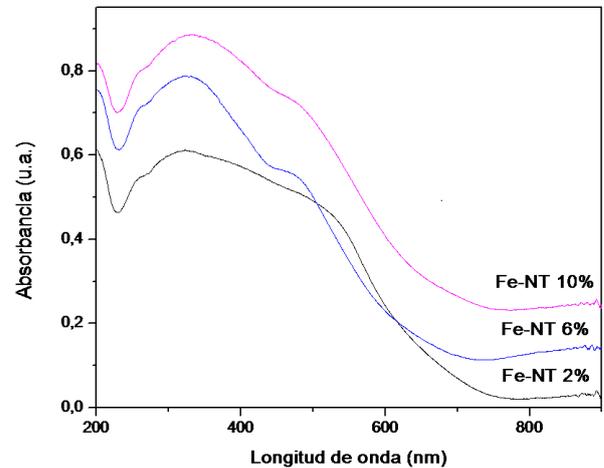


**Figura 2.** Imágenes TEM: Fe-NT 2% (a), Fe-NT 6% (b), Fe-NT 10% (c) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d).

Las energías de band gap de los materiales catalíticos fueron determinadas usando la función de remisión de Kubelka–Munk. Los valores de band gap para los materiales fueron cercanos al reportado en bibliografía para el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,2 eV) [18].

Este resultado es acorde con lo reportado por M. Noorjahan et al. [19] que encuentran que con el aumento del contenido de hierro soportado sobre zeolitas Y, los valores de  $E_g$  se acercan al del

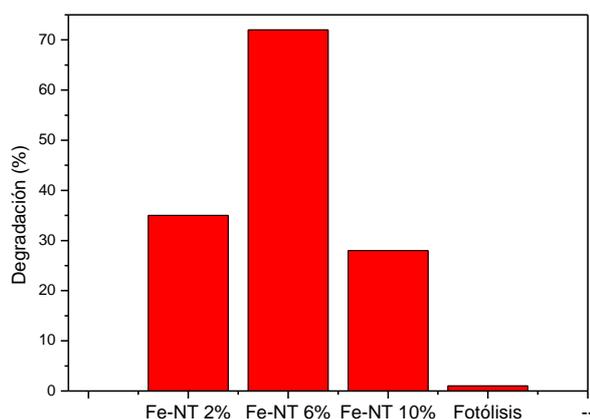
óxido puro. Cabe destacar que los autores reportan un valor máximo de incorporación del metal del 5% p/p, siendo el contenido de Fe en las muestras presentadas en este trabajo superior. Este comportamiento se debería al incremento en el número de los niveles de energía que provocan una reducción del band gap.



**Figura 3.** Espectro DRS UV-Vis de los nanomateriales impregnados con hierro.

Previamente a los ensayos fotocatalíticos, se realizaron tres ensayos de control que contribuyeron a identificar el efecto de la actividad de los nanocatalizadores: fotólisis (en ausencia de catalizador, ATN + UV), adsorción (en ausencia de luz, ATN + Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6%) y el ensayo en ausencia de hierro (ATN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + UV). Las tres experiencias produjeron una degradación de la molécula inferior al 1%.

Por otra parte, se analizó el efecto del contenido de hierro impregnado sobre la  $\gamma$ -alúmina nanotubular. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3. El aumento de carga de hierro de 2 a 6% representa un incremento en la conversión obtenida (del 35 al 72 %), mientras que una mayor proporción del metal produjo una caída de la degradación al 28 % para la experiencia con Fe-NT 10%. Este fenómeno podría estar asociado con la disminución del área superficial producida como consecuencia del bloqueo parcial de la superficie interna de los nanotubos debido al mayor contenido de Fe.



**Figura 4.** Degradación fotocatalítica/fotólisis del ATN.

#### 4. Conclusiones

Fue posible sintetizar, caracterizar catalizadores de hierro soportados en nanotubos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la oxidación fotocatalítica de Atenolol empleando una fuente de emisión en el rango del UV. La reacción mostró una dependencia en relación al contenido de fase activa, donde un contenido de un 6% en peso de Fe muestra la mejor actividad en la degradación del fármaco estudiado.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a Fondecyt iniciación 11170095 y a Foncyt por el proyecto PICT-2016-0712.

#### 6. Referencias

- [1] N.K. Haro, P. Del Vecchio, N.R. Marcilio, L.A. Féris, *J. Clean. Prod.* 154 (2017) 214–219.
- [2] E. Hapeshi, A. Achilleos, M.I. Vasquez, C. Michael, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Water Res.* 44 (2010) 1737–1746.
- [3] L. Yang, L.E. Yu, M.B. Ray, *Water Res.* 42 (2008) 3480–3488.
- [4] V.C. Sarasidis, K. V. Plakas, S.I. Patsios, A.J. Karabelas, *Chem. Eng. J.* 239 (2014) 299–311.
- [5] V. Bhatia, G. Malekshoar, A. Dhir, A.K. Ray, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332 (2017) 182–187.
- [6] M.E. Valdés, M.V. Amé, M. de los A. Bistoni, D.A. Wunderlin, *Sci. Total Environ.* 472 (2014) 389–396.
- [7] J. Li, M. Yang, Z. Feng, F. Lan, C. Teng, D. Li, J. Tang, *Mater. Lett.* 161 (2015) 591–594.
- [8] K. Sivagami, R.R. Krishna, T. Swaminathan, *Sol. Energy* 103 (2014) 488–493.
- [9] F. V. de Andrade, G.M. de Lima, R.

- Augusti, J.C.C. da Silva, M.G. Coelho, R. Paniago, I.R. Machado, *J. Water Process Eng.* 7 (2015) 27–35.
- [10] H.L. Wang, W.Z. Liang, W.F. Jiang, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 1372–1379.
- [11] Z. Li, J. Sheng, Y. Wang, Y. Xu, J. *Hazard. Mater.* 254–255 (2013) 18–25.
- [12] B. Erjavec, P. Hudoklin, K. Perc, T. Tišler, M.S. Dolenc, A. Pintar, *Appl. Catal. B Environ.* 183 (2016) 149–158.
- [13] Y. Kuwahara, J. Aoyama, K. Miyakubo, T. Eguchi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Catal.* 285 (2012) 223–234.
- [14] Z. Pan, E.A. Stemmler, H.J. Cho, W. Fan, L.A. LeBlanc, H.H. Patterson, A. Amirbahman, *J. Hazard. Mater.* 279 (2014) 17–25.
- [15] C.L. Lu, J.G. Lv, L. Xu, X.F. Guo, W.H. Hou, Y. Hu, H. Huang, *Nanotechnology* 20 (2009).
- [16] F. Tzompantzi, Y. Piña, A. Mantilla, O. Aguilar-Martínez, F. Galindo-Hernández, X. Bokhimi, A. Barrera, *Catal. Today* 220–222 (2014) 49–55.
- [17] S. Gomez, L. Lerici, C. Saux, A.L. Perez, C.D. Brondino, L. Pierella, L. Pizzio, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 580–586.
- [18] N.F. Jaafar, A. Abdul Jalil, S. Triwahyono, M.N. Muhd Muhid, N. Sapawe, M.A.H. Satar, H. Asaari, *Chem. Eng. J.* 191 (2012) 112–122.
- [19] M. Noorjahan, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, L. Panda, *Appl. Catal. B Environ.* 57 (2005) 291–298.