

Influencia de la naturaleza del catalizador en la adsorción de fluoroquinolonas

Catalyst nature influence on fluoroquinolone adsorption

Presentación: xx/10/2024

Ana C. Rossi Fernández

Instituto de Física del Sur- CONICET

anarossi@ifisur-conicet.gob.ar

Lorena A. Meier

Instituto de Física del Sur- CONICET

lmeier@uns.edu.ar

Silvia A. Fuente

Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Bahía Blanca

sfuente@uns.edu.ar

Cecilia I. N. Morgade

Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Bahía Blanca

ceciliamorgade@yahoo.com.ar

Resumen

En este trabajo, se estudió la adsorción del antibiótico Norfloxacin (NFX) sobre dos tipos de catalizadores: ZnO (Wurtzita) y TiO₂ (Anatasa) utilizando el programa Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) que se basa en el formalismo de Density Functional Theory (DFT). Se modelaron las dos superficies polares de ZnO una con O expuestos (000-1) llamada "ZnO-O" y otra con Zn expuestos (0001) llamada "ZnO-Zn", con el objetivo de evaluar sus diferencias y además comparar con la superficie de Anatasa (TiO₂-A). La interacción adsorbato-sustrato se evaluó haciendo un análisis de las cargas atómicas y del bond order mediante el método DDEC6. También se realizaron cálculos de diferencias de densidad de cargas atómicas. Las energías de adsorción (E_{ads}) obtenidas fueron de carácter exotérmico, siendo las de mayor magnitud las situaciones donde la molécula se adsorbe sobre ZnO. En el caso de NFX sobre ZnO-O se produce una adsorción disociativa con pérdida de un hidrógeno de la molécula y formación de un hidroxilo con la superficie. Mientras que, tanto para las superficies de ZnO-Zn y TiO₂-A, la adsorción es no disociativa.

Palabras clave: Norfloxacin, Wurtzita, Anatasa, adsorción, DDEC6

Abstract

In this work, the Norfloxacin (NFX) adsorption on two types of catalysts: ZnO (Wurtzite) and TiO₂ (Anatase) was studied using the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) program, which is based on the formalism of Density Functional Theory (DFT). The two ZnO polar surfaces were modeled, one with O exposed (000-1) called "ZnO-O" and the other with Zn exposed (0001) called "ZnO-Zn". The aim is to evaluate the differences between ZnO surfaces and compare them with the Anatase surface (TiO₂-A). The adsorbate-substrate interaction was analyzed by the atomic charges and the bond order using the DDEC6 method. Density atomic charge differences were also carried out. The adsorption energies (E_{ads}) obtained were exothermic, being the highest magnitude the situations in which the molecule adsorbs on ZnO. In the case of NFX on ZnO-O, a dissociative adsorption occurs with the loss of one hydrogen from the molecule and one hydroxyl formation on the surface. While, for ZnO-Zn and TiO₂-A surfaces the adsorption is not dissociative.

Keywords: Norfloxacin, Wurtzite, Anatase, adsorption, DDEC6

Introducción

La contaminación del agua por productos químicos supone un riesgo importante para la salud pública. Los contaminantes químicos pueden inducir enfermedades que normalmente afectan la salud a mediano y largo plazo. El desarrollo de métodos analíticos sensibles ha revelado varios contaminantes emergentes en el agua, que históricamente no han sido monitoreados adecuadamente pero que plantean desafíos con respecto a la calidad del agua debido a su impacto ambiental y los riesgos asociados para la salud. Entre estos contaminantes emergentes, los antibióticos han generado gran preocupación. A pesar de haberse utilizado como productos farmacéuticos durante más de 50 años, ahora se los reconoce como contaminantes ambientales emergentes (Godoy y Sánchez, 2020: 221-230). Las investigaciones indican que los metabolitos de los antibióticos exhiben una alta persistencia y se han descubierto en aguas subterráneas y suministros de agua potable en varios lugares del mundo (Manzetti y Ghisi, 2014: 7-15). Los desechos del suelo pueden infiltrarse en cuerpos de agua a través de lixiviación, infiltración y escorrentía superficial, acumulándose en sedimentos, afectando negativamente a los organismos acuáticos y, por lo tanto, representando una amenaza para la salud humana a lo largo de la cadena alimentaria. Además, la mayoría de los antibióticos resisten la eliminación efectiva en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Wang et al., 2021). Entre los mismos, se ha detectado Norfloxacin ($C_{16}H_{18}FN_3O_3$, NFX), un antibiótico fluoroquinolona sintético de segunda generación (Goldstein, 1987: 3-17). Las investigaciones guiadas por los principios de la química sostenible o verde, destinadas a salvaguardar y purificar el medio ambiente, son cada vez más reconocidas. La fotocatalisis implica una reacción fotoquímica que incorpora absorción de luz y un catalizador semiconductor, promoviendo reacciones de oxidación y reducción que generan especies reactivas de oxígeno (ROS), críticas para reacciones catalíticas posteriores (Goodarzi et al., 2023). Dado el contexto mencionado y que, a su vez, existen estudios experimentales para la remoción y/o degradación del mencionado antibiótico con catalizadores como el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de cinc (ZnO) (Liu et al., 2020), (Yang et al., 2017: 45721-45732), el objetivo de nuestro trabajo es brindar información teórica sobre la interacción del antibiótico NFX y dichos catalizadores. Estudiar las posibles transferencias de carga y fuerza de los enlaces.

Desarrollo

Metodología computacional

Para estudiar la adsorción del antibiótico Norfloxacin (NFX) (Fig.1) sobre ambos tipos de catalizadores: ZnO (Wurtzite) y TiO_2 (Anatase) se utilizó el programa Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) (Kresse y Furthmüller, 1996: 15-50) que se basa en el formalismo de Density Functional Theory (DFT). Se modelaron las dos superficies polares de ZnO una con O expuestos (000-1) llamada “ $ZnO-O$ ” y otra con Zn expuestos (0001) llamada “ $ZnO-Zn$ ” (Tang et al., 2014: 22139-22144), (Mora-Fonz et al., 2017: 5306-5320), con el objetivo de evaluar sus diferencias y además comparar con la superficie de Anatase (TiO_2-A) (Fig. 2). Las interacciones entre los electrones internos y los electrones de valencia fueron descritas utilizando los pseudopotenciales PAW (Blöchl, 1994). Los efectos de correlación e intercambio de electrones se describen mediante la aproximación de gradiente generalizada (GGA) utilizando el funcional debido a PBE (Perdew et al., 1996). La energía de corte optimizada para la expansión de la función de onda plana electrónica fue 400 eV. La integración en la zona de Brillouin se realizó mediante una malla Monkhorst-Pack de puntos k $5 \times 5 \times 1$ para ZnO y $5 \times 3 \times 1$ para TiO_2 . (Monkhorst y Pack, 1976). Los cálculos realizados fueron no espín polarizado. Se consideró la corrección de Hubbard (DFT+U) (Anisimov et al., 1997) para Zn y Ti. Los valores de U utilizados en los cálculos fueron 13 para el Zn y 8 para el Ti, valores que fueron seleccionados en un trabajo previo (Rossi Fernández et al., 2021).

Las superficies ($4 \times 4 \times 1$) de $ZnO-O$ y $Zn-Zn$ contienen 4 bicapas, con los siguientes parámetros de red: $a=b= 12.052$ $c= 24.822$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ dejando un espacio vacío de 17 Å (Fig. 2a y Fig. 2b). Se modelaron dejando relajar las dos primeras bicapas. La superficie ($2 \times 6 \times 1$) de TiO_2-A (101) presenta los siguientes parámetros de red: $a= 10.886$ $b= 22.656$ $c= 25.640$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 110.3^\circ$, también se dejó un espacio vacío de 17 Å y se dejó relajar las dos primeras capas.

La energía de adsorción (E_{ads}) se calculó de la siguiente manera:

$$E_{ads} = E_{NFX/superf} - E_{superf} - E_{NFX} \quad (1)$$

siendo $E_{NFX/superf}$ la energía total del sistema de la molécula de NFX en interacción con la superficie correspondiente (ZnO-O, Zn-Zn o TiO₂-A). E_{superf} es la energía total de cada superficie limpia y E_{NFX} es la energía de la NFX en estado libre. Valores negativos de E_{ads} corresponden a procesos exotérmicos.

La interacción adsorbato-sustrato se evaluó haciendo un análisis de las cargas atómicas y del bond order mediante el método DDEC6 (Manz y Limas, 2016: 47771-47801). También se realizaron cálculos de diferencias de densidad de cargas atómicas ($\Delta\rho$). El análisis de la reorganización de la carga electrónica debido al proceso de adsorción se calculó de la siguiente forma:

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{NFX/superf} - \Delta\rho_{superf} - \Delta\rho_{NFX} \quad (2)$$

siendo $\Delta\rho_{NFX-superf}$ la densidad de carga de los sistemas completos de la NFX en interacción con la correspondiente superficie. $\Delta\rho_{superf}$ es la densidad de carga de la superficie correspondiente y $\Delta\rho_{NFX}$ la densidad de carga de la NFX, ambas densidades calculadas como fragmentos aislados, pero en la geometría correspondiente luego del proceso de adsorción. Todas las imágenes incluidos los gráficos de diferencia de densidad de carga fueron realizados utilizando el programa VESTA3 (Momma et al., 2011: 1272-1276).

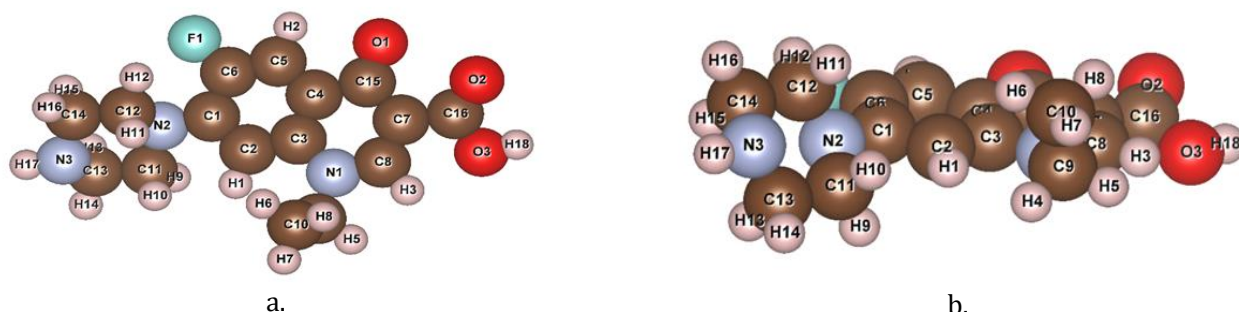


Figura 1: a. vista frontal y b. vista lateral de la molécula de NFX. Esferas rojas: átomos de oxígeno, esferas marrones: átomos de carbono, esferas celeste claro: átomos de nitrógeno, esferas blancas: átomos de hidrógeno y esfera verde: átomo de flúor.

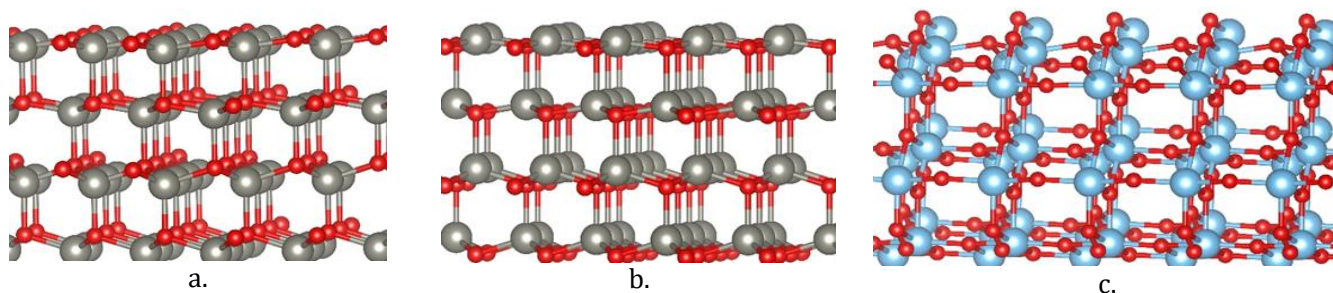
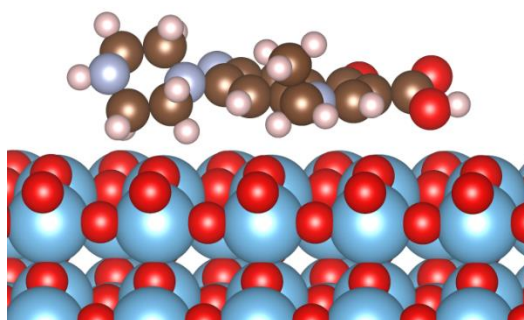


Figura 2: Superficies de: a. ZnO-O (000-1) con O expuestos. b. ZnO-Zn (0001) con Zn expuestos. c. TiO₂-Anatasa (TiO₂-A). Esferas rojas: átomos de oxígeno, esferas grises: átomos de zinc, esferas celestes: átomos de titanio.

Análisis y resultados

Las energías de adsorción (E_{ads}) se obtuvieron según la Ec. (1) y fueron todas de carácter exotérmico, siendo las de mayor magnitud las situaciones donde la molécula se adsorbe sobre ZnO (Tabla 1). En el caso donde NFX se adsorbe sobre ZnO-O resultó poseer la E_{ads} más exotérmica. En esta situación se produce una adsorción disociativa con pérdida de un hidrógeno (H13) del grupo piperazínico de la molécula, específicamente desde el C13 de la molécula (Fig. 1) y la posterior formación de un hidroxilo con un oxígeno cercano de la superficie (Fig. 3a). El valor de la distancia de enlace para este hidroxilo (0.970 Å) está de acuerdo con la distancia normal de un enlace de este tipo según la



c.

Figura 3: Vista lateral de las geometrías optimizadas de NFX sobre las distintas superficies: a. NFX/ZnO-O, b. NFX/ZnO-Zn, c. NFX/TiO₂-A. Los colores de los átomos se muestran según aparecen en Fig.1 y Fig.2.

	NFX-ZnO-O	NFX-ZnO-Zn	NFX-TiO ₂ -A
d-H14-O	-	-	2.272 (0.047)
d-H13-O	-	-	2.270 (0.074)
d-H9-O	2.396 (0.032)	-	2.122 (0.070)
d-H4-O	2.304 (0.038)	-	1.972 (0.098)
D*-H13-O	0.970 (0.759)		
d-O1-Zn	-	1.813 (0.597)	
d-O2-Zn	-	1.836 (0.603)	

Tabla 2: Menores distancias interatómicas NFX/sustrato en Å y, entre paréntesis, valores de bond order correspondientes a cada interacción. D*: distancia de enlace del hidroxilo superficial formado.

Diferencia de densidad de cargas:

Como herramienta para comprender mejor como la NFX se vincula con los distintos sustratos se realizaron gráficos de diferencia de densidad de carga electrónica. En la Fig. 4a podemos ver cómo se reorganiza la carga electrónica en el sistema NFX sobre ZnO-O. Es particularmente interesante ya que la molécula pierde un hidrógeno (H13) de uno de los carbonos del grupo piperacínico y se une a un oxígeno de la superficie formando un hidroxilo. De esta manera se produce una adsorción disociativa. Se puede ver una zona azul de acumulación de carga electrónica entre el hidrógeno del hidroxilo que se forma en la superficie y el C14 del grupo piperazínico de la NFX que queda más cercano. El resto de la molécula puede verse de color rojo encontrando correlación con el valor de carga neto adquirido por la NFX (0.83 e) que hace referencia a una pérdida de carga electrónica por parte de la molécula (Tabla 1).

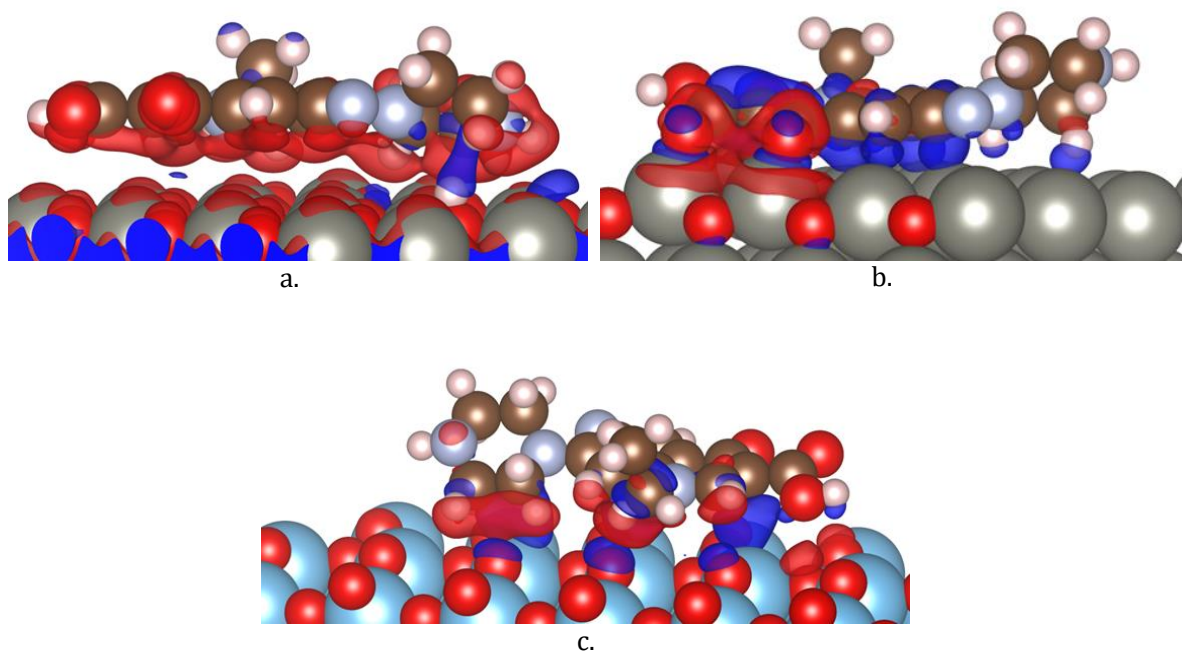


Figura 4: Diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$) de: a. NFX/ZnO-O (isosuperficie con $\Delta\rho = \pm 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ bhor}^{-3}$). b. NFX/ZnO-Zn (isosuperficie con $\Delta\rho = \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ bhor}^{-3}$). c. NFX/TiO₂-A (isosuperficie con $\Delta\rho = \pm 6 \cdot 10^{-4} \text{ bhor}^{-3}$). Zonas azules: acumulación de carga electrónica; zonas rojas: pérdida de carga electrónica. Los colores de los átomos se muestran según aparecen en Fig.1 y Fig.2.

En el sistema NXF sobre ZnO-Zn sucede algo diferente con respecto a la reorganización de la carga electrónica en la molécula. Se pueden ver zonas de color azul sobre la NFX que hacen referencia a la acumulación de carga electrónica. De hecho, según la Tabla 1 la NFX adsorbida sobre ZnO-Zn adquiere un valor negativo de carga. Esto significa que hay una transferencia de carga electrónica desde el sustrato hacia la NFX. Pero también sobre la zona de los oxígenos de los carbonilos de la molécula y sobre los Zn que interaccionan con éstos, se puede vislumbrar una zona grande de color rojo de pérdida de carga electrónica y concentración de la carga sobre la interacción o enlace existente entre dichos átomos (Fig. 4 b).

Para el último sistema de NFX sobre TiO₂-A podemos ver que la transferencia de carga de la NFX a la superficie es mucho menor (0.10 e). Pero son los hidrógenos tanto del grupo piperazínico de la NFX y del grupo etil en posición 1 de la molécula que están más cercanos a la superficie los que transfieren mayor carga a la superficie (Tabla 1). Esto puede verse como zonas de color rojo de pérdida de carga electrónica sobre estos hidrógenos (Fig. 4c).

Conclusiones

Las energías de adsorción (E_{ads}) obtenidas fueron todas de carácter exotérmico, siendo las de mayor magnitud las situaciones donde la molécula se adsorbe sobre ZnO. En el caso de NFX sobre ZnO-O se produce una adsorción disociativa con pérdida de un hidrógeno de la molécula y formación de un hidroxilo con la superficie. Mientras que, tanto para las superficies de ZnO-Zn y TiO₂-A, la adsorción es no disociativa. Para el sistema ZnO-Zn se pudo observar dos interacciones significativas, una entre el oxígeno del carbonilo que forma parte del anillo de NFX y el átomo de Zn más cercano de la superficie y otra entre uno de los oxígenos del carboxilo de NFX y el átomo de Zn correspondiente cercano de la superficie. En cambio, sobre el sistema de NFX sobre TiO₂-A las interacciones fueron de carácter más débil y son los hidrógenos del grupo piperazínico y del grupo etil en posición 1 de la molécula los que más interactúan con la superficie.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) a través de los proyectos: Estudio teórico-experimental comparativo de materiales fotocatalíticos para remediación o remoción de contaminantes (MAINBB0010061) y Diseño de nuevos materiales catalíticos para la remediación de contaminantes gaseosos (MSINIBB0010065TC). También a la Universidad Nacional del Sur (UNS), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT).

Referencias

- Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., y Lichtenstein, A. I. (1997). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(4), 767. doi:10.1088/0953-8984/9/4/002
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- Demaison, J., Herman, M., y Liévin, J. (2007). The equilibrium OH bond length. *International Reviews in Physical Chemistry*, 26(3), 391-420.
- Godoy, M., y Sánchez, J. (2020). Antibiotics as emerging pollutants in water and its treatment. In *Antibiotic Materials in Healthcare*. Academic Press, 221-230. doi:10.1016/B978-0-12-820054-4.00012-4
- Goldstein, E. J. (1987). Norfloxacin, a fluoroquinolone antibacterial agent: classification, mechanism of action, and in vitro activity. *The American journal of medicine*, 82(6), 3-17. doi:10.1016/0002-9343(87)90612-7
- Goodarzi, N., Ashrafi-Peyman, Z., Khani, E., y Moshfegh, A. Z. (2023). Recent progress on semiconductor heterogeneous photocatalysts in clean energy production and environmental remediation. *Catalysts*, 13(7), 1102. <https://doi.org/10.3390/catal13071102>
- Kresse, G., y Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1), 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- Liu, W., He, T., Wang, Y., Ning, G., Xu, Z., Chen, X., Hu X., Wu Y., y Zhao, Y. (2020). Synergistic adsorption-photocatalytic degradation effect and norfloxacin mechanism of ZnO/ZnS@ BC under UV-light irradiation. *Scientific Reports*, 10(1), 11903. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68517-x>
- Manz, T. A., y Limas, N. G. (2016). Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC advances*, 6(53), 47771-47801. <https://doi.org/10.1039/C6RA04656H>
- Manzetti, S., y Ghisi, R. (2014). The environmental release and fate of antibiotics. *Marine pollution bulletin*, 79(1-2), 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.005>
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Monkhorst, H. J., y Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Mora-Fonz, D., Lazauskas, T., Farrow, M. R., Catlow, C. R. A., Woodley, S. M., y Sokol, A. A. (2017). Why are polar surfaces of ZnO stable?. *Chemistry of Materials*, 29(12), 5306-5320. doi:10.1021/acs.chemmater.7b01487
- Perdew, J. P., Burke, K., y Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Rossi Fernández, A. C., Schvval, A. B., Jiménez, M. J., Cabeza, G. F., y Morgade, C. I. N. (2021). Comparative study of the effect of the Hubbard coefficient U on the properties of TiO₂ and ZnO. *Materials Today Communications*, 27, 102368. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102368>
- Tang, C., Spencer, M. J., & Barnard, A. S. (2014). Activity of ZnO polar surfaces: an insight from surface energies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(40), 22139-22144. <https://doi.org/10.1039/C4CP03221G>
- Wang, F., Gao, J., Zhai, W., Cui, J., Liu, D., Zhou, Z., & Wang, P. (2021). Effects of antibiotic norfloxacin on the degradation and enantioselectivity of the herbicides in aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111717. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111717>
- Yang, H., Mei, L., Wang, P., Genereux, J., Wang, Y., Yi, B., Au, C., Dang, L., & Feng, P. (2017). Photocatalytic degradation of norfloxacin on different TiO₂- X polymorphs under visible light in water. *RSC advances*, 7(72), 45721-45732. <https://doi.org/10.1039/C7RA09022F>