

Evaluación de oxihaluros de bismuto como agentes degradadores del antibiótico norfloxacin en medio acuoso

Evaluation of bismuth oxyhalides as degrading agents of the antibiotic norfloxacin in aqueous medium

Presentación: xx/10/2024

Anabela S. Lorenzetti

Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur
INQUISUR (UNS-CONICET)
anabela.lorenzetti@gmail.com

Claus Samuelsen Lucea

Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur
INQUISUR (UNS-CONICET)
clausamuelsen@gmail.com

Claudia A. Neyertz

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)
cneyertz@fiq.unl.edu.ar

Gabriela F. Cabeza

Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur
IFISUR (UNS-CONICET)
gcabeza@uns.edu.ar

Cecilia I. N. Morgade

Universidad Tecnológica Nacional, FRBB
Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur
IFISUR (UNS-CONICET)
cmorgade@frbb.utn.edu.ar

Resumen

La contaminación del agua por productos químicos plantea un riesgo importante para la salud pública. El desarrollo de métodos analíticos de mayor sensibilidad ha revelado varios contaminantes de preocupación emergentes, entre los cuales se ha detectado al antibiótico norfloxacin (NFX).

El uso de fotocatálisis para la descontaminación se alinea con varios principios de la química verde y particularmente los oxihaluros de bismuto (BiOX), aparecidos más recientemente en la literatura, han llamado la atención debido a sus propiedades ópticas y electrónicas.

En este trabajo se muestra una caracterización de los materiales utilizados oxibromuro de bismuto (BiOBr) y oxiyoduro de bismuto (BiOI), como distribución y tamaño de partículas, difracción de rayos X, tamaño de poros y área superficial y se evalúa la capacidad de los mismos para remediar el antibiótico NFX en disolución acuosa. Los resultados muestran una excelente actividad fotocatalítica para el BiOBr y asimismo excelente actividad adsorptiva en el caso del BiOI lográndose en ambos casos un 100% de eficiencia remediadora.

Palabras clave: Fotocatálisis, BiOBr, BiOI, norfloxacin

Abstract

Water contamination by chemicals products poses a significant risk to public health. The development of analytical methods of greater sensitivity has revealed several contaminants of emerging concern, among which the antibiotic norfloxacin (NFX) has been detected.

The use of photocatalysis for environmental decontamination adheres to several green chemistry principles and particularly bismuth oxyhalides, appearing more recently in the literature, have attracted attention due to their optical and electronic properties. This work shows a characterization of the materials used, bismuth oxybromide (BiOBr) and bismuth oxyiodide (BiOI) such as particle distribution and size, X-ray diffraction, pore size and surface area, and their ability to remediate the antibiotic norfloxacin in aqueous solution. The results show excellent photocatalytic activity for BiOBr and also excellent adsorptive activity in the case of BiOI, achieving 100% remedial efficiency in both cases.

Keywords: Photocatalysis, BiOBr, BiOI, norfloxacin

Introducción

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 fotocatálisis 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). Particularmente los oxihaluros de bismuto, que han aparecido más recientemente en la literatura han llamado la atención debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, en particular, su estructura en capas con un campo eléctrico estático interno perpendicular a las mismas, lo que potencialmente induce una separación efectiva en la generación de pares electrón-hueco (Castillo-Cabrera, 2022). El objetivo del presente estudio es obtener y caracterizar oxihaluros de bismuto, y evaluar la capacidad de ambos compuestos de degradar el antibiótico NFX en disolución acuosa

Desarrollo

Caracterización de los materiales

Los oxihaluros utilizados BiOBr y BiOI se obtuvieron en nuestro laboratorio a través de síntesis solvotérmica a pH ácido, utilizando nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y bromuro de potasio (KBr) o yoduro de potasio (KI) como precursores para BiOBr o BiOI según corresponda. (P. Intaphong, 2020). Los espectros de difracción de rayos X en polvo (DRX) se recopilaron utilizando un difractómetro de DRX Malvern-Panalytical Empyrean III equipado con un detector PIXcel3D y filtrado de Ni. Este instrumento utiliza la fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha 1$ (1.5406 Å) operada a 45 kV y una corriente de emisión de 40 mA. Los datos se recopilaron utilizando una rendija de divergencia de 0.5° , un tamaño de paso de 0.013° y un tiempo de conteo de 80 s por paso en una ventana de 2θ de 20° a 70° . La morfología y el tamaño de las partículas se determinaron con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL-100 CX II, operado a un voltaje de aceleración de 100 kV y aumentos de $10.000\times$, $20.000\times$ y $50.000\times$. Las mediciones de tamaño se realizaron utilizando el software Digital Micrograph (versión 1.8). El área superficial específica y el tamaño de poro se investigaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno (N_2). Las isothermas se llevaron a cabo en un analizador de superficies Quantachrome modelo Autosorb iQ con su software de control y análisis de datos (ASiQwin 6.0). Las muestras se sometieron a un pretratamiento térmico y de vacío, sometiéndolas a 150°C y 1×10^{-2} Torr durante 12 horas en una celda de análisis de vidrio de 9 mm de diámetro. El rango de datos de volumen de N_2 absorbido se cubrió en el rango de 7,6 a 760 Torr ($P/P_0 = 1 \times 10^{-2}$ a 1) y se analizó utilizando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en el rango de presión relativa $0,05 < P/P_0 < 0,35$. Para encontrar la distribución del tamaño de poro, los datos de isoterma de adsorción y desorción se ajustaron con el modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda)

A continuación, se observa la Fig. 1 donde se muestran los respectivos difractogramas con los correspondientes picos representativos de los materiales utilizados. Seguidamente, en la Tabla 1 se presentan los datos específicos de caracterización como: estructura cristalina, grupo espacial de pertenencia, picos representativos y dimensiones de tamaño de celda

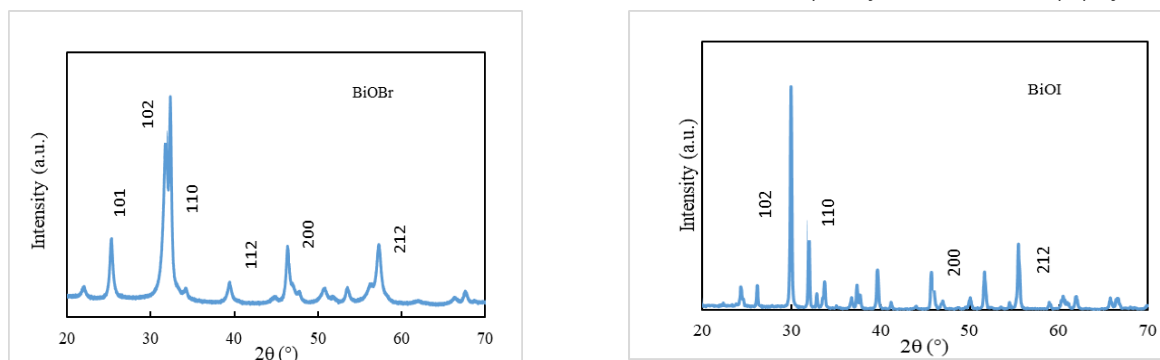


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X de oxihaluros BiOBr y BiOI.

	Sistema cristalino	Grupo espacial	Picos principales a 2θ	a (Å)	c (Å)
BiOBr	tetragonal	P4/nmm	25.316, 31.770, 32.335, 39.550, 46.345, 57.256	3.9123	8.0735
BiOI	tetragonal	P4/nmm	29.925, 31.925, 5.675, 55.425	3.9612	9.0709

Tabla 1. Parámetros celulares obtenidos a partir del espectro XRD para las diferentes estructuras

Por otra parte, en la tabla 2 se resumen valores de la distribución del tamaño de las partículas y un promedio de los respectivos valores de área superficial y tamaño de poro. De los mismos puede observarse que las partículas presentan un tamaño considerable lo que habitualmente no es beneficioso para reacciones catalíticas que se producen en las respectivas superficies. Asimismo, de la Fig. 2 donde se muestran micrografías no solo es apreciable el gran tamaño de las respectivas partículas sino también su agregación particularmente en el BiOBr donde ésta es en general más evidente. Sin embargo, a pesar de presentar un gran tamaño son partículas, particularmente las de BiOI, con elevada área superficial y volumen de poros significativos.

Material	Tamaño promedio (nm)	Tamaño mínimo [nm]	Tamaño máximo [nm]	Partículas contadas	Area superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g) $\times 10^2$
BiOBr	2400	1100	5800	183	11.63	2.878
BiOI	3400	1000	5900	192	66.96	13.820

Tabla 2: Valores promedio de tamaño de partícula (nm), área superficial (m^2/g) y volumen de poro (cm^3/g).

En la Fig. 2 se presentan micrografías TEM de los catalizadores utilizados mientras que en la Fig. 3 se muestran las curvas obtenidas en los estudios de isotermas a partir de los cuales se determinaron los valores de área superficial y tamaño de poro

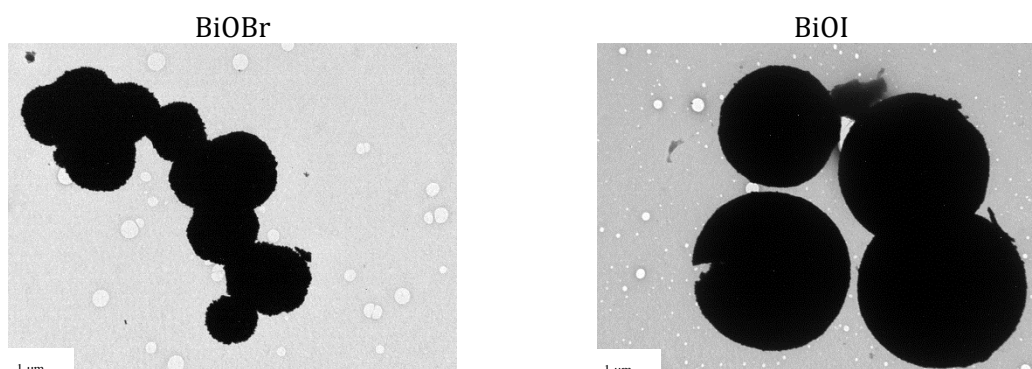


Figura 2: Micrografías TEM de las partículas de fotocatalizador utilizadas.

Remoción y degradación antibiótica

$$\text{Eficiencia de adsorción o degradación (\%)} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

donde A_0 es la concentración inicial y A_t es la concentración en el momento dado. Como se puede observar en la Fig. 3, BiOI tiene una afinidad muy alta por la adsorción del antibiótico NFX.

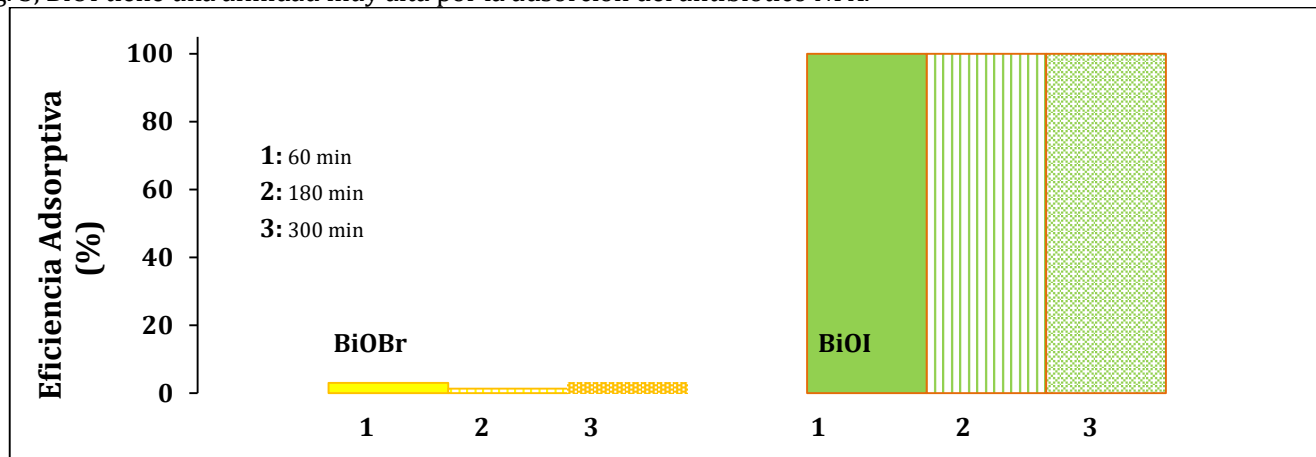


Figura 3: Porcentaje de remoción de NFX por adsorción a 1,3 y 5 horas.

Esta pronunciada afinidad puede atribuirse a su fuerte tendencia a presentar vacantes de yodo y de oxígeno, particularmente con mayor frecuencia del halógeno, transformándolo en un semiconductor tipo n debido al exceso de electrones en su estructura cristalina. Esta característica da como resultado un exceso de carga superficial negativa. Por el contrario, la NFX exhibe un exceso de carga positiva al pH experimental (pH 5). En consecuencia, la alta atracción electrostática entre ambas moléculas se manifiesta por la desaparición inmediata de la señal correspondiente de la NFX tras la adición del catalizador y posterior centrifugación. Esta hipótesis se ve reforzada no sólo por la desaparición de la señal del antibiótico (a 277 nm), sino también en la aparición de señales que oscilan entre 218 y 220 nm, indicativas de compuestos BiOI con vacantes halógenas (Cui et al, 2017). Debido a la estructura de capas de los oxioduros de bismuto, los átomos de yodo dentro de la red cristalina pueden entrar y salir fácilmente de las capas intermedias, formando compuestos no estequiométricos. Ciertos oxioduros de bismuto, como BiOI y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, exhiben patrones y composiciones de difracción de rayos X (DRX) muy similares. Además, no se puede descartar la coexistencia de ambos compuestos en solución sólida, debido a la capacidad del BiOI de transformarse en $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$. Hasta donde sabemos, no hay suficiente información disponible sobre las alteraciones en las composiciones y estructuras electrónicas de estos catalizadores con vacancias de yodo. Sin embargo, los cálculos teóricos sugieren que el comportamiento del semiconductor se desplaza hacia el tipo n. Una transición de este tipo podría dar lugar a la dominancia de los electrones dentro del semiconductor, mejorando así su movilidad. En consecuencia, la presencia de vacantes de yodo en la estructura cristalina del oxioduro de bismuto podría modificar su composición electrónica, impactando fundamentalmente en su efecto fotocatalítico (Long et al, 2015). La fuerte afinidad de adsorción entre BiOI y NFX sin radiación UV aclara los hallazgos informados por el grupo de Zhang, que propone la utilización de este oxihaluro como sensor fotoelectroquímico para el antibiótico estudiado (Zhang et al, 2021).

En la Fig. 4 por otro lado se muestran los valores obtenidos para la degradación fotocatalítica a 1, 2 y 3 horas donde se evidencia la excelente actividad del BiOBr y la actividad nula del BiOI

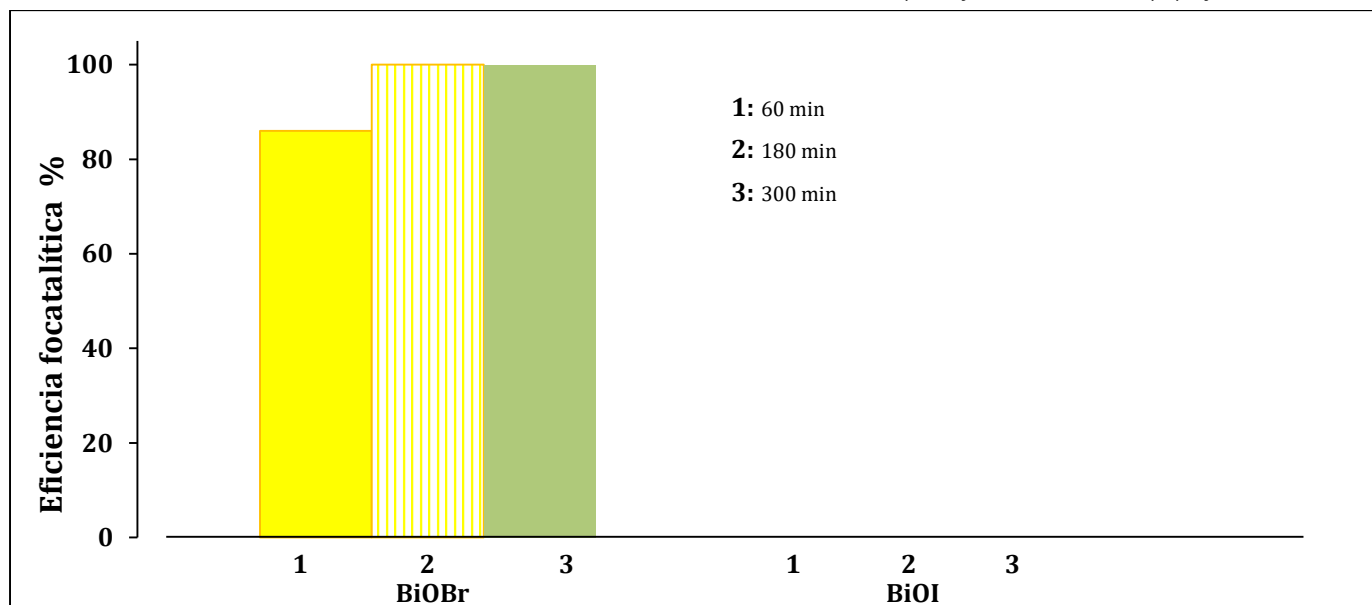


Figura 4: Porcentaje de remoción de NFX removal mediante fotocatalisis a 1, 3 y 5 horas.

La degradación nula reportada para BiOI en realidad se corresponde a que la adsorción del antibiótico frente al agregado del oxihaluro resultó espontánea tal cual se evidenció en la Fig. 4. Según la metodología utilizada para cuantificar NFX en la solución, no se ha logrado la confirmación de la actividad fotocatalítica de BiOI ya que cuando se agrega el sólido a la solución antibiótica, la señal de absorbancia de NFX desaparece. Sin embargo, un estudio publicado previamente en la literatura sugiere un mecanismo fotocatalítico que, en nuestra perspectiva, está más relacionado con la eliminación por adsorción (Iman et al, 2021).

En cuanto a la fotocatalisis con BiOBr la eficiencia es muy alta en la primer hora (~85%) siendo del 100% en la segunda.

Conclusiones

La eliminación del antibiótico estudiado mediante BiOBr y BiOI es excelente en las condiciones del presente estudio siendo la misma por fotocatalisis para BiOBr y por adsorción en el caso del BiOI. La actividad fotocatalítica del BiOI en realidad no ha podido ser evaluada en las condiciones del estudio ya que al adicionarse el antibiótico éste es totalmente adsorbido por el catalizador lo que hace que la concentración remanente del mismo en solución sea nula antes de la exposición a la radiación. En conclusión, para el caso de BiOI no es necesaria la activación por radiación pero si lo es para BiOBr.

Agradecimientos

Los investigadores agradecen el apoyo de esta investigación mediante los proyectos de la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Bahía Blanca (UTN FRBB/UTN7758), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET/ PIP 11220200100722CO), Universidad Nacional del Sur (UNS/PGI: 24/F081 y IGP: 24/Q084)

Referencias

- Goodarzi, N., Ashrafi-Peyman, Z., Khani, E., & Moshfegh, A. Z. (2023). Recent progress on semiconductor heterogeneous photocatalysts in clean energy production and environmental applications. *Catalysts*, 13(7), 1102. <https://doi.org/10.3390/catal13071102>
- Castillo-Cabrera, G. X., Espinoza-Montero, P. J., Alulema-Pullupaxi, P., Mora, J. R., & Villacís-García, M. H. (2022). Bismuth oxyhalide-based materials (BiOX: X = Cl, Br, I) and their application in photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants in water: A review. *Frontiers in Chemistry*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.900622>
- Intaphong, P., Phuruangrat, A., Karthik, K., Dumrongrothanath, P., Thongten, T., & Thongten, S. (2020). Effect of pH on phase, morphology and photocatalytic properties of BiOBr synthesized by hydrothermal method. *Journal of*

Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 30(3), 714–721. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01259-0>

Cui, S., Shan, G., & Zhu, L. (2017). Solvothermal synthesis of I-deficient BiOI thin film with distinct photocatalytic activity and durability under simulated sunlight. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 249-258.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.026>

Long, M., Hu, P., Wu, H., Chen, Y., Tan, B., & Cai, W. (2015). Understanding the composition and electronic structure dependent photocatalytic performance of bismuth oxyiodides. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(11), 5592–5598.

<https://doi.org/10.1039/c4ta06134a>

Zhang, Z., Wu, T., Zhou, H., Jiang, C., & Wang, Y. (2021). 3D flower-shaped BiOI encapsulated in molecularly imprinted polymer for hypersensitivity to norfloxacin. *Microchemical Journal*, 164, 106017.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106017>

Imam, S. S., Zango, Z. U., & Abdullahi, H. (2018). Room temperature synthesis of bismuth oxyiodide with different morphologies for the photocatalytic degradation of norfloxacin. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, 41(1), 26-39