

Nanocompuestos de TiO₂ dopado con cerio y sepiolita para la inactivación de tetraciclina en el tratamiento de aguas.

Rodrigo Prado Feitosa (1, 3*), Idglan Sá de Lima (1), Albert Santos Silva (1), Yuset Guerra Dávila (2), Edson Cavalcanti da Silva-Filho (1), Marcelo Barbosa Furtini (1), Maria Del Mar Orta Cuevas (3), Juan Antonio Cecilia (4), Josy Antevelli Osajima Furtini (1)

(1) Laboratorio Interdisciplinario de Materiales Avanzados– LIMAv, UFPI, 64049-550, Teresina- PI (Brasil)

(2) Instituto de Física, Universidad Federal de Alagoas, Maceió, 57072-900, AL (Brasil)

(3) Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, C/ Profesor García, González 2, 41012 Sevilla (España)

(4) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071 Málaga (España)

* corresponding author: rooprado@ufpi.edu.br

Palabras Clave: Eliminación de antibióticos, Inactivación de tetraciclina, Tratamiento de aguas residuales. **Key Words:** Antibiotic removal, Tetracycline inactivation, Wastewater treatment.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por productos farmacéuticos como la Tetraciclina (TC) es un grave problema ambiental, agravado por la pandemia de Covid-19 y el aumento de bacterias resistentes a los antibióticos (Zhang et al. 2023). Los tratamientos convencionales son ineficaces, lo que destaca la necesidad de técnicas avanzadas como la adsorción y la fotocatalisis. La Sepiolita (Sep) es efectiva en la adsorción de contaminantes, pero tiene limitaciones de capacidad y regeneración. La combinación de Sep con TiO₂ fotocatalítico mejora la eliminación, aunque el TiO₂ presenta restricciones debido a su alta *band gap* y rápida recombinación de huecos. El dopaje con cerio (Ce) reduce la *band gap* y optimiza la eficiencia fotocatalítica. Este estudio analiza nanocompuestos de TiO₂-Sep dopados con Ce, destacando su sinergia en la adsorción y fotocatalisis para el tratamiento eficiente del agua contaminada

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se secaron 2 g de Sep durante la noche a 100 °C. Luego se suspendió en 2-propanol (100 ml) y se mantuvo en agitación hasta obtener una suspensión homogénea. Posteriormente se añadió titanio como alcóxido (ortotitanato de tetrapropilo), considerando una relación molar de Ti/Si = 0,1. Después de la adición de titanio, se requiere hidrólisis para formar TiO₂, para lo cual se agregó agua hasta hidrolizar todo el titanio. Luego se filtró el material y se dejó secar a 100 °C durante la noche. Para agregar cerio (Ce), se preparó una disolución 0,5 M de Ce (NO₃)₃ · 6H₂O en agua, a continuación se añadió la sepiolita con titanio manteniendo la agitación y formando una suspensión. Posteriormente, se adicionó gota a gota una solución de NaOH 0,5 M hasta pH 11 para formar Ce(OH)₃ precipitado. La suspensión se dejó reposar durante 10 min, se filtró y se lavó minuciosamente con agua para eliminar el Na de la solución de NaOH. Luego la muestra se secó a 100 °C durante la noche y posteriormente se calcinó a 400 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C·min⁻¹, mantuvo a esta temperatura durante 2 h para obtener óxidos metálicos. Las muestras se prepararon en % en peso de Ce al 0, 1, 2,5 y 5 %, y se etiquetaron como TiO₂-Sep, 1CeTiO₂-Sep, 2,5CeTiO₂-Sep y 5CeTiO₂-Sep respectivamente. Las muestras fueron caracterizadas mediante espectrometría de fotoelectrones (XPS), microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopía de reflectancia difusa (ERD)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de XPS muestran dobletes asimétricos a 464,5 eV y 458,8 eV, correspondientes a los niveles centrales de Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2}, lo que indica que Ti está en el estado de oxidación Ti⁴⁺ coordinado octaédricamente. Estas señales cambian a una energía de enlace más baja con la adición de Ce, de acuerdo con estudios anteriores para sistemas Ce-Ti. Los espectros de nivel central de Ce 3d para las muestras que contienen Ce se obtuvieron utilizando la deconvolución basada en la muestra con el mayor contenido de Ce (5% en peso de Ce), a fin de asegurar una

representación adecuada de las contribuciones de los diferentes estados de oxidación del Ce en el sistema. Debido a la baja carga de metal, se omiten otras señales deconvolucionadas para mayor claridad. La deconvolución de la muestra de $5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ revela dobletes de órbita de espín característicos de las especies de Ce^{4+} : ν ($\sim 882,5$ eV) y u ($\sim 901,1$ eV); ν'' ($\sim 888,6$ eV) y u'' ($\sim 907,6$ eV); ν''' ($\sim 898,1$ eV) y u''' ($\sim 916,5$ eV). Las bandas de $\sim 885,4$ eV, $\sim 903,6$ eV, $\sim 880,8$ eV y $\sim 899,1$ eV se asignan a dobletes de especies de Ce^{3+} . Ce^{3+} es más prominente en muestras con menor carga de Ce ($1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$), la muestra más fotoactiva. La presencia de Ce^{3+} aumenta la movilidad del oxígeno y la transferencia de electrones al oxígeno adsorbido. La coexistencia de especies Ce^{3+} y Ce^{4+} aumenta el rendimiento fotocatalítico al promover la separación eficiente de los portadores de carga fotogenerados, lo que sugiere una dispersión homogénea de Ce en el material.

La eficiencia de eliminación de TC para todos los materiales se muestra en la Figura 1a. La fotólisis eliminó solo el 0,60 % de TC en 180 minutos, lo que resalta la estabilidad del fármaco a la luz visible. $\text{TiO}_2\text{-Sep}$ logró una eliminación del 53,77%, de la cual el 24,38% se debió a la adsorción y el 29,39% a la fotocatalisis, demostrando sinergia entre estos procesos. La muestra de $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ logró una eliminación del 70,45%, mientras que la adsorción y la fotocatalisis contribuyeron con el 35,34% y el 35,11% respectivamente. El cerio aumentó el diámetro y el volumen de los poros del material, mejoró la adsorción y evitó la rápida recombinación de pares de cargas, aumentando la eficiencia fotocatalítica. El análisis XPS mostró más especies de Ce^{3+} , que ayudan a separar los portadores de carga y aumentan las especies reactivas de oxígeno. La muestra de $2,5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ tuvo un 68,68% de remoción, 37,17% debido a adsorción y 31,51% a fotocatalisis. La muestra de $5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ logró un 66,51% de eliminación, un 35,33% por adsorción y un 31,18% por fotocatalisis. La Figura 1b muestra que después de 10 horas de irradiación en presencia del fotocatalizador, el efecto inhibitorio del TC disminuye al 45,63%. Utilizando una concentración más alta de TC que la que normalmente se encuentra en los efluentes, el fotocatalizador inició la inactivación del fármaco. El crecimiento de colonias bacterianas, indica inactivación de TC (Figura 1c). Estos resultados resaltan el potencial del fotocatalizador $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ para mitigar la contaminación por antibióticos en las aguas residuales.

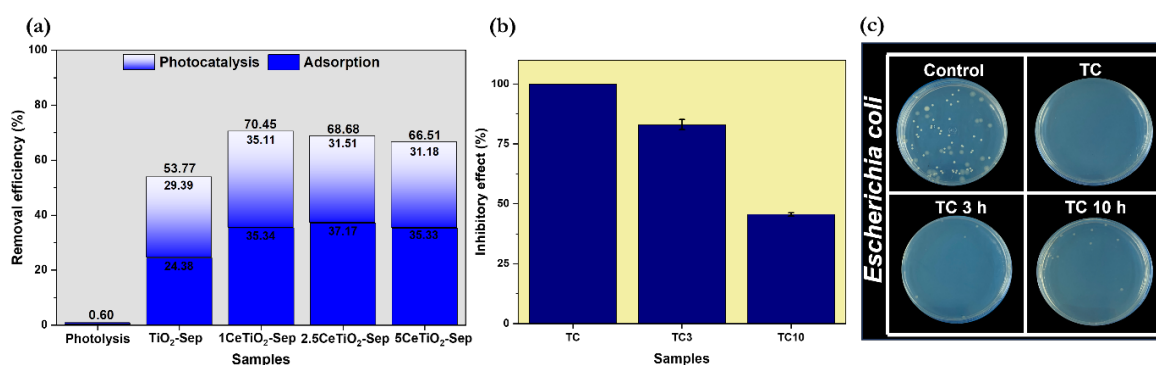


Fig 1. (a) Eficiencia de eliminación de muestras de fotólisis, $\text{TiO}_2\text{-Sep}$, $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$, $2,5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ y $5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$, (b-c) Inactivación de la actividad antibacteriana contra la cepa de *Escherichia coli* después de la fotocatalisis de tetraciclina en tiempos de 3 h y 10 h usando $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$.

CONCLUSIONES

El TiO_2 dopado con cerio incorporado a la sepiolita mejora significativamente la eliminación e inactivación de TC en agua. La muestra de $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ logró la mayor eficiencia, con una eliminación de TC del 70,45% debido a una mejora de la adsorción y fotocatalisis. El dopaje con cerio impidió la rápida recombinación de carga, aumentando el rendimiento fotocatalítico. Este estudio demuestra el potencial del fotocatalizador $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ para mitigar eficazmente la contaminación por antibióticos en las aguas residuales.

REFERENCIAS

- Rodrigo P. Feitosa, Idglan S. de Lima, Yuset Guerra, Edson C. da Silva-Filho, Marcelo B. Furtini, Luciano Almeida, Ramón R. Peña-García, Isabel B. Martín, Juan A. Cecilia, and Josy A. Osajima (2024): Cerium-Doped TiO_2 and Sepiolite Nanocomposites for Tetracycline Inactivation in Water Treatment. ACS Applied Nano Materials. <https://doi.org/10.1021/acsnm.4c01068>
- Zhang, H., Yu, Y., Li, Y., Lin, L., Zhang, C., Zhang, W., ... & Niu, L. (2023): A novel BC/g-C₃N₄ porous hydrogel carrier used in intimately coupled photocatalysis and biodegradation system for efficient removal of tetracycline hydrochloride in water. Chemosphere, 317, 137888. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137888>