

Degradación del contaminante emergente ibuprofeno en agua mediante procesos de oxidación avanzada

Goenaga, Romina; Diez, Alejandra S.; Alvarez, Mariana*

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina. alvarezm@criba.e.du.ar

Palabras Claves: Ibuprofeno, Zirconia, metales de transición, POA, peroximonosulfato.

Resumen

En este trabajo se evalúa la eficiencia de catalizadores mono y bimetalicos basados en ZrO_2 con diferentes cargas metálicas de Fe(III), Mn(II) y Co(II) (nomenclados Me_1xMe_2y , siendo x e y las concentraciones nominales de los metales en el soporte) en la degradación catalítica de ibuprofeno (IBU), empleando al anión peroximonosulfato (PMS) como agente oxidante. La deposición de los iones metálicos se realizó por impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), y el contenido metálico se determinó por espectroscopia de absorción atómica (EAA). Se evaluó el efecto de la sulfatación del catalizador sobre la degradación. Se estudió la actividad catalítica en la degradación oxidativa del IBU en solución acuosa. Se probaron diferentes condiciones de reacción (tipo de catalizador, masa de catalizador y de oxidante). La conversión óptima de IBU se alcanzó utilizando 100 mg de PMS y 100 mg de catalizador. En las condiciones elegidas y luego de al menos 3 h de reacción el porcentaje de mineralización resultó $> 50\%$ para el catalizador monometálico de Co. Se evaluó la estabilidad de los catalizadores en términos del lixiviado metálico, y se propone un mecanismo de activación del radical responsable de la degradación.

Abstract

This work evaluates the efficiency of mono and bimetallic catalysts based on ZrO_2 with different Fe(III), Mn(II) and Co(II) metal loadings (Me_1xMe_2y , being x and y the nominal concentrations of metals in the support) in the catalytic degradation of ibuprofen (IBU), employing the peroxymonopersulfate anion (PMS) as oxidant agent. The deposition of metal ions was performed by incipient wetness impregnation. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), and the metal content was determined by atomic absorption spectroscopy (EAA). The effect of sulfation on degradation was evaluated. The catalytic activity on the oxidative degradation of the IBU in aqueous solution was studied. Different reaction conditions (catalyst type, catalyst mass and oxidant) were tested. Optimal IBU conversion was achieved using 100 mg of PMS and 100 mg of catalyst. Under those conditions and after at least 3 h of reaction the percentage of mineralization was $> 50\%$ for the monometallic Co catalyst. The catalysts stability was evaluated in terms of metal leaching, and a mechanism of activation of the radical responsible for degradation is proposed.

Introducción

En las últimas décadas, los estudios sobre las características de las aguas residuales han llamado la atención hacia la incidencia ambiental de una gran variedad de compuestos de origen antropogénico. La presencia de estos compuestos traza (mayormente orgánicos), conocidos como "contaminantes emergentes" (CE) y su impacto nocivo tanto sobre la vida acuática como la terrestre, así como sobre la salud humana es ahora un tema de preocupación. En particular, las drogas antiinflamatorias no esteroideas (AINE) constituyen un grupo de fármacos, que poseen actividad antiinflamatoria, analgésica y antipirética. Debido a que las plantas de tratamientos de aguas residuales son incapaces de remover efectivamente estos contaminantes farmacéuticos, estos compuestos son detectados frecuentemente en ambientes acuáticos [1]. El ibuprofeno (ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil)propanoico, IBU, Figura 1) es una droga del grupo de AINE, cuya bioacumulación plantea un riesgo sobre la seguridad y balance del ecosistema. Es esencial eliminar estos CE y evitar sus potenciales efectos tóxicos antes de su descarga en ambientes acuáticos. Frente a esta problemática, se presenta, entonces, como una alternativa interesante la evaluación de nuevas tecnologías para la eliminación de los contaminantes presentes en aguas residuales. En este contexto, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) que involucran radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ o $\bullet\text{OH}$ altamente reactivos como las principales especies oxidantes, surgen como una alternativa promisoriosa para la eliminación de contaminantes farmacéuticos en ambientes acuáticos [2,3]. Los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se pueden producir *in situ* a través de la activación de los aniones persulfato (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) o peroximonosulfato (PMS, HSO_5^-). El empleo de catalizadores metálicos heterogéneos en los POA aumenta la producción de radicales, volviendo más efectivo el proceso en general. Es por esto que en este trabajo se estudia la aplicación de catalizadores mono y bimetálicos de Fe(III), Co(II) y Mn(II) soportados sobre ZrO_2 para las reacciones de degradación de IBU empleando PMS como agente oxidante. Se pretende que dichos catalizadores sean eficaces en reacciones en fase acuosa, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

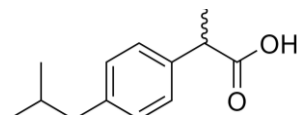


Figura 1: Estructura del ibuprofeno (IBU)

Experimental

Preparación de catalizadores - Se prepararon una serie de catalizadores utilizando ZrO_2 como soporte, las sales $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuentes del metal de interés y el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como fuente de sulfato.

La impregnación de los metales y la sulfatación del soporte se realizaron sobre el hidróxido de circonia ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) sintetizado en el laboratorio, luego las muestras fueron calcinadas en una mufla a 600°C durante 4 horas.

La síntesis del soporte se llevó a cabo según la técnica descrita por García y col. [4], a partir de una solución 0,4 M de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a la cual se le agregó mediante un goteo constante una solución de NH_4OH (28% NH_3) agitando vigorosamente hasta pH 10. El precipitado se filtró al vacío y se lavó con agua destilada. El sólido obtenido se secó a 100°C en estufa por 24 hs.

Para la impregnación del soporte se utilizaron 0,4 mL de las soluciones de las sales $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con una concentración adecuada para obtener un contenido metálico de 2 g%, a través del método de impregnación a humedad incipiente. Se dejaron secar los materiales durante 3 hs a temperatura ambiente y luego en estufa a 110°C por 24 hs. Se prepararon catalizadores mono (Me_x) y bimetálicos ($\text{Me}_{1-x}\text{Me}_y$), donde Me indica el metal usado en la impregnación y los subíndices x e y indican la concentración metálica porcentual nominal. Para evaluar el efecto de la sulfatación sobre la actividad catalítica, la misma se realizó en algunos catalizadores

posteriormente a la impregnación de los metales. Se utilizó una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,42 M empleándose el mismo método de impregnación a humedad incipiente descripto anteriormente.

Caracterización - El contenido de cobalto, hierro y manganeso de los catalizadores se determinó por espectroscopía de absorción atómica usando un equipo GBC Avanta Modelo B-932, previa disgregación del material en HCl y HF. Los perfiles de difracción de rayos X de las muestras se realizaron en un difractómetro de rayos X Panalytical Empyrean multipropósito con radiación $\text{CuK}\alpha 1$ (0,15406 nm) de $2\theta = 15 - 80^\circ$.

Reacciones de degradación - Las experiencias de degradación se realizaron con una solución de IBU 40 ppm, pH 7, a 30°C , en una cuba con camisa de vidrio conectada a un baño de agua, y empleando el anión PMS como agente oxidante. Se realizaron diferentes experiencias variando el tipo de catalizador y la masa del mismo, así como también experiencias control de degradación, tanto en ausencia de catalizador como de oxidante. Asimismo, se evaluó la actividad catalítica del soporte ZrO_2 .

La reacción se siguió durante al menos 3 horas, sin ajuste de pH. Luego del agregado del oxidante el pH de la solución inicial de IBU (pH 7) bajó a 3, y se mantuvo constante durante toda la experiencia. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempo predeterminados, se filtraron mediante jeringa con un filtro de acetato de celulosa ($0,22\ \mu\text{m}$) y el líquido remanente se analizó mediante espectrometría UV-Vis ($\lambda = 200\text{-}600\ \text{nm}$) con un espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 50. La concentración de PMS remanente se determinó usando el método espectrofotométrico propuesto por Waclawek y col. [5].

Para la determinación de la mineralización se realizaron medidas de carbono orgánico total (COT) con un analizador TOC-LCPH/CPN (Shimadzu). El grado de mineralización se calculó de acuerdo a la siguiente relación:

$$\% \text{ de mineralización} = \frac{(COT_0 - COT_t)}{COT_0} \times 100$$

donde COT_0 (mg L^{-1}) es el carbono orgánico total de la solución inicial y COT_t (mg L^{-1}) es la concentración de carbono orgánico al tiempo t de reacción.

La identificación de radicales se realizó en sendas experiencias en presencia de ter-butanol (TBOH) y etanol (EtOH), manteniendo las proporciones de reacción, con el agregado de alcohol en relación oxidante: alcohol 1:150.

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Se realizaron los difractogramas de los diferentes materiales preparados (Figura 2).

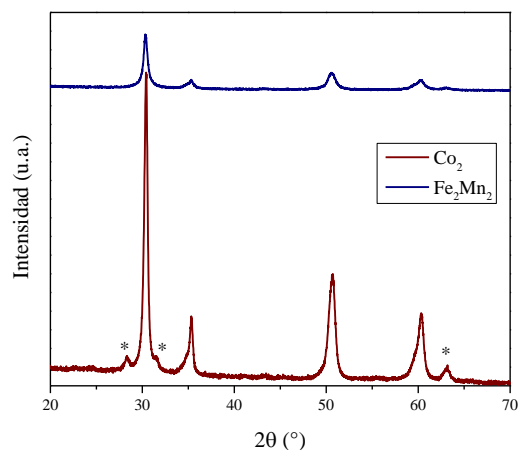
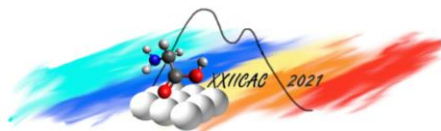


Figura 2: DRX de catalizadores seleccionados

Todos los perfiles obtenidos fueron similares, por lo que se presentan solamente los correspondientes a catalizadores seleccionados. Se observan picos a valores de 2θ coincidentes con una estructura cristalina de zirconia en fase tetragonal (JCPDS 79-1769). En el caso del catalizador Co_2 , junto al perfil de la fase tetragonal aparecen picos de baja intensidad atribuibles a la fase monoclinica del soporte (JCPDS 37-1484), marcados con asteriscos (*) en la Figura 1. En ningún caso aparecen picos atribuibles a otros óxidos metálicos.

El contenido metálico de los catalizadores se presenta en la Tabla 1. La carga de Fe y Co lograda sobre el soporte a través del método de



impregnación a humedad incipiente fue similar al contenido nominal. Por el contrario, se logra una carga sustancialmente menor en el caso del Mn en todos los casos, independientemente de la carga nominal de partida.

Tabla 1: Análisis químico de los catalizadores, porcentaje de lixiviado y % de mineralización

Catalizador	Contenido metálico (g%)			Lixiviado metálico (%)			% mineralización (3 h)
	Fe	Co	Mn	Fe	Co	Mn	
Co ₂	-	2,14	-	-	15,2	-	50,4
Mn ₂	-	-	1,19	-	-	3,3	< 10
Co ₂ Mn ₂	-	1,33	1,35	-	27,3	5,1	37,9
Fe ₂	2,05	-	-	-	-	-	n.d.
Fe ₂ Mn ₂	2,12	-	1,44	-	-	-	20,6

n.d.: no determinado

Degradación oxidativa de ibuprofeno

Las experiencias control realizadas sobre la solución de IBU mostraron que no hay cambios significativos en los espectros UV luego de 240 min de reacción, lo que indica que ni el oxidante ni el catalizador por sí solos son suficientes para degradar el contaminante. Asimismo, en una experiencia de degradación oxidativa empleando el soporte ZrO₂ en presencia de PMS, los resultados obtenidos fueron similares a los de la experiencia control del PMS solo, indicando la inercia química del material.

Se realizaron experiencias variando masa de catalizador, utilizando para ello el catalizador Fe₂Mn₂ (50, 75 y 100 mg) y manteniendo constante la masa de Oxone® en 100 mg (52,7 mg PMS) encontrándose que las mejores condiciones de degradación se lograron para una masa de catalizador de 100 mg. En consecuencia, estas fueron las condiciones elegidas para los análisis posteriores.

Para evaluar el efecto de la sulfatación del catalizador sobre la degradación de IBU, se realizaron experiencias con el catalizador Fe₂Mn₂ en dichas condiciones. Luego de 4 h de reacción, no se observan en el perfil UV del IBU cambios significativos con el material sulfatado respecto al catalizador sin sulfatar, por lo que las siguientes experiencias se realizaron con los catalizadores mono y bimetálicos sin el proceso de sulfatación.

La presencia simultánea de catalizadores y oxidante generó una mejora significativa en la velocidad de degradación de IBU. En la Figura 3 se muestran los perfiles UV de la solución de IBU inicial y la evolución de la oxidación con PMS después de 3 h de reacción con los catalizadores mono y bimetálicos de la serie Fe-Mn y Co-Mn.

El espectro del IBU muestra bandas a 221,5 y 265 nm asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. A medida que la reacción avanza la banda de mayor intensidad (221,5 nm) comienza a desaparecer, mientras que la banda a 265 nm aumenta su intensidad y su máximo se desplaza hacia longitudes de onda menores, hasta que comienza a disminuir su intensidad y desaparecer completamente en el caso de la reacción con los catalizadores que contienen Co (Co₂Mn₂ y Co₂).

A través de la cuantificación del PMS en el líquido residual, se puede asegurar que la degradación del contaminante es mediada por el PMS ya que su concentración disminuye a medida que la reacción tiene lugar.

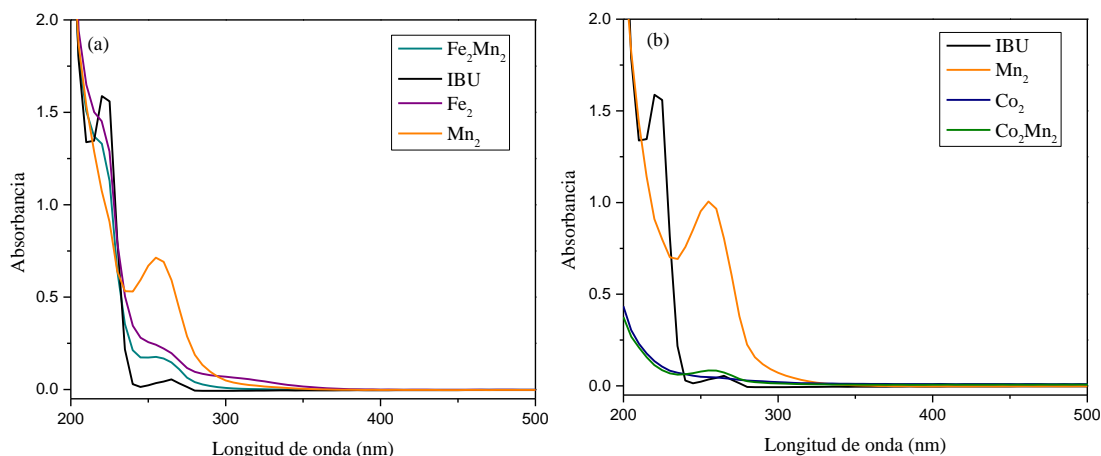


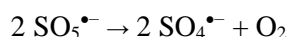
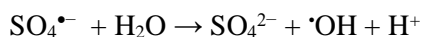
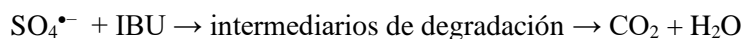
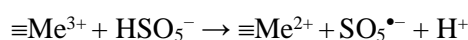
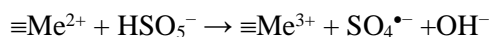
Figura 3: Espectros UV de los líquidos residuales de degradación de IBU a las 3 h de reacción. (a) Serie Fe-Mn, (b) Serie Co-Mn. Condiciones: 100 mg de catalizador, 100 mg de Oxone®, 30 °C.

Adicionalmente, para analizar la posibilidad de lixiviación del catión metálico, los líquidos residuales de todas las experiencias de degradación se analizaron por EAA (Tabla 1). Los resultados obtenidos demostraron que el Fe prácticamente no sufre lixiviado y que el contenido metálico de Mn en los líquidos residuales es $\leq 5\%$. Por el contrario, los catalizadores con Co son los que sufren un mayor lixiviado, aunque este porcentaje es sustancialmente menor en el caso del catalizador monometálico (Co_2), respecto al bimetálico (Co_2Mn_2) con similar carga.

El % de mineralización en la degradación de IBU se resume en la Tabla 1. Con el catalizador Co_2 se alcanzaron valores de mineralización de hasta 50%, mientras que el catalizador Mn_2 arrojó los resultados más bajos en términos de mineralización. Con la presencia de ambos metales (Co y Mn), el nivel de mineralización cae considerablemente en la muestra Co_2Mn_2 , a pesar de obtenerse espectros UV libres de bandas de aromáticos en el tiempo de reacción analizado. Por otra parte, si bien se obtienen catalizadores estables en términos del lixiviado metálico en la serie Fe-Mn, el % de mineralización alcanzado en las condiciones de reacción estudiadas en este trabajo no resulta significativo.

Las experiencias de identificación de los radicales involucrados en la degradación se realizaron con el catalizador Co_2Mn_2 (Figura 4). En el caso de la reacción en presencia de EtOH, inhibidor tanto de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ como de OH^{\bullet} , el perfil de IBU presenta leves cambios en cuanto a la degradación luego de 3 h de reacción. Por otra parte, en la experiencia con TBOH, selectivo atrapador de radicales OH^{\bullet} se observa un perfil espectral con una degradación más marcada respecto a la experiencia con EtOH. Este hecho indicaría no sólo que la reacción ocurre por vía radicalaria, sino que tanto los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ como OH^{\bullet} serían los principales responsables de la transformación del IBU.

Del análisis de la reacción en presencia de agentes atrapadores de radicales, se plantea un posible mecanismo de activación del oxidante en el cual, en base a los perfiles espectrales y al % de mineralización, se pone en evidencia la mayor eficiencia del Co(II) entre los metales estudiados para activar al PMS hacia la generación de radicales responsables de la degradación del contaminante:



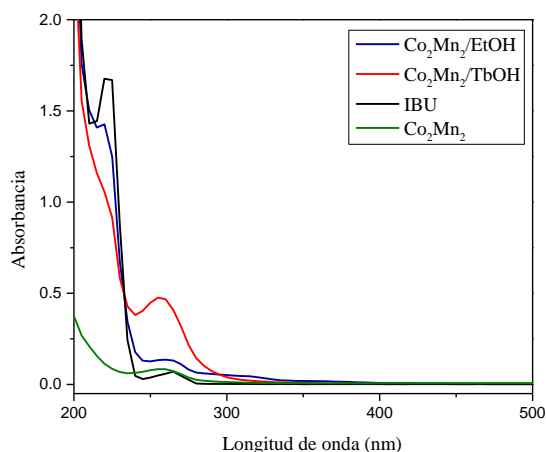


Figura 4: Espectros UV-Vis de degradación de IBU en presencia de Co₂Mn₂, y con atrapadores de radicales, a las 3 h de reacción

Conclusiones

Se prepararon dos series de catalizadores mono y bimetálicos Fe-Mn y Co-Mn. Se analizó el efecto de la sulfatación del catalizador, sin obtener evidencia de una mejora significativa en la degradación luego de este tratamiento. El catalizador Co₂ resultó el más activo a la degradación del IBU, en solución acuosa. El nivel de conversión más alto para el mismo (50,4%) en las condiciones experimentales estudiadas se alcanzó utilizando 100 mg PMS y 100 mg de catalizador, sin control de pH y a 30 °C. En todos los casos, la reacción se siguió durante 3 hs al menos, o hasta el consumo total del oxidante. En principio, no parece haber un efecto sinérgico por la presencia de dos metales en la actividad catalítica.

Se prevé continuar con el ajuste de las condiciones experimentales para optimizar la degradación de IBU, así como también analizar la estabilidad del catalizador más eficiente, en términos de su actividad en usos sucesivos en nuevos ciclos de reacción, manteniendo constantes las proporciones oxidante:contaminante:catalizador.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por SGCyT-UNS (Proyecto 24/Q096). R. Goenaga es becaria doctoral UNS. M. Alvarez es investigadora CONICET.

Referencias

- [1] A. J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad; *Emerg. Contam.* 3 (2017) 1–16.
- [2] J. Rodríguez-Chueca, C. García-Cañibano, M. Sarro, Á. Encinas, C. Medana, D. Fabbri, P. Calza, J. Marugán; *Chemosphere* 226 (2019) 509–519.
- [3] S. Khalaf, J. H. Shoqeir, F. Lelario, S. A. Bufo, R. Karaman, L. Scrano; *Catalysts* 2020, 10, 560-577
- [4] E. A. García, E. H. Rueda, A. J. Rouco; *Applied Catalysis A: General* 210 (2001) 363-370.
- [5] S. Waclawek, K. Grübel, M. Černík; *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 149 (2015) 928–933.