

Degradación de ibuprofeno mediante Procesos de Oxidación Avanzada utilizando un catalizador de cobalto soportado sobre biocarbón

Delgado, Fermín; Lucero, María Belén; Gutierrez, Victoria Soledad; Dennehy, Mariana; Alvarez, Mariana*

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

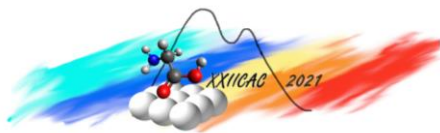
Palabras Claves: ibuprofeno, biocarbón, cobalto, proceso de oxidación avanzada, degradación oxidativa

Resumen

En este trabajo se presenta el empleo de un catalizador de cobalto soportado sobre biocarbón proveniente de pirolisis de biomasa para la activación de distintos oxidantes en la degradación oxidativa de ibuprofeno (IBU). Como oxidante se empleó el anión peroximonosulfato (PMS, HSO_5^-). El catalizador fue caracterizado por medio de análisis elemental de C, H, N, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, espectroscopia XPS y el contenido metálico fue determinado mediante absorción atómica. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch de vidrio, a 30 °C. La reacción fue seguida mediante espectroscopia UV-Visible. Se determinó la relación óptima catalizador/oxidante. También se analizó la actividad de los posibles radicales empleando atrapadores radicalarios, con el objetivo de identificar las especies responsables de la oxidación. Durante el progreso de la reacción se monitoreó el pH antes y después de la reacción como también la presencia de oxidante mediante una técnica colorimétrica. La estabilidad del catalizador fue evaluada mediante ciclos sucesivos de reuso. El grado de mineralización del IBU se evaluó determinando el carbono orgánico total (COT) en las soluciones remanentes a las 3 h de reacción. Se determinó que, en las condiciones óptimas de reacción y empleando PMS como oxidante, el grado de mineralización alcanzado es de 64%.

Abstract

This work refers to the use of a supported cobalt catalyst on pyrolytic bio-carbon for the activation of an oxidizer, peroxymonosulfate (PMS, HSO_5^-), in oxidative degradation of ibuprofen (IBU). The catalyst was characterized by elemental analysis of C, H, N, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, XPS spectroscopy and the metallic content was determined by atomic absorption. The reactions were carried out in a glass batch reactor, at 30 °C. The reaction was followed by UV-Visible spectroscopy. The optimal catalyst/oxidant ratio was determined. The activity of potential radicals was also analyzed using radical scavengers, with the aim of determining the main species responsible for the oxidation process. During the progress of the reaction, pH was monitored and the presence of oxidizer was measured using a colorimetric technique. The stability of the catalyst was evaluated by successive reuse cycles. The degree of mineralization of IBU was measured by determining total organic carbon (TOC) in the remaining solutions after 3 h of reaction. Under the determined optimal reaction conditions, the degree of mineralization reaches 64 % employing PMS as the oxidizer.



Introducción

En la última década se ha demostrado que en la mayoría de los ambientes acuáticos se encuentran nuevas sustancias xenobióticas. A esta gama de compuestos se las ha denominado como "contaminantes emergentes" (CE). Aunque las concentraciones informadas son generalmente bajas, no se sabe con certeza cuales son los posibles impactos de estos CE en el medio ambiente, así como en la salud humana y animal después de la exposición a largo plazo. Por lo tanto, la eliminación de este tipo de compuestos es un tema de creciente interés tanto desde el punto de vista de la investigación como desde las perspectivas regulatorias. Los CE comprenden una amplia gama de sustancias entre ellos productos farmacéuticos y productos de cuidado personal [1]. El ibuprofeno (IBU) es una molécula que pertenece al grupo de los antiinflamatorios no esteroideos (AINE) con acción analgésica. Su presencia en los cursos acuáticos resulta tóxica para los organismos vivos, y por ende potencialmente dañinos para la salud pública [2]. En consecuencia, es necesario eliminarlo para garantizar la salud humana y el ecosistema acuático. Dentro las posibles tecnologías aplicadas para su eliminación surgen como una alternativa promisoría los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Estos involucran radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ u $\bullet\text{OH}$ altamente reactivos como las principales especies oxidantes [3]. Los POA basados en radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ofrecen varias ventajas si se los compara con los POA basados en radicales $\bullet\text{OH}$ [4]. Se ha demostrado que el consumo de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ por componentes secundarios del agua (por ejemplo, materia orgánica natural) es más bajo que el consumo de $\bullet\text{OH}$, lo que significa que los POA basados en $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pueden resultar más eficientes en matrices de aguas naturales [5], [6]. Los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se pueden producir a través de la activación de los aniones persulfato (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) o peroximonosulfato (PMS, HSO_5^-) que son sólidos a temperatura ambiente, y muy estables. La reacción directa de PS o PMS con la mayoría de los reductores es lenta, por lo que el uso de catalizadores heterogéneos es importante para su activación.

Por otro lado, el biocarbón (BC) es un material sólido producido por la pirólisis de biomasa que puede ser utilizado como soporte de catalizadores metálicos [7]–[9]. Existen reportes sobre la aplicación de BC como soporte de distintos catalizadores para remediación de aguas [10]. Se han informado numerosas variantes de preparación de catalizadores metálicos soportados sobre BC, por ejemplo catalizadores de Co [11], encontrando una alta eficiencia de los mismos en la reducción de 4-nitrofenol. También se han informado catalizadores de hierro cerovalente soportados sobre BC, eficientes para dispersar y estabilizar las nanopartículas del metal de transición [12]. En algunos de los catalizadores reportados el lixiviado de los metales fue importante, de manera que la búsqueda de catalizadores estables resulta de profundo interés.

Por lo tanto el objetivo de este trabajo es evaluar un catalizador de cobalto soportado sobre BC para la activación de PMS en la degradación oxidativa de IBU. Se estudiará la actividad y se determinarán las condiciones óptimas de la operación considerando las relaciones oxidante/catalizador.

Experimental

Síntesis y caracterización del catalizador

La carga del BC con Co se realizó modificando la síntesis propuesta por Vinayagam et. al. [13]. A una suspensión de 60 mL de agua destilada se le agregó 1 g de BC y 14,8 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se llevó a pH 10 agregando NaOH 1 M con agitación constante. La solución resultante se colocó en un reactor Parr a 150 °C durante 8 h, se filtró, lavó y se secó. El material obtenido se nombró BC-Co.

La muestra de catalizador se caracterizó por FTIR utilizando tanto dispersiones en KBr como ATR (Thermo Scientific Nicolet iS50), por difracción de rayos X (DRX) (difractómetro X'Pert Pro PANalytica con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ (λ 1,54 Å; 40 mA; 45 kV, rango de 2θ de 10-80°). Las mediciones XPS se realizaron en un espectrómetro PHI 548. Se registraron micrografías con microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio Zeiss Evo 10. El análisis elemental de C, N, H de los materiales sintetizados se realizó con un analizador elemental CE440. Se determinó el contenido

metálico mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA) con un Espectrómetro Avanta GBC B-932. Se estudió la estabilidad del catalizador a valores de pH 3 y 6, midiendo el lixiviado de los iones metálicos, determinadas por EAA sobre los líquidos residuales de los ensayos correspondientes.

Evaluación catalítica

Las reacciones de degradación catalítica del IBU (40 ppm) se llevaron a cabo empleando un reactor batch de doble vidrio de 200 mL de capacidad, con tapa, conectado a un baño termostático de agua, bajo agitación mecánica constante. Como oxidante se utilizó peroximonosulfato de potasio (PMS, KHSO_5), que forma parte de la sal triple conocida comercialmente como Oxone® ($\text{KHSO}_5 \cdot \frac{1}{2} \text{KHSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$). Se midió la degradación en función del tiempo por espectroscopia UV-Vis, extrayendo alícuotas de la suspensión catalizador/oxidante/contaminante a intervalos de tiempo prefijados, que se filtraron con membranas de celulosa de 22 μm de tamaño de poro. Durante la reacción se realizó el monitoreo de oxidante remanente usando el método espectrofotométrico propuesto por Waclawek y col. [14]. Se llevaron a cabo experiencias de control para evaluar la degradación de los contaminantes con el agente oxidante en ausencia de catalizador y el efecto del catalizador en la ausencia de oxidante. Se identificaron los principales radicales formados por el par metal-oxidante, realizando cinéticas de degradación en presencia de compuestos atrapadores de radicales, como el terbutanol (TBOH) o etanol (EtOH), en una relación alcohol:oxidante 120:1. Se evaluó la actividad del catalizador en ciclos de uso sucesivos. Para ello, en una experiencia típica el sólido se separó del líquido residual de la reacción, se lavó con agua destilada y se dejó secar al aire antes de ser utilizado en el próximo ciclo. Cada experiencia se desarrolló manteniendo constante la relación en masa oxidante: catalizador: contaminante y bajo las mismas condiciones de temperatura y pH. Se cuantificó el carbono orgánico total (COT) sobre los líquidos residuales de reacción, con el fin de determinar la eficiencia catalítica en términos del grado de mineralización de los contaminantes (esto es, la transformación a CO_2 y H_2O) utilizando un analizador TOC-LCPH/ NPC (Shimadzu).

Resultados

Caracterización del catalizador

Se determinó que el contenido metálico del catalizador sintetizado es de 14,7% m/m. El lixiviado metálico determinado en las condiciones de reacción (4 horas) fue del 15,9%. Los DRX del BC (soporte) y del catalizador BC-Co muestran diferencias significativas. Se evidencia que la alta temperatura y las condiciones alcalinas de la síntesis de este catalizador modifican la estructura del soporte, generándose pequeños cristales de oxohidróxido de cobalto sobre la superficie del BC. Se ha reportado en bibliografía que después del tratamiento alcalino se produce un aumento de grupos funcionales superficiales ricos en oxígeno [15], [16], lo que en este caso podría jugar un papel importante en el anclaje del óxido de cobalto sobre el soporte carbonoso (Fig. 1).

Se registró el espectro XPS de BC-Co (Fig. 2). Las señales predominantes a 781, 796,6 y 802 eV se atribuyen a $\text{Co}2p$ y corresponden a la unión Co-O [17]–[20]. Se observó una señal en 284,9 eV característica de $\text{C}1s$ (enlaces C-C/CH_x), conformada por señales entre 284 y 287 eV, que indican la presencia de enlaces C=C (284,6 eV); C=N (285,7 eV); C-N/C-O (287 eV); $-\text{COO}$ (288,8 eV) [19], [21]. También se distingue una señal en 530 eV atribuible al $\text{O}1s$ (debida al grupo funcional C=O). Por último, aparece una señal a 347 eV atribuible a la presencia de CaO [22], debida al pretratamiento de biomasa de la pirolisis [23].

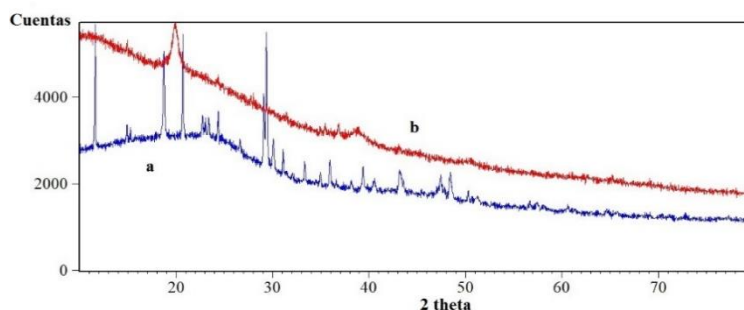


Figura 1: Perfiles de DRX de (a) BC y (b) BC-Co

Este resultado concuerda con el resultado de EDS, que mostró la presencia de calcio tanto en la muestra de BC como en la de BC-Co. El espectro FTIR del catalizador muestra las bandas típicas asignables a compuestos aromáticos. Además, la banda situada en 500 cm^{-1} puede asignarse a las vibraciones de estiramiento Co-O, reflejando la fuerte interacción del metal con el soporte carbonoso [18]. La banda estrecha y pronunciada en 3630 cm^{-1} puede atribuirse a vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H.

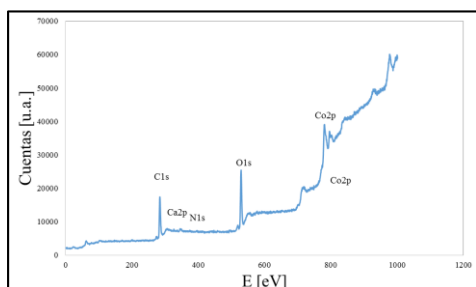


Figura 2: XPS del catalizador BC-Co

Evaluación catalítica

Las experiencias de control llevadas a cabo demostraron que el oxidante no es capaz de activarse y degradar al IBU sin la presencia del catalizador, durante el tiempo de reacción estudiado, como puede apreciarse en la Fig. 3. El control en ausencia de catalizador se repitió con diferentes cantidades de PMS, obteniéndose en todos los casos resultados similares. Se realizó el control de absorción de IBU sobre BC y también sobre el catalizador, en ausencia de oxidante, y pudo observarse que no hay adsorción en

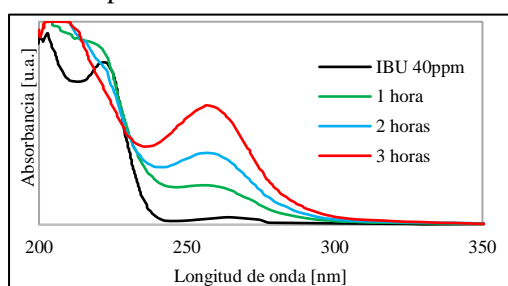


Figura 3: Control IBU (40 ppm, 75 mL), Oxone (170 mg), sin BC-Co

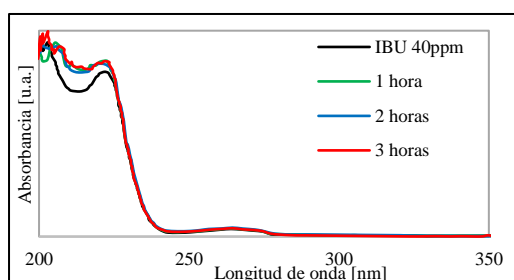


Figura 4: Control IBU (40 ppm, 75 mL), BC-Co

las condiciones de reacción estudiadas (Fig. 4). Se analizó la influencia de la relación catalizador/oxidante en la eficiencia de la degradación. Para ello se realizaron experiencias utilizando diferentes relaciones catalizador-oxidante. Se encontró que la relación óptima BC-Co/PMS es 40 mg de catalizador/170 mg de Oxone (correspondientes a 84 mg de PMS) (Fig. 5). Se midió el pH de la solución inicial de IBU (6,4). Luego del agregado de PMS y durante el transcurso de la reacción el pH se mantuvo alrededor de 2,5. El mismo comportamiento se verificó en todas las reacciones. En experiencias con mayores cantidades de catalizador y/o oxidante, no se observó una degradación completa de IBU. Como las oxidaciones involucran reacciones radicalarias, estos aumentos podrían traducirse en un aumento de la concentración de radicales, lo que podría estar dando lugar a reacciones de terminación ineficientes sobre la degradación del IBU

Dependiendo del pH del sistema, podrían coexistir los radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$, siendo ambos responsables de la degradación. Para identificar el principal radical involucrado en la reacción se realizaron cinéticas de degradación en presencia de compuestos atrapadores de radicales, como el ter-butanol ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-OH}$, TBOH) o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, EtOH), en una relación alcohol:oxidante adecuada para cada experiencia. Como se puede observar por las constantes de reacción de los alcoholes con los radicales,

las condiciones de reacción estudiadas (Fig. 4).

Se analizó la influencia de la relación catalizador/oxidante en la eficiencia de la degradación. Para ello se realizaron experiencias utilizando diferentes relaciones catalizador-oxidante. Se encontró que la relación óptima BC-Co/PMS es 40 mg de catalizador/170 mg de Oxone (correspondientes a 84 mg de PMS) (Fig. 5). Se midió el pH de la solución inicial de IBU (6,4). Luego del agregado de PMS y durante el transcurso de la reacción el pH se mantuvo alrededor de 2,5. El mismo comportamiento se verificó

en todas las reacciones. En experiencias con mayores cantidades de catalizador y/o oxidante, no se observó una degradación completa de IBU. Como las

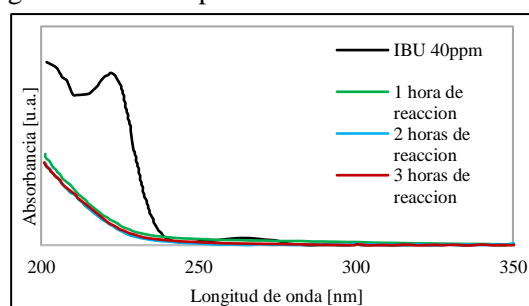


Figura 5: IBU (40 ppm, 75 mL), BC-Co (40 mg), Oxone (170 mg)

el TBOH es un conocido atrapador de radicales $\bullet\text{OH}$ mientras que reacciona mucho más lentamente con el $\text{SO}_4^{\bullet-}$. ($k_{[\text{TBOH}\cdot\text{OH}]} = 7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_{[\text{TBOH}\cdot\text{SO}_4^{\bullet-}]} = 9,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por otra parte, el EtOH (un alcohol α -hidrogenado) reacciona a altas velocidades tanto con los radicales $\bullet\text{OH}$ como con los $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($k_{[\text{EtOH}\cdot\text{OH}]} = 2,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_{[\text{EtOH}\cdot\text{SO}_4^{\bullet-}]} = 7,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Las experiencias realizadas sugerirían que tanto los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ como $\bullet\text{OH}$ toman parte en la degradación del IBU, ya que la reacción se ve notoriamente inhibida cuando se realiza frente a TBOH como frente a EtOH.

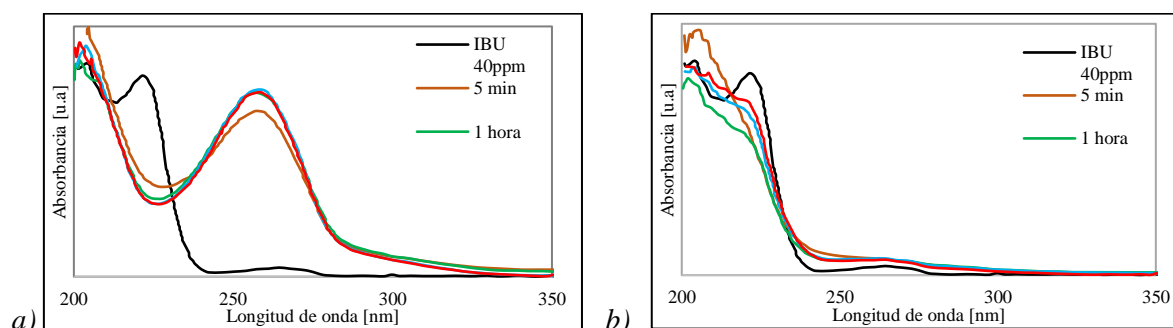


Figura 6: a) IBU (40 ppm, 75 mL), BC-Co (40 mg), Oxone (170 mg), TBOH b) IBU (40 ppm, 75 mL), BC-Co (40 mg), Oxone (170 mg), EtOH.

El % de mineralización en la degradación de IBU se resume en la Tabla 1. Como puede observarse la mineralización aumenta con los sucesivos ciclos de uso, alcanzando un 90% en el tercer ciclo de reuso.

Tabla 1. Porcentaje de mineralización de IBU, basado en resultados de COT.

Ciclo de uso	Tiempo de reacción (h)	% mineralización
1	3	64
2	3	86
3	3	90

Conclusiones

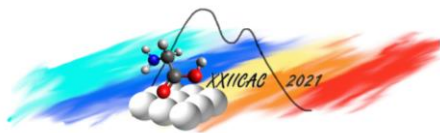
El catalizador preparado de Co soportado sobre BC resultó activo y eficiente para la activación de PMS en la degradación de IBU en medio acuoso. De acuerdo a los resultados obtenidos con atrapadores radicalarios podría sugerirse que la reacción procede por un mecanismo que involucra tanto radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ como $\bullet\text{OH}$. Se verificó la estabilidad del catalizador repitiendo su uso durante tres ciclos de reacción. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante medidas de COT, se comprobó que se alcanza un 64 % de mineralización a las 3 horas de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la SeCyT-UNS por el financiamiento recibido (proyecto SeCyT-UNS 24/Q096). FD, V.S.G. y M.A. agradecen al CONICET.

Referencias

- [1] M. C. V. M. Starling, P. P. Souza, A. Le Person, C. C. Amorim, and J. Criquet, "Chem. Eng. J., vol. 376, p. 120856, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.01.135.
- [2] A. Kumar et al., J. Environ. Manage., vol. 231, pp. 1164–1175, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.11.015.



-
- [3] S. M. Mirbahoush, N. Chaibakhsh, and Z. Moradi-Shoeili, *Chemosphere*, vol. 231, pp. 51–59, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.118.
- [4] R. H. Waldemer, P. G. Tratnyek, R. L. Johnson, and J. T. Nurmi, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 3, pp. 1010–1015, Feb. 2007, doi: 10.1021/es062237m.
- [5] A. Ghauch, A. M. Tuqan, and N. Kibbi, *Chem. Eng. J.*, vol. 197, pp. 483–492, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.051>.
- [6] H. V. Lutze et al., *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 3, pp. 1673–1680, Feb. 2015, doi: 10.1021/es503496u.
- [7] J. Xu et al., *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 15, no. 9, p. 1937, Sep. 2018, doi: 10.3390/ijerph15091937.
- [8] K. K. Rubeena, P. Hari Prasad Reddy, A. R. Laiju, and P. V. Nidheesh, *J. Environ. Manage.*, vol. 226, pp. 320–328, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.08.055.
- [9] M. M. Mian and G. Liu, *Chemosphere*, vol. 215, pp. 101–114, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.027.
- [10] X. Tan et al., *Bioresour. Technol.*, vol. 212, pp. 318–333, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.04.093.
- [11] D.-W. Cho, K.-H. Jeong, S. Kim, D. C. W. Tsang, Y. S. Ok, and H. Song, *Sci. Total Environ.*, vol. 612, pp. 103–110, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.187.
- [12] J. Yan, L. Han, W. Gao, S. Xue, and M. Chen, *Bioresour. Technol.*, vol. 175, pp. 269–274, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.10.103.
- [13] M. Vinayagam, S. Ramachandran, V. Ramya, and A. Sivasamy, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 3726–3734, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2017.06.005.
- [14] S. Wacławek, K. Grübel, and M. Černík, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 149, pp. 928–933, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.05.029.
- [15] Q. Huang, S. Song, Z. Chen, B. Hu, J. Chen, and X. Wang, *Biochar*, vol. 1, no. 1, pp. 45–73, Mar. 2019, doi: 10.1007/s42773-019-00006-5.
- [16] X.-R. Jing, Y.-Y. Wang, W.-J. Liu, Y.-K. Wang, and H. Jiang, *Chem. Eng. J.*, vol. 248, pp. 168–174, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.03.006.
- [17] D. W. Cho, G. Kwon, Y. S. Ok, E. E. Kwon, and H. Song, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, pp. 13142–13150, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b00619.
- [18] L. Chen, S. Yang, X. Zuo, Y. Huang, T. Cai, and D. Ding, *Chem. Eng. J.*, vol. 354, pp. 856–865, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.098.
- [19] T. Song, P. Ren, Y. Duan, Z. Wang, X. Chen, and Y. Yang, *Green Chem.*, vol. 20, no. 20, pp. 4629–4637, 2018, doi: 10.1039/c8gc01374h.
- [20] A. Shaabani, M. B. Boroujeni, and M. H. Sangachin, *J. Chem. Sci.*, vol. 127, no. 11, pp. 1927–1935, 2015, doi: 10.1007/s12039-015-0959-y.
- [21] W. M. Chen, M. Z. Chen, and X. Y. Zhou, *BioResources*, vol. 10, no. 4, Oct. 2015, doi: 10.15376/biores.10.4.8253-8267.
- [22] F. F. Severo et al., *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 7, p. 1286, Jul. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-3088-2.
- [23] A. I. Casoni, M. Bidegain, M. A. Cubitto, N. Curvetto, and M. A. Volpe, *Bioresour. Technol.*, vol. 177, pp. 406–409, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.11.105.