

Síntesis de un catalizador de rutenio soportado en carbón activado derivado de hueso de melocotón empleado en la oxidación catalítica de ibuprofeno

Álvarez-Torrellas, S.^{1()}, Dias-Camargos, L.G.², Rodríguez, A.¹, Ovejero, G.¹, García, J.¹*

1-Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense, s/n, 28040 Madrid, España.

2-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Joao del Rei-Campus Alto Paraopeba, 36307-352 São Joao del Rei, Brasil.

()- satorrellas@ucm.es*

Resumen

El objetivo del presente trabajo es estudiar la degradación de ibuprofeno mediante procesos de oxidación húmeda no catalítica (WAO) y oxidación húmeda catalítica (CWAO). El catalizador seleccionado ha sido rutenio soportado en un carbón activado sintetizado a partir de un residuo lignocelulósico, hueso de melocotón (Ru(1)/AC-PS), con un contenido en metal del 1% e introducido mediante impregnación a humedad incipiente. Se han estudiado diferentes condiciones de operación, modificando la presión (20-60 bar), temperatura (120-220°C) y masa de catalizador (0,05-0,4 g catalizador/100 mL disolución). El proceso de oxidación húmeda catalítica fue efectivo en la eliminación de ibuprofeno en disolución empleando rutenio como fase activa, obteniéndose una eliminación próxima al 100% con las condiciones óptimas de operación. En términos de concentración de Carbono Orgánico Total se obtuvo una eliminación del 92,6 % empleando 0,05 g de catalizador, a 150 °C y 20 bar.

Abstract

This work involves the study of the degradation of ibuprofen by non-catalytic and catalytic wet air oxidation processes (WAO and CWAO), respectively. The support of the tested catalyst was an activated carbon obtained from a lignocellulosic waste, peach stone, by chemical activation (AC-PS). Ruthenium catalyst (Ru(1)/AC-PS) was prepared by incipient wetness impregnation method. The obtained catalyst showed a metal content of 1 wt%. Several operation conditions were tested, such as pressure (20-60 bar), temperature (120-220 °C) and catalyst weight (0.05-

0.4 g of catalyst / 100 mL of solution). The catalytic wet air oxidation process was successful in the removal of ibuprofen by using a catalyst based on ruthenium. A removal close to 100% at optimal operation conditions was found. 92.6% of TOC (Total Organic Carbon) was removed with only 0.05 g of catalyst, at 150 °C and 20 bar of pressure.

1. Introducción

La presencia de diversos contaminantes farmacéuticos en el medio ambiente ha recibido mucha atención debido al impacto ambiental desconocido y al posible daño a la fauna y flora presente en los sistemas acuáticos que estas sustancias pueden ocasionar (Ternes et al., 2004). Las principales fuentes de contaminantes farmacéuticos son la liberación continua de agua residual procedente de las industrias farmacéuticas y los productos de excreción tanto de seres humanos como de animales tratados médicamente (Madhavan et al., 2010). Entre este grupo de contaminantes se encuentran los fármacos anti-inflamatorios no esteroideos (AINEs), de los que se prescriben unos 70 millones de recetas anuales en el mundo y uno de cuyos principales representantes es el compuesto 2-[3-(2-methylpropyl)phenyl]propanoic acid], conocido como ibuprofeno. En el caso de los efluentes acuosos que proceden de la industria, su composición en tipo y concentración de contaminantes puede ser muy variada. Para optimizar su tratamiento, e incluso potenciar su reutilización en los distintos procesos industriales (contribuyendo con ello a un consumo sostenible del recurso y de acuerdo al Real Decreto 1620/2007 que establece el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas en España) es imprescindible conocer qué composición tienen.

El ibuprofeno no se degrada fácilmente en los tratamientos biológicos convencionales que se encuentran en las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales. Por lo tanto, se han desarrollado una gran cantidad de tecnologías que permiten mejorar la eliminación de ibuprofeno en el medio ambiente, como son la foto-degradación, tratamientos biológicos avanzados, procesos de adsorción y procesos de oxidación avanzada, entre los que se encuentran la oxidación húmeda (WAO) y la oxidación húmeda catalítica (CWAO).

En este contexto, el presente trabajo explora la utilización de carbón activado derivado de hueso de melocotón (AC-PS) como soporte catalítico en la oxidación húmeda catalítica (CWAO) de ibuprofeno (IBP), empleando Ru como fase activa. Se han estudiado tanto el efecto de las condiciones de operación (temperatura, presión parcial de oxígeno y masa de catalizador) en la eliminación del compuesto objetivo, como la reutilización del catalizador en la actividad y estabilidad del mismo. Por último, se ha propuesto un mecanismo de degradación de ibuprofeno tanto por oxidación húmeda como por oxidación húmeda catalítica.

2. Materiales y métodos

Ibuprofeno sódico y el precursor metálico, RuCl_3 , fueron adquiridos en Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemania). El soporte carbonoso (AC-PS) fue sintetizado mediante activación química de hueso de melocotón, empleando ácido fosfórico como agente de activación. El procedimiento ha sido el siguiente: el precursor fue triturado, seleccionando mediante tamizado la fracción de tamaño de 0,883-1,0 mm. La impregnación química se llevó a cabo en un reactor termostatzado, donde 60 g del material precursor se pusieron en contacto con una disolución de ácido fosfórico 12 M a 85 °C durante 6 horas. A continuación, el sólido se filtró y se activó en un reactor vertical de cuarzo a 400 °C durante 4 horas, en un caudal de aire de 50 mL.min⁻¹ a una velocidad de calentamiento de 5 °C.min⁻¹. El carbón resultante se lavó a fondo con agua ultrapura hasta alcanzar un pH neutro y se secó en estufa a 110 °C durante 24 horas. Por último, el sólido fue tamizado hasta un tamaño de 0,25 a 0,355 mm para su posterior empleo como soporte catalítico. El catalizador fue preparado por el método de impregnación a humedad incipiente con un contenido en rutenio del 1% en peso, para posteriormente realizar su activación mediante un proceso de reducción en un flujo de H_2/N_2 a 350 °C. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diversas técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X, espectroscopia infrarroja, isothermas de adsorción-desorción de N_2 , etc.

Los experimentos de oxidación húmeda se realizaron en un microrreactor de alta presión (C-276 autoclave Engineers) empleando un volumen de 100 mL. El reactor se cargó con la disolución de ibuprofeno en agua ultrapura y el catalizador en atmósfera inerte. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se introduce aire hasta la presión deseada, y se comienza la reacción. Las muestras obtenidas tras 3 horas de reacción fueron almacenadas a 4 °C hasta su análisis. Se determinó la concentración de Carbono Orgánico Total en un analizador Shimadzu TOC-VSH y la concentración de IBP en un cromatógrafo de líquidos de alta presión Varian Prostar (Palo Alto, California) equipado con inyector automático y detector UV-Vis *diode array*. En los análisis se empleó una columna Mediterranea Sea-18 (250 mm x 4.6 mm x 5 µm) adquirida en Teknokroma (Barcelona, España). Se utilizó como fase móvil una mezcla acetonitrilo-agua (0,1% H₃PO₄) (80:20, v:v) a un caudal constante de 1,0 mL.min⁻¹. La detección se realizó a una longitud de onda de 272 nm, con un volumen de inyección de 20 µL.

3. Resultados y discusión

Soporte catalítico y catalizador: Entre las funciones del soporte del catalizador destacan: dispersar la fase activa del metal incrementando la superficie específica del mismo, dificultar la sinterización del material catalítico, y mejorar su hidrofobicidad y estabilidad térmica y química. La estabilidad del soporte resulta crítica, ya que de ello dependerá la vida útil del catalizador. En términos de estructura física, el soporte catalítico AC-PS presenta características micro y mesoporosas, con un porcentaje de mesoporosidad del 30%. En la Tabla 1 se muestran las propiedades texturales del soporte y del catalizador de Ru. Se obtuvo un valor de superficie específica (S_{BET}) de 1345 m².g⁻¹ para el catalizador de rutenio, siendo la isoterma de tipo IV, característica de sólidos mesoporosos. El área superficial del catalizador disminuye respecto a la del soporte con la introducción del metal, dado que se produce un bloqueo de los poros del material. Las características morfológicas del soporte y del catalizador se han estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose una morfología regular (Fig. 1).

Tabla 1 Propiedades texturales del soporte y catalizador.

Material	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{TOTAL} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_0 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_m ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
AC-PS	1521	1171	0,90	0,52	0,38
Ru(1)/AC-PS	1345	980	0,55	0,34	0,21

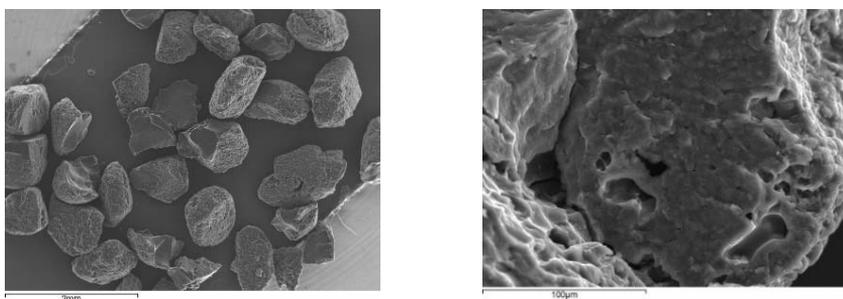


Fig. 1. Micrografías SEM del catalizador de Ru soportado en AC-PS con un porcentaje de fase activa del 1%.

En lo que respecta a la difracción de rayos X, se observan los picos característicos de este tipo de sólidos, como son los planos (003) y (110). Al reducir el material a 350°C en flujo de H₂/N₂ se forma el pico a 44°, correspondiente al rutenio. El metal se dispersó bien en capas finas sobre la superficie del material debido a que el contenido metálico era muy bajo, obteniéndose una dispersión metálica del 21%. El tamaño medio de partícula para el Ru soportado en AC-PS, determinado mediante la ecuación de Scherrer, fue de 11,3 nm.

Oxidación húmeda catalítica: Se estudió la influencia de la temperatura (120-220 °C), presión (20-60 bar) y el efecto de la presencia de catalizador (0,05-0,4 g catalizador/100 mL disolución) sobre la eliminación de ibuprofeno. A modo de ejemplo, en la Fig. 2a se observa cómo la degradación de ibuprofeno, empleando catalizador, se consigue prácticamente en los primeros 90 minutos de reacción, siendo la velocidad muy elevada en los primeros 20 minutos de reacción. En la Fig. 2b se pone de manifiesto que tanto el proceso WAO como el CWAO se ven favorecidos por el incremento de temperatura, obteniéndose una mayor eliminación de Carbono Orgánico Total (TOC). Asimismo, y como era de esperar, se observa que la velocidad de reacción del proceso aumenta de forma notable al llevarse a cabo el proceso en presencia de catalizador.

En la Fig. 3 se observa que el catalizador soporta 2 ciclos de recuperación y reutilización con lavado y secado intermedios, con una pérdida de actividad en la eliminación del TOC de tan sólo 15%. El catalizador sintetizado mostró una alta estabilidad, no observándose pérdida del metal activo en el medio de reacción, siendo éste analizado mediante fluorescencia de rayos X.

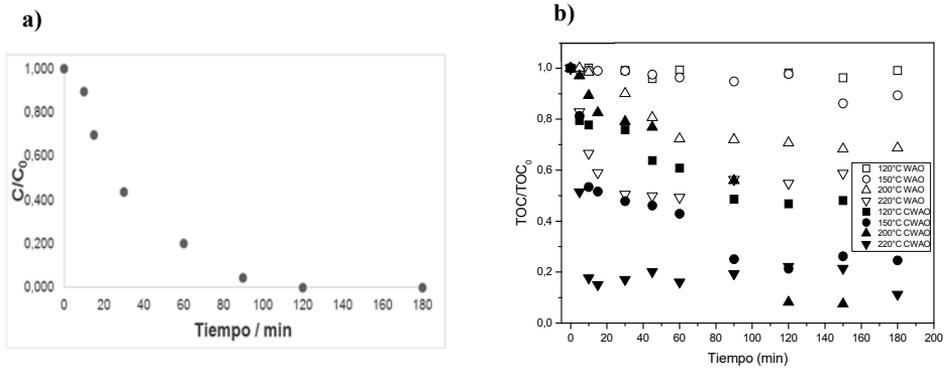


Fig. 2. (a) Evolución de la concentración de IBP mediante CWAO ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $P = 30$ bar, $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 0,2 g de catalizador); (b) Influencia de la temperatura en la eliminación del TOC con el tiempo de reacción a 30 bar.

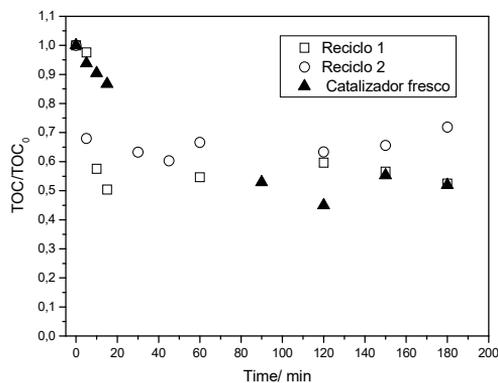


Fig. 3. Influencia de la reutilización del catalizador en la eliminación de TOC (2 ciclos de recuperación).

Mecanismo de degradación: Los principales intermedios de reacción detectados en la oxidación húmeda catalítica de IBP empleando rutenio soportado en un carbón activado derivado de hueso de melocotón han sido hidroxi-ibuprofeno, isobutilacetofenona, 2-[4-(1-hydroxyisobutyl)phenyl]propionic acid, y 1-(4-isobutylphenyl)-1-ethanol.

El mecanismo de reacción transcurre fundamentalmente mediante la abstracción de átomos de H₂.

4. Conclusiones

El rutenio soportado sobre el carbón sintetizado a partir de hueso de melocotón puede ser empleado como catalizador para la oxidación selectiva de ibuprofeno en disoluciones acuosas. El empleo del catalizador de Ru(1)/AC-PS en la oxidación húmeda de ibuprofeno mejora tanto la velocidad de reacción, como la eliminación de TOC con respecto al proceso no catalítico, estando además los dos parámetros favorecidos por el aumento de la temperatura de reacción. Además, el catalizador puede ser reciclado sin pérdida significativa en su capacidad y eficiencia. Finalmente, se han detectado algunos compuestos intermediarios de reacción que sugieren que el mecanismo de degradación está vinculado a la pérdida de átomos de H₂.

Referencias bibliográficas

Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., Joss, A. (2004). A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Res.* 38, 4075-4084.

Madhavan, J., Grieser, F., Ashokkumar, M. (2010). Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *J. Hazard. Mater.* 178, 202-208.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad CTM2014-53485-REDC (TRAGUANET) y CTQ2014-59011-R (REMEWATER), así como por la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid a través de la red REMTAVARES S2013/MAE-2716 y el Fondo Social Europeo.