

# Eliminación catalítica de Bisfenol A mediante oxidación húmeda. Influencia del porcentaje metálico soportado en nanoesferas de carbono

E. Serra-Pérez\*, S. Álvarez-Torrellas, J.A. Delgado, V.I. Águeda, G. Ovejero, J. García

*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.*

\*e-mail: estrellaserra@ucm.es

## Resumen

El bisfenol A (BPA) es utilizado en la fabricación de plásticos, y es considerado como disruptor del sistema endocrino, siendo catalogado dentro de los contaminantes emergentes. En este trabajo, se ha realizado la oxidación húmeda catalítica de BPA empleando como catalizador rutenio (con diferente porcentaje metálico, 1 al 10%) soportado en nanoesferas de carbono. Los experimentos fueron realizados en discontinuo, empleando aire como agente oxidante. Se estudiaron diversas variables operativas como presión (20-50 bar), temperatura (110-150°C), concentración inicial de BPA (5-30 mg/L), masa de catalizador (50-300 mg) y pH inicial (3-8). Además, se estudió la posible reutilización del catalizador y la lixiviación de la fase activa. La temperatura fue la variable de operación que más influencia tuvo en el proceso junto a la variación de la masa de catalizador. Las condiciones óptimas en términos de eliminación de BPA (100 %) han sido 130°C, 20 bar y 200 mg de catalizador (con un porcentaje metálico de fase activa del 2%), siendo 20 mg/L la concentración inicial de BPA y pH inicial en torno a la neutralidad. Estas condiciones fueron obtenidas a un tiempo de reacción de 90 min. Se estudió la reutilización del catalizador, que fue efectiva en dos ciclos de reuso, no disminuyendo la actividad del mismo. Tampoco fue observada lixiviación del metal ni depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador. Asimismo, se estudió qué porcentaje de fase activa (Ru) era el óptimo para la eliminación de BPA frente al tiempo, siendo un 2 % de fase activa la seleccionada como óptima para la eliminación del BPA.

**Palabras Clave** Bisfenol A, Catálisis, Nanoesferas de carbono, Oxidación Húmeda Catalítica, Rutenio.

## Introducción

El bisfenol A (BPA) es un compuesto químico producido en grandes cantidades y empleado para la producción de plásticos de policarbonato y resinas epoxy, siendo considerado un disruptor endocrino (Rubin, 2011). Los disruptores endocrinos pueden ser productos farmacéuticos, dioxinas, bifenilos policlorados, pesticidas y plastificantes como el bisfenol A (BPA) y los ftalatos. Por lo tanto, los efluentes que contengan estos compuestos deben ser tratados antes de su descarga, debiendo alcanzar los estándares requeridos por la legislación.

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) constituyen una tecnología prometedora para la degradación de compuestos orgánicos en aguas residuales. Entre los AOPs, la oxidación húmeda (WAO) ya se ha aplicado con éxito para tratar diversos efluentes industriales. Las principales desventajas de WAO son los altos requisitos de temperatura y presión que resultan en altos costes de operación. El uso de un catalizador mejora sustancialmente la degradación de los contaminantes orgánicos mediante el uso de condiciones más suaves de temperatura y presión. En este contexto, las nanoesferas de carbono (CNS) han atraído una gran atención en los últimos años debido a su facilidad de preparación y sus muchas aplicaciones prácticas como adsorbentes, soportes de catalizadores, etc. Por otro lado, las CNS, como soporte catalítico, tienen superficies moderadas, alta dispersión metálica y buena estabilidad térmica. La facilidad de la incorporación de metales en la estructura de las CNS ha aumentado aún más el interés en este tipo de materiales.

En los últimos años, se han probado diversos tratamientos de oxidación para la eliminación de BPA del agua residual. La degradación efectiva (35,6%) del BPA se obtuvo mediante ozonización

catalítica heterogénea utilizando 5 g/L de catalizador (Mn-Fe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Liu et al., 2016). Además, Mena et al. (2017) han estudiado la eliminación de BPA por oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) con catalizadores a base de hierro soportados en carbones microporosos. Estos autores obtuvieron una conversión completa de BPA a 80°C con la cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en menos de 3 h de tiempo de reacción. Otros autores, como Heponiemi et al. (2015), han utilizado óxidos de zirconio / cerio como catalizadores en la oxidación húmeda catalítica (CWAO) del BPA. La mayor eliminación de BPA (76%) se logró a 160°C, 20 bar y 4 g/L de catalizador. Kaplan et al. (2014) han estudiado la CWAO de la disolución de bisfenol A en un reactor trickle bed con recirculación discontinua sobre catalizadores a base de nanotubos de titanio. Este catalizador demostró ser muy eficiente en la eliminación de BPA a 200°C, 25,5 bar y 10 mg/L de concentración inicial de BPA.

Aunque hay varios estudios sobre nanoesferas de carbono en catálisis, ninguno de estos estudios se ha centrado en catalizadores basados en metales nobles para la eliminación de BPA a partir de disoluciones acuosas modelo o aguas residuales industriales.

En este trabajo, se ha utilizado BPA como compuesto modelo en la oxidación húmeda catalítica (CWAO) empleando rutenio soportado en nanoesferas de carbono como catalizador.

## **Materiales Y Métodos**

Los reactivos ácido plurónico F127, formaldehído (F), resorcinol (R), ácido clorhídrico (HCl), etanol y RuCl<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O fueron suministrados por Sigma-Aldrich y Fluka. El catalizador empleado en esta investigación fue Ru soportado en nanoesferas de carbono, sintetizado en este trabajo de acuerdo al procedimiento previamente realizado por Ovejero et al. (2007). Brevemente, la síntesis del catalizador comenzó con la preparación de las nanoesferas de carbono, de acuerdo con el método llevado a cabo por Zhu et al. (2016). El sólido seco obtenido (PNS) se calcinó a 430°C durante 3 h (1°C/min) en un reactor de cuarzo vertical en atmósfera de N<sub>2</sub> (100 mL/min) obteniendo el compuesto calcinado al que denominaremos CNS.

La superficie química de las CNS se modificó mediante la introducción de grupos carboxílicos (-COOH) por medio de un tratamiento ácido, empleando HNO<sub>3</sub> 6M (1 g CNS/10 mL disolución) durante 1 h a 80°C (Aguilar et al., 2005). A continuación, el sólido se tamizó a un tamaño entre 250-355µm. El catalizador se preparó siguiendo el método de impregnación por humedad incipiente del soporte empleando como precursor metálico RuCl<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O, con un 2% en peso de Ru. Más tarde, para reducir el metal, el sólido se secó durante una noche a 110°C y posteriormente se activó bajo una corriente de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (2:1) a 350°C durante 3 h en un horno, CNS-Ru. Este catalizador se tamizó previamente, seleccionando la fracción de tamaño de partículas entre 0,8-1,0 mm.

La caracterización del catalizador se llevó a cabo empleando varias técnicas. Así, la cantidad de fase activa se determinó por medio de fluorescencia de rayos X (FRX) con un equipo AXIOS de PANalytical; la morfología del soporte mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un microscopio electrónico JSM 6335 F; la fase cristalina se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Siemens D-501; la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K (BET) se llevó a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2020; el análisis térmico del material se realizó mediante termogravimetría (TGA), empleando un equipo Perkin Elmer STA 6000; la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se registró con un equipo Thermo Nicolet AVATAR 360, y el análisis elemental se llevó a cabo en un equipo LECO CHNS-932.

Todos los experimentos (con y sin catalizador) se llevaron a cabo en un reactor Hastelloy de alta presión. El reactor dispone de una vasija de 100 mL de capacidad en la que se introducen los reactivos. Dispone de un agitador de velocidad ajustable y de una camisa eléctrica, que mediante un lazo de control permite controlar la temperatura de reacción. El aire sirve de oxidante y se introduce a partir de una botella de gas comprimido en el reactor mediante una válvula de aguja que controla la presión de entrada. La toma de muestra se realiza mediante la regulación de una válvula de aguja que se encuentra en una tubería parcialmente sumergida en el medio de reacción.

El reactor fue cargado inicialmente con una disolución de BPA con o sin catalizador, en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se introdujo aire en el sistema hasta la presión de trabajo y se inició la reacción. La concentración de BPA se determinó

mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo Varian Prostar empleando una columna Perkin Elmer (220 mm x 4,6 mm x 5  $\mu$ m) con un detector Diodo-Array. Se utilizó como fase móvil acetonitrilo-agua (0,1%  $H_3PO_4$ ) (45:55, v:v) a un caudal constante de 0,4 mL/min. La detección de BPA se realizó a 275 nm, y con un volumen de inyección de 20  $\mu$ L.

## Resultados y Discusión

Para una concentración inicial de 20 mg/L de BPA, se estudió la influencia de la temperatura (110-150°C), la presión (20-50 bar), la masa de catalizador (0,05-0,30 g), la concentración inicial de BPA (5-30 mg/L) y el pH inicial. Una vez optimizadas estas variables se estudió la reutilización del catalizador, así como la influencia del porcentaje metálico de Ru en la degradación de BPA.

Para estudiar el efecto de la temperatura, se realizaron experimentos en el intervalo de temperatura de 110 a 150°C, a 700 rpm, 200 mg de CNS-Ru al 2% en peso de Ru y 20 bar. Se observó que la temperatura tiene un efecto pronunciado en la eliminación de BPA. En general, se alcanzaron conversiones casi completas de BPA ( $X_{BPA}$ ) a los 90 minutos de reacción. El cálculo de la energía de activación en los procesos WAO y CWAO condujo a valores de 37,15 y 24,53 kJ/mol, respectivamente, comparable a valores encontrados por otros autores, tales como Ovejero et al. (2013) y Zhang et al. (2018). Como se puede observar, el catalizador permite disminuir la energía de activación del estado de transición de la reacción, viéndose esto reflejado en un aumento de la velocidad de degradación del BPA. Se puede concluir que las temperaturas más altas fueron más favorables para la eliminación de BPA. Para los siguientes experimentos, se seleccionó la temperatura de 130°C para estudiar el resto de variables.

La influencia de la presión en el proceso de oxidación se realizó empleando 200 mg de CNS-Ru al 2%, 700 rpm y 130°C. De esta forma, a 20 bar y 130°C, la eficiencia de eliminación de BPA fue muy cercana al 100% en 90 minutos de reacción, lo que indica que el catalizador CNS-Ru exhibe una excelente actividad catalítica. Dado que 20 bar es la presión del intervalo que menos energía consumirá, se seleccionó ésta como la óptima de todas las estudiadas.

La influencia de la masa de catalizador en la eliminación de BPA se estudió a 130°C, 20 bar y 0,5-3 g/L de catalizador. Un aumento en la cantidad de catalizador hasta 3 g/L condujo a un aumento en la eliminación de BPA. Asimismo, se seleccionó 2 g/L de catalizador para los siguientes experimentos, dado que las diferencias de velocidad entre 200 y 300 mg fueron mínimas.

A mayor concentración inicial de BPA menor degradación para unas mismas condiciones de operación. El pH inicial apenas tuvo influencia en la degradación del BPA.

La reutilización del catalizador es una importante ventaja al utilizar catalizadores heterogéneos en procesos industriales, es por ello, la necesidad de realizar este estudio.

Se observó una alta estabilidad del catalizador en dos reutilizaciones consecutivas, y no se observó lixiviación de la fase activa en ningún caso haciendo un examen por fluorescencia de rayos X (FRX) al líquido final de reacción. Además, la medición por FRX determinó que la cantidad de catalizador de rutenio anclado en el soporte CNS no disminuyó tras los ciclos de reutilización. Del mismo modo, se estudió qué porcentaje de fase activa (Ru) era el óptimo para la eliminación de BPA frente al tiempo (con porcentajes del 1 al 10%).

La Fig. 1a) muestra los patrones de DRX de las muestras de catalizadores Ru soportados en nanoesferas de carbono después de la reducción a 350°C durante 4 h. Los patrones de difracción de rayos X de la muestra contienen un pico débil a 22.2 ° asociado al plano de reflexión (110) en una disposición tetragonal de átomos de carbono. El CNS-Ru muestra la línea de difracción de Ru a  $2\theta = 44^\circ$ .

La influencia del contenido de metal en la eliminación de BPA usando catalizadores de Ru preparados por impregnación de humedad incipiente se estudió variando el contenido de metal de 1 a 10%. Los experimentos se llevaron a cabo en las condiciones de 130°C, 20 bar, 200 mg de catalizador y 20 ppm de concentración inicial de BPA. La degradación de BPA frente al tiempo se muestra en la Fig. 1b) para diferente porcentaje de fase activa en el catalizador. Se puede ver que el catalizador, proporcionó una mayor eliminación de BPA para los diferentes contenidos de fase activa, en general, cuando el contenido de metal aumenta del 1 a 10%. Las mejores condiciones de eliminación se obtuvieron para una carga de metal del 2% en peso. Tras 90 minutos de reacción, la eliminación de BPA fue casi completa para todas las cargas de metal, excepto para el 1% de Ru.

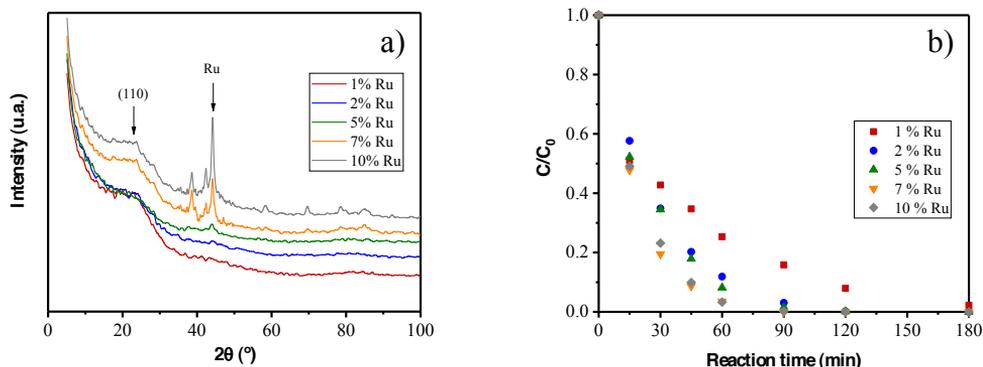


Figura 1. a) Análisis DRX para distintos porcentajes de fase activa en el catalizador, b) Degradación de BPA para los diferentes porcentajes de fase activa en el catalizador.

## Conclusiones

El rutenio soportado en nanoesferas de carbono por impregnación a humedad incipiente se puede emplear como catalizador para la oxidación selectiva de BPA en medios acuosos. La actividad catalítica de estos catalizadores cuando la reacción se lleva a cabo en un intervalo de contenido metálico de 2-10% y una concentración de catalizador de 2 g/L es alta en la eliminación de BPA, siendo CNS-Ru con un 2% en peso el catalizador que mostró un mayor rendimiento catalítico a 130 °C en 90 min de reacción. Además, el catalizador puede reutilizarse sin pérdida de capacidad y eficiencia.

## Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada 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. ESP desea agradecer al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la ayuda para la Formación del Profesorado Universitario (*FPU15/04075*).

## Referencias

1. Aguilar, C., García, R., Soto-Garrido, G., and Arrigada, R. (2005). Catalytic oxidation of aqueous methyl and dimethylamines by activated carbon. *Topics in Catalysis*, 33(1-4), 201-206.
2. Heponiemi, A., Azalim, S., Hu, T., and Lassi, U. (2015) Cerium Oxide Based Catalysts for Wet Air Oxidation of Bisphenol A. *Topics in Catalysis*, 58(14-17), 1043-1052.
3. Kaplan, R., Erjavec, B., Senila, M., and Pintar, A. (2014) Catalytic wet air oxidation of bisphenol A solution in a batch-recycle trickle-bed reactor over titanate nanotube-based catalysts. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(19), 11313-11319.
4. Liu Y., Li G., Zhang Z., Gao X., Niu J., Zhao J., and Li Z. (2016) Catalytic ozonation of bisphenol A in aqueous medium by Mn-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J. Adv. Oxid. Technol.* 19, 358-365.
5. Mena, I. F., Díaz, E., Rodríguez, J. J., and Mohedano, A. F. (2017) CWPO of bisphenol A with iron catalysts supported on microporous carbons from grape seeds activation. *Chemical Engineering Journal*, 318, 153-160.
6. Ovejero, G., Rodríguez, A., Vallet, A., and García, J. (2013). Catalytic wet air oxidation of a non-azo dye with Ni/MgAlO catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 168-173.
7. Ovejero, G., Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Díaz, C., Sanz, R., and García, J. (2007). Platinum catalyst on multiwalled carbon nanotubes for the catalytic wet air oxidation of phenol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(20), 6449-6455.
8. Rubin, B. S. (2011). Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 127(1-2), 27-34.
9. Zhang, Y., Zhou, Y., Peng, C., Shi, J., Wang, Q., He, L., and Shi, L. (2018). Enhanced activity and stability of copper oxide/γ-alumina catalyst in catalytic wet-air oxidation: Critical roles of cerium incorporation. *Applied Surface Science*, 436, 981-988.
10. Zhu, X., Wang, S., Huang, W., Tian, Y., and Wang, X. (2016). Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres with uniform size by a facile one-pot aqueous strategy under highly acidic conditions. *Carbon*, 105, 521-528.