

# Degradación de diclofenac sódico mediante oxidación húmeda catalítica empleando $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

## Sodium diclofenac degradation by catalytic wet oxidation using $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctoranda:

**María Verónica Gerbaldo**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ – UTN – CONICET), Argentina  
mgerbaldo@frc.utn.edu.ar

Directora:

**Mónica Elsie Crivello**

Codirectora:

**Silvia Nazaret Mendieta/Verónica Rita Elías**

### Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de la degradación de diclofenac sódico en solución acuosa empleando oxidación húmeda catalítica. Se investigaron los parámetros de operación tales como la alimentación del reactor, flujo de oxidante y temperatura de reacción. Las reacciones experimentales se desarrollaron en un reactor de lecho fijo utilizando oxígeno puro y ferrita de cobalto como catalizador. Las condiciones óptimas para el proceso resultaron: concentración de contaminante = 40 mg/L, flujo de oxígeno = 150 mL/L, alimentación del reactor = 0,25 mL/L y temperatura de reacción = 200°C. En estas condiciones se degradó el 97,59% del fármaco en un proceso continuo. También se estudió la cinética de reacción. El proceso pudo describirse mediante una cinética de pseudo-primer orden. La energía de activación aparente se calculó en 20,75 kJ/mol. Los resultados indican que este proceso podría utilizarse como método de tratamiento para aguas residuales que contengan compuestos farmacéuticos.

**Palabras clave:** degradación de diclofenac, oxidación húmeda catalítica, ferrita de cobalto

### Abstract

In this work, catalytic wet oxidation was applied to degradation of sodium diclofenac in aqueous solution is presented. The operation parameters of reactor feed, oxidant flow and reaction temperature were investigated. The system was carried out in a fixed bed reactor using pure oxygen and cobalt ferrite as catalyst. The optimum conditions for the process were determined as follows: pharmaceutical concentration = 40 mg/L, oxygen flow = 150 mL/L, reactor feed = 0.25 mL/L and temperature = 200°C. Under these conditions 97.59% of the sodium diclofenac were degraded. The reaction kinetics were also studied, and the process could be described by pseudo-first-order kinetics. The apparent activation energy was calculated as 20.75 kJ/mol. This process could be used as a pretreatment method for wastewater containing pharmaceutical compounds.

**Keywords:** diclofenac degradation, catalytic wet oxidation, cobalt ferrite

## Introducción

Desde hace algunos años se comenzó a hablar de contaminantes emergentes (CE). Se trata de sustancias químicas de origen natural o sintético cuya presencia en el medio ambiente comúnmente no se encuentra regulada o monitoreada. Sin embargo, se ha demostrado que son capaces de ocasionar problemas adversos en el medio ambiente y los ecosistemas en los que se depositan. Dentro de los contaminantes emergentes se encuentran los productos farmacéuticos. (Gerbaldo et al., 2021).

El estudio de la contaminación por fármacos se ha convertido en una de las mayores inquietudes en investigaciones ambientales, debido al comportamiento de estas sustancias dentro del ciclo del agua, su impacto en el medio ambiente y su posible incidencia sobre la salud no se ha desarrollado como se debería, a pesar de la gran demanda generada en todo el mundo por este tipo de compuestos. Toneladas de compuestos farmacéuticos, sus derivados y principios activos se producen anualmente en todo el mundo. Alrededor de 2000 activos farmacéuticos se administran en el planeta en medicamentos recetados, terapéuticos de venta libre y veterinarios (Aus der Beek et al., 2016).

En las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, estos compuestos pueden eliminarse o transformarse en subproductos que se alojan en las fases líquida o sólida, mediante biodegradación y reacciones químicas. Aunque ocasionalmente se puede observar remoción de fármacos específicos mediante las tecnologías convencionales, no implican por sí mismas una degradación total del compuesto. En los últimos años, el empleo de la oxidación húmeda como tecnología para tratar este tipo de contaminantes ha demostrado una gran eficacia, aunque presenta un alto costo. Dicho proceso combinado con el uso de catalizadores heterogéneos resulta atractiva, ya que permite operar en condiciones más suaves de presión y temperatura (Santos et al., 2004). Estas tecnologías permiten la oxidación de los contaminantes presentes en agua con oxígeno o aire a determinadas presiones y temperaturas.

Las ferritas espinelas son compuestos de fórmula general  $M^{2+}Fe_2O_4$ . Dicha estructura fue inicialmente propuesta para el mineral  $MgAl_2O_4$  en donde los aniones de oxígeno se encuentran empaquetados en una disposición cúbica centrada en las caras (FCC) y los cationes  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  ocupan el espacio entre ellos. La estructura y propiedades de estos materiales tienen un amplio interés en semiconductores, materiales magnéticos, refractarios, pigmentos y catalizadores heterogéneos (Xu et al., 2007). Por otra parte, las ferritas del tipo  $MFe_2O_4$  pueden ser empleados como catalizadores en procesos de oxidación avanzados en fase heterogénea.

En este trabajo se presenta la evaluación de la actividad catalítica de la ferrita de cobalto mediante oxidación húmeda catalítica de diclofenac sódico. El proceso se llevó a cabo empleando oxígeno puro, una solución de efluente simulado de 40 mg/L del fármaco y temperatura. Se optimizaron los parámetros de reacción y se desarrolló el estudio cinético de la misma.

## Desarrollo

La ferrita de Co fue sintetizada según Gerbaldo et. al. siguiendo el método de Pechini (Gerbaldo et al., 2021). En esta oportunidad se empleó el material calcinado a 800°C. Se trata de una fase pura de ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) con estructura de espinela con 83% de inversión (Tabla 1).

Técnica	Propiedad	Valor
Difracción de rayos X	Tamaño promedio de partícula	80 nm
Reducción con temperatura programada	Temperatura	580°C y 680°C
Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X	Estructura	$(Co_{0.17}Fe_{0.83})_A[Co_{0.83}Fe_{1.17}]_B O_4$

Tabla 1: Caracterización del material (Gerbaldo et al., 2021)

Los experimentos fueron desarrollados en un reactor tubular de lecho fijo con control de temperatura. En el interior del mismo se aloja el catalizador junto con virolas de vidrio. Se emplearon 0.5 g de catalizador tamizado malla 40/30 con un volumen semejante de virolas de vidrio. El reactor se alimenta con flujo de oxígeno puro por la parte superior, y pasa a través del lecho catalítico. La solución a degradar, efluente simulado de 40 ppm de diclofenac sódico en agua destilada es alimentada al reactor mediante una bomba de desplazamiento positivo. Los productos gaseosos se hicieron pasar por un refrigerante y las muestras líquidas fueron recolectadas a la salida del sistema para su posterior análisis mediante espectroscopia Uv-visible. Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perse T7DS, utilizando la longitud de onda característica de diclofenac a 274 nm.

## Resultados

Se estudió la degradación de diclofenac sódico mediante oxidación húmeda catalítica empleando oxígeno puro como oxidante y ferrita de cobalto como catalizador, en la que se obtuvo una eficiencia de degradación superior al 97% en un proceso continuo. La eficiencia del sistema será dependiente del flujo de gas y líquido dentro del reactor a su vez, la transferencia de masa a través de la interfase gas-sólido controla la concentración de los reactivos en la superficie del catalizador (Klinghoffer et al., 1998)

### Optimización de los parámetros del proceso

- (1) Efecto del caudal de  $O_2$ . El efecto del gas en la degradación por oxidación húmeda catalítica se evaluó desarrollando la reacción con diferentes caudales de gas manteniendo el resto de los parámetros constantes. Los diferentes resultados obtenidos se observan en la Figura 1 (a). Con el aumento del caudal de oxidante por encima de 150 mL/min se observaron los mayores valores de degradación del contaminante. A menores caudales el proceso presento una eficiencia muy baja de lo que se deduce que en estas condiciones el  $O_2$  sería limitante para el desarrollo del proceso (Figura 1 (b)). Se ha informado que dicha eficiencia aumenta con el aumento de la velocidad superficial del gas, debido al aumento de la tensión de cizallamiento en la interfaz gas-líquido (Pironti et al., 1999). Con un flujo de  $O_2$  de 150 mL/min se obtuvieron los mejores resultados, por lo que se adoptó este valor como óptimo para el sistema.

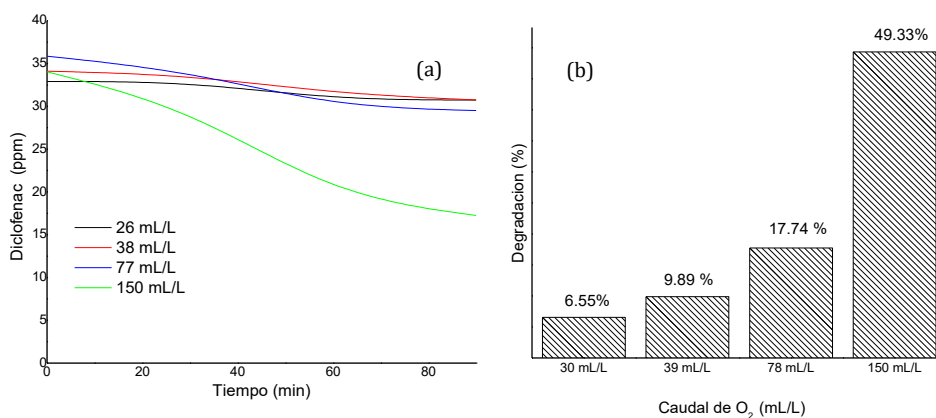


Figura 1: (a) Variación del flujo de  $O_2$ . Condiciones experimentales: masa de catalizador: 0.5 g, temperatura: 180°C, flujo de alimentación: 0,5 mL/min. (b) % de degradación variando el flujo de  $O_2$ . Condiciones experimentales: masa de catalizador: 0.5 g, temperatura: 180°C, flujo de alimentación: 0,5 mL/min

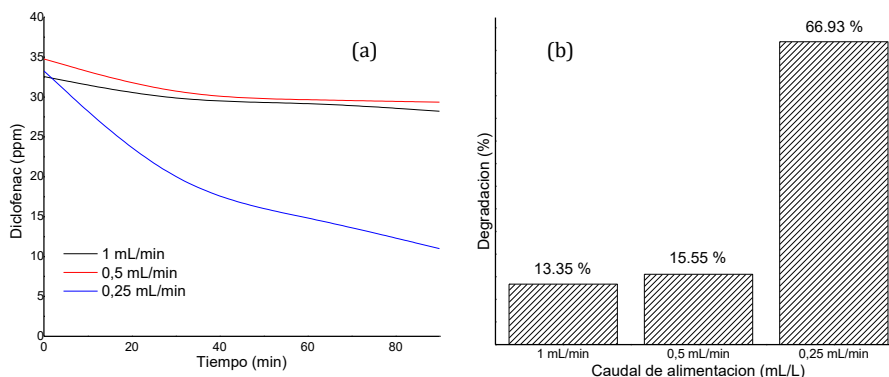


Figura 2: (a) Variación del caudal de alimentación de la solución a degradar. (b) % de degradación variando el flujo del caudal de alimentación. Condiciones experimentales: masa de catalizador: 0.5 g, temperatura: 180°C, flujo de  $O_2$ : 150 mL/min

- (2) Efecto del caudal de alimentación de la solución a degradar. Los estudios hidrodinámicos sobre un reactor de lecho fijo revelan que el caudal del líquido contaminante influye en la transferencia de masa. El aumento del caudal de líquido reduce el tiempo de residencia del reactivo, lo que reduce el tiempo de reacción del diclofenac con el catalizador y el oxígeno (gas reactivo) (Iliuta y Larachi, 2001: 175-185).
- (3) Efecto de la temperatura. La Figura 3 muestra el grado de degradación del compuesto farmacéutico por oxidación húmeda catalítica obtenido a diferentes temperaturas. La degradación del contaminante se

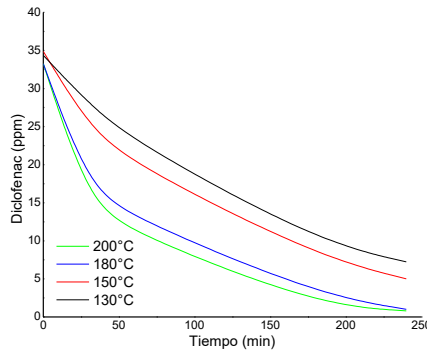


Figura 3: Variación de la temperatura. Condiciones experimentales: masa de catalizador: 0.5 g, caudal de alimentación: 0.25 mL/L, flujo de O<sub>2</sub>: 150 mL/min

incrementa al aumentar la temperatura de reacción. Los resultados obtenidos podrían explicarse debido al hecho de que a mayor temperatura el coeficiente de transferencia de masa y la constante cinética se ven afectados favorablemente dando como resultado un aumento en la degradación del contaminante (Singh et al., 2004). Se obtuvieron valores de degradación del orden del 98%, 97%, 86% y 79% para las reacciones desarrolladas a 200°C, 180°C, 150°C y 130°C respectivamente.

### Estudio cinético

La oxidación húmeda catalítica se puede describir mediante la siguiente ecuación cinética de orden n, en la cual C es la concentración de diclofenac sódico, n es el orden de la reacción, k es la constante de velocidad de reacción y t es el tiempo de reacción:

$$\frac{dC}{dt} = -k * C^n \text{ Eq 1}$$

Para las reacciones de cero, primer y segundo orden, la ecuación cinética sigue las siguientes expresiones (Kebede et al., 2021):

$$C_t = C_0 - k_0 t \text{ Eq 2}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_1 t \text{ Eq 3}$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \text{ Eq 4}$$

Se realizó un análisis de regresión basado en la cinética de reacción de dichos órdenes para la degradación del diclofenac se presentan en la Figura 4.

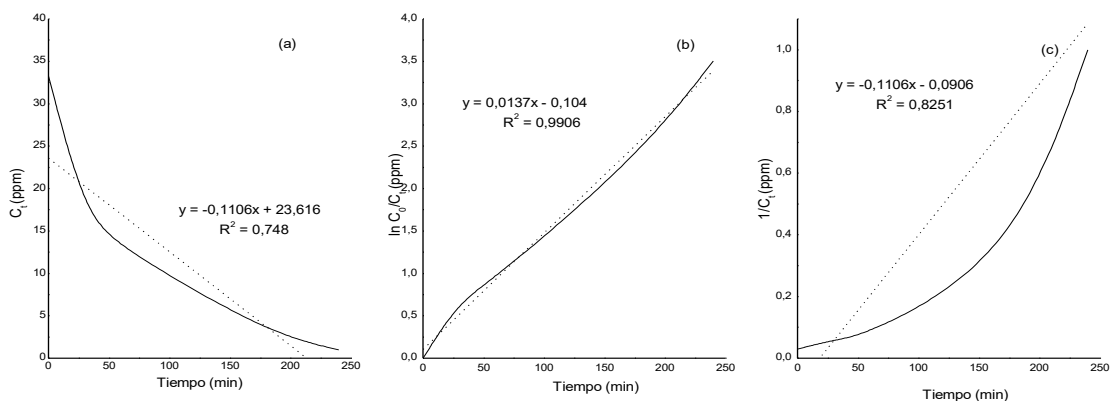


Figura 4: Análisis de regresión basado en la cinética de reacción. Condiciones experimentales: masa de catalizador: 0.5 g, caudal de alimentación: 0.25 mL/L, flujo de O<sub>2</sub>: 150 mL/min, temperatura: 200°C. a) Orden cero, b) primer orden, c) segundo orden

Para el modelo de orden pseudo-cero, el valor de la constante k<sub>0</sub> se obtuvo del gráfico de línea recta de C vs. t. En la ecuación del modelo de pseudo-primer orden, el valor de k<sub>1</sub> se determinó a partir del gráfico de línea recta de ln (C<sub>0</sub>/C) frente a t. Finalmente, para pseudo-segundo orden, el valor de k<sub>2</sub> se determinó a partir de la gráfica de 1/C vs. t. Los valores del coeficiente de correlación R<sup>2</sup> se utilizaron para seleccionar el modelo cinético de reacción. De acuerdo con la Figura 7, el proceso se explica mediante una cinética de pseudo-primer orden.

Se desarrolló el análisis de regresión lineal para todas las temperaturas evaluadas empleando la ecuación de la cinética de pseudo-primer orden (Figura 5 y Tabla 2). En todos los casos se encontraron correlaciones lineales R<sup>2</sup>>0.99.

Temperatura	a	b	R <sup>2</sup>
130°C	0,0149	0,194	0,9916
150°C	0,0137	0,104	0,9906
180°C	0,0079	0,055	0,9979
200°C	0,0066	0,008	0,9985

Tabla 2: Parámetros de estimación lineal en las diferentes temperaturas de las gráficas ln (C<sub>0</sub>/C) vs t

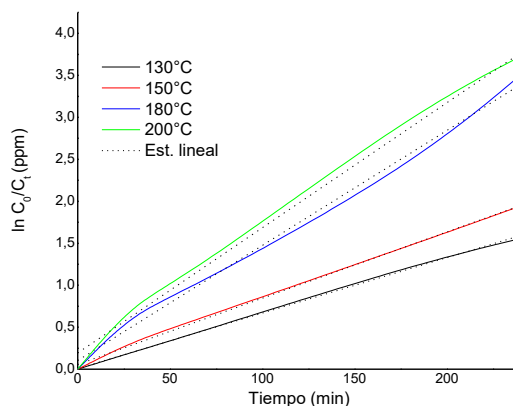


Figura 5: Estudio a diferentes temperaturas ln (C<sub>0</sub>/C) vs t. Condiciones experimentales: masa de catalizador: 0.5 g, caudal de alimentación: 0.25 mL/L, flujo de O<sub>2</sub>: 150 mL/min

Se validó la constante ( $k_1$ ) mediante la ecuación de Arrhenius para el proceso de degradación, (Kebede et al., 2021):

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq 5}$$

donde A es el factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación (J/mol), R es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol K), y T es la temperatura absoluta (K).

De gráfica de  $\ln k_1$  vs  $1/T$  (no mostrada) se obtuvo la relación lineal entre  $\ln k_1$  vs  $1/T$  con una correlación  $R^2 = 0,9661$ . Se calculó la energía de activación aparente, dando como resultado  $E = 20.75$  kJ/mol a partir de la pendiente de la gráfica, y el factor pre-exponencial  $A = 3.07/\text{min}$  se obtuvo del intercepto en el eje de ordenadas.

## Conclusiones

En este trabajo se estudió la degradación de diclofenac sódico a través de un proceso de oxidación húmeda catalítica. Se empleó un reactor de lecho fijo, como catalizador una espinela de cobalto-hierro sintetizada siguiendo el método de Pechini y  $O_2$  puro como oxidante. Las condiciones óptimas de degradación para el contaminante determinadas fueron: concentración de diclofenac=40 mg/L, caudal de alimentación=0.25 mL/min, flujo de  $O_2 = 150$  mL/min y  $T=200^\circ\text{C}$ . Bajo las condiciones óptimas, se degradó el 97.56% del compuesto farmacéutico. El proceso fue descrito por la cinética de pseudo-primer orden, y se determinó que la energía de activación aparente, obteniéndose un valor de 20.75 kJ/mol. Estos resultados proporcionan una base prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contengan compuestos farmacéuticos o sus derivados mediante la oxidación húmeda catalítica.

## Referencias

Gerbaldo, M. V., Marchetti, S. G., Elías, V. R., Mendieta, S. N., y Crivello, M. E. (2021). "Degradation of anti-inflammatory drug diclofenac using cobalt ferrite as photocatalyst", *Chemical Engineering Research and Design*, 166, 237–247.

Iliuta, I. y Larachi, F. (2001). "Wet air oxidation solid catalysis analysis of fixed and sparged three-phase reactors", *Chemical Engineering and Processing*, 40, 175–185.

Kebede, S., Kiflie, Z., Kim, H., y Fufa, A. (2021). "Process optimization and kinetics analysis for photocatalytic degradation of emerging contaminant using N-doped  $TiO_2-SiO_2$  nanoparticle : Artificial Neural Network and Surface Response Methodology approach", *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101761.

Klinghoffer, A. A., Cerro, R. L., y Abraham, M. A. (1998). "Catalytic wet oxidation of acetic acid using platinum on alumina monolith catalyst", *Catalysis Today*, 40, 59–71.

Pironti, F., Mizrahi, D., Acosta, H., y Gonza, D. (1999). "Liquid solid wetting factor in trickle-bed reactors : its determination by a physical method", *Chemical Engineering Science*, 54, 3793–3800.

Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., y García-Ochoa, F. (2004). "Lower toxicity route in catalytic wet oxidation of phenol at basic pH by using bicarbonate media", *Applied Catalysis B: Environmental*, 53(3), 181–194.

Singh, A., Pant, K. K., y Nigam, K. D. P. (2004). "Catalytic wet oxidation of phenol in a trickle bed reactor", *Chemical Engineering Journal*, 51–57.

Xu, A., Yang, M., Qiao, R., Du, H., y Sun, C. (2007). "Activity and leaching features of zinc-aluminum ferrites in catalytic wet oxidation of phenol", *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1–2), 449–456.