

INFORME CIENTIFICO DE BECA

Legajo N°:

BECA DE PERFECCIONAMIENTO

PERIODO 2015

1. APELLIDO: *Schlichter*

NOMBRES: *Sofia*

Dirección Particular: Calle: **N°:**

Localidad: **CP:** **Tel:**

Dirección electrónica (donde desea recibir información):

2. TEMA DE INVESTIGACIÓN (Debe adjuntarse copia del plan de actividades presentado con la solicitud de Beca)

Síntesis, caracterización y actividad de compuestos mesoporosos para aplicación como catalizadores en reacciones de interés ambiental.

3. OTROS DATOS (Completar lo que corresponda)

BECA DE ESTUDIO: 1º AÑO: *Fecha de iniciación:*

2º AÑO: *Fecha de iniciación:*

BECA DE PERFECCIONAMIENTO: 1º AÑO: *Fecha de iniciación:* 01/04/2015

2º AÑO: *Fecha de iniciación:*

4. INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA LOS TRABAJOS

Universidad y/o Centro: *Universidad Nacional del Sur*

Facultad:

Departamento: *Química*

Cátedra:

Otros:

Dirección: Calle: *Av. Alem N°: 1253*

Localidad: *Bahia Blanca CP: 8000 Tel: 0291-4595100*

5. DIRECTOR DE BECA

Apellido y Nombres: *Alvarez Mariana*

Dirección Particular: Calle: **N°:**

Localidad: **CP:** **Tel:**

Dirección electrónica:

6. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO. (Debe exponerse la orientación impuesta a los trabajos, técnicas empleadas, métodos, etc., y dificultades encontradas en el desarrollo de los mismos, en el plano científico y material).

En el informe se detallarán las tareas realizadas desde la última presentación de informe (10/2014) y durante el año 2015. Simultáneamente al trabajo experimental se actualizó permanentemente la bibliografía respecto al tema de estudio.

Síntesis- A fines comparativos y para estudiar el efecto de la estructura del soporte se sintetizó el material mesoporoso SBA-16 por vía hidrotermal. Para ello 4 g de Pluronic F127 se disolvieron en 30 g de agua destilada y 120 g de HCl 2 M. La mezcla se agitó a temperatura ambiente y posteriormente se agregaron 5,23 g de tetraetilortosilicato (TEOS). Una vez que se obtuvo una solución homogénea la mezcla se mantuvo en agitación constante por 20 h a temperatura ambiente. Concluido este tiempo, se envejeció la muestra en estufa por 48 h a 100 oC. El sólido obtenido se lavó con agua destilada, se filtró y se dejó secar en aire. El surfactante se removió por calcinación a 550 oC (9 h, 2 oC/min).

La funcionalización del soporte se llevó a cabo utilizando 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) a través de una técnica tradicional de funcionalización. Se secó el material mesoporoso en estufa a 110 oC toda la noche. Se resuspendió en tolueno y se agregó el APTES, manteniendo la mezcla en reflujo durante 8 h a 110 oC. Se evaporó el tolueno y finalmente se lavó tres veces con cloroformo. La carga metálica se realizó poniendo en contacto una masa determinada de sólido con una solución 0,15 M de CoSO₄ o CuSO₄, según el caso, durante 24 h, con agitación constante y a temperatura ambiente. Las muestras se nombraron como Me/SBA-16-NH₂ (Me = Co, Cu).

Para evaluar un nuevo método para la carga metálica del soporte evitando la previa funcionalización, se sintetizaron dos nuevos catalizadores a partir del material mesoporoso hexagonal MCM-41, cuya síntesis se detalló y presentó en el informe anterior. Brevemente, se partió de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante y Na₂SiO₃ (SiO₂ 27%, NaOH 10%, H₂O 63%) como fuente de silicio, en una relación molar 3,4SiO₂:1CTAB:286H₂O. El pH de la mezcla final se ajustó a 10 con HNO₃ 1 M y se mantuvo en un baño de agua a 80 oC durante 8 h, en un frasco de Teflón en condiciones estáticas. Se lavó el material con agua destilada, se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente.

Se prepararon dos catalizadores con diferente carga metálica nominal: 10 y 24%. La incorporación de cobre en la matriz mesoporosa se llevó a cabo por impregnación. Para esto se puso en contacto 1,0 g del soporte con 5 mL de una solución de acetilacetato de cobre, Cu(AcAc)₂, en la proporción adecuada para obtener la carga metálica deseada. La suspensión se mantuvo en agitación en tolueno a 70 oC por 24 h. Posteriormente el material se secó a 70 oC por 4 h y se calcinó a 400 oC durante 6 h (0,5 oC/min) con el fin de eliminar el surfactante. Las muestras se nombraron Cu/MCM-41-24 y Cu/MCM-41-10 dependiendo del contenido nominal de Cu.

Caracterización- Para cuantificar el contenido metálico de los catalizadores, se disgregaron los sólidos a partir de un tratamiento con HF y agua regia, y las soluciones obtenidas se midieron por espectroscopia de absorción atómica (EAA).

Los espectros FTIR se colectaron entre 400 y 4000 cm⁻¹, con una resolución de 2 cm⁻¹. Las muestras se dispersaron en discos de KBr (1:100).

Se caracterizaron los soportes SBA-16 y MCM-41 por difracción de rayos X (DRX).

Se realizaron las microfotografías TEM en un equipo JEOL 100X2 (Tokyo, Japon).

Al momento de la presentación de este informe, se están esperando los resultados de área superficial específica y tamaño de poros de los catalizadores.

Experiencias de degradación- Los nuevos catalizadores sintetizados por impregnación se testearon en la degradación del colorante azo Anaranjado de Metilo y se comparó su eficiencia con los catalizadores ya estudiados, en las mismas condiciones, y cuyos resultados ya se han detallado en profundidad en el informe del primer año de beca.

Adicionalmente, para ampliar el estudio se realizaron experiencias para determinar los parámetros cinéticos de la reacción.

En forma paralela, todos los catalizadores sintetizados que resultaron eficientes en la degradación oxidativa de AM, se estudiaron en la remoción de otros colorantes azo, Orange G y Rojo Congo. Se ajustaron las condiciones para los nuevos sustratos a través de un barrido de diferentes parámetros (pH, concentración de oxidante (PS) y temperatura). Adicionalmente se llevaron a cabo reacciones en presencia de etanol y terbutanol, inhibidores radicalarios característicos, para determinar la identidad del radical involucrado en el mecanismo de reacción.

Al momento se están realizando experiencias, y ajustando condiciones, para la degradación de los colorantes azoicos en presencia de los oxidantes oxone ($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$) y H_2O_2 , con el objetivo de comparar la eficiencia de los catalizadores frente a los distintos oxidantes y dilucidar el mecanismo radicalario involucrado en cada caso.

Se evaluó la potencial lixiviación de los catalizadores sobre los líquidos residuales de la reacción, a través de EAA, luego de 2 horas de reacción. Con el fin de evaluar los posibles productos de reacción, se hizo un seguimiento hasta las 24 h de reacción por espectroscopia UV-Visible.

Los compuestos intermediarios que podrían formarse durante la degradación de los colorantes azo son capaces de mostrar efectos más tóxicos que los compuestos que los originan. Es por esto que el objetivo general del proceso de tratamiento debería ser la mineralización máxima en CO_2 , agua y bajas concentraciones de ácidos minerales (es decir, productos finales inocuos), más que la decoloración en sí misma. Por esta razón, se llevó a cabo el análisis de carbono orgánico total (TOC). Estas medidas se hicieron con la colaboración del Lic. Claudio Vanina y el Lic. Rodolfo Dionisi, de la empresa PROFERTIL SA Bahía Blanca, quienes nos dieron la posibilidad de realizar dichas medidas con el equipamiento bajo su supervisión.

Para analizar la estabilidad de los catalizadores, se estudió también su capacidad de reutilización luego de un pretratamiento simple. Para ello, se lavó el sólido luego de la reacción con agua destilada, se secó en estufa a 30-40 $^{\circ}\text{C}$ y se repitió la experiencia de degradación manteniendo constante la relación catalizador:oxidante:colorante y en las mismas condiciones de reacción.

Resultados-A continuación se resume el contenido metálico de los catalizadores sintetizados.

	Cu/SBA-16-NH ₂	Cu/SBA-16-NH ₂	Cu/MCM-41-24	Cu/MCM-41-10
Contenido metálico (%p/p)	1,7	4,1	17,3	No determinado

El perfil de difracción de los soportes muestra los patrones típicos de la estructura ordenada mesoporosa.

A través de la técnica FTIR se pudo corroborar la aminación del soporte SBA-16 y presumir la coordinación del Cu al grupo amino. El soporte muestra la banda característica en la región 1000-1250 cm^{-1} asignada a los modos de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si, y la banda alrededor de 800 cm^{-1} propia del estiramiento simétrico. También se observan las bandas de estiramiento de los OH de los grupos silanoles y agua adsorbida en la región 3000-3750 y 1650-1630 cm^{-1} . Luego de la funcionalización con APTES, se observa una disminución de la intensidad de la banda a 3460 cm^{-1} indicando la reacción efectiva entre los grupos silanoles de la superficie de la MCM-41 con los grupos etoxi del APTES. Las cadenas alquílicas del organosilano generan la aparición de bandas típicas a 2940 y 2870 cm^{-1} atribuidas a estiramientos simétricos y asimétricos de metilos. También se observan en la región 1300-1500 cm^{-1} y 1500-1700 cm^{-1} las correspondientes vibraciones de flexión de los grupos H-C-H y H-N-H. Con la coordinación del metal, se observa una disminución de

la intensidad de las bandas correspondientes al grupo amino del APTES lo que podría indicar que este proceso fue efectivo.

La eficiencia de los catalizadores Cu/MCM-41-NH₂ y Cu/SBA-16-NH₂ en la degradación de AM, a 30 °C y pH 6, resultó mayor del 90 % luego de transcurridas 2 h de reacción. Los datos obtenidos para el catalizador Cu/MCM-41-NH₂ se correlacionan con una cinética de degradación de pseudo-primer orden. La energía de activación se determinó en el rango de temperaturas entre 30-50 °C y resultó ser aprox. 30 kJ/mol, casi 16 unidades menos que en ausencia del catalizador (46 kJ/mol).

El catalizador Cu/MCM-41-NH₂ resultó activo a la degradación del colorante azoico OG, en solución acuosa. El nivel de conversión más alto (> 90 %) en las condiciones experimentales estudiadas se alcanzó utilizando 30 mg PS a pH 6 y 30 °C. Se logra la decoloración completa a las 4 hs de reacción. A partir de los espectros UV se desprende que las intensidades de la banda a 476 nm característica del grupo azo –N=N– y las bandas a 259 y 328 nm correspondientes a los anillos aromáticos disminuye a las 2 hs de reacción hasta desaparecer completamente a las 24 hs. Además, se encontró que la eficiencia en la decoloración de OG mejora con el aumento de la temperatura. La presencia de cobre (II) contribuye a la activación del PS, generando radicales SO₄^{•-}, favoreciendo así la degradación del colorante. El catalizador resultó estable bajo las condiciones de reacción, y pudo reusarse sin evidencia de una significativa caída de actividad.

En el caso del colorante azoico RC se probaron los catalizadores Cu/MCM-41-NH₂, Cu/SBA-16-NH₂ y Co/SBA-16-NH₂. Se alcanzó un porcentaje de degradación del colorante del orden del 75% con el catalizador de Co, mientras que los catalizadores basados en Cu arrojaron un porcentaje de degradación > 95 %. En el análisis por UV-Visible se observó que el colorante presenta tres bandas características de absorción a 236, 343 y 498 nm. Las bandas situadas en la región UV del espectro pueden atribuirse a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos aromáticos bencénicos y naftalénicos de la molécula madre mientras que la banda en la región visible es típica de la presencia de un azobenceno sustituido (–N=N–). Si bien los catalizadores de Cu presentaron una solución completamente incolora luego de las 2 h de reacción, el catalizador Cu/MCM-41-NH₂ resultaría ser más eficiente en la degradación del colorante ya que se puede observar una disminución simultánea y continua de la intensidad de las bandas características del colorante azo, mientras que el soportado sobre SBA-16 (Cu/SBA-16-NH₂) presenta bandas en la zona UV del espectro, cuya intensidad disminuye considerablemente pero no desaparecen aún luego de transcurridas 24 h de reacción. Este hecho puede atribuirse a la menor carga metálica del catalizador Cu/SBA-16-NH₂. El catalizador Co/SBA-16-NH₂, por otra parte, presentó una solución coloreada a las 2 h de reacción; sin embargo, la desaparición total de las tres bandas luego de transcurridas 24 h sugiere que no existen más intermediarios aromáticos en el líquido residual, por lo que también resulta efectivo para la remoción del colorante aunque presenta una cinética de reacción más lenta.

Los espectros FTIR de los catalizadores antes y después de ser usados en reacción resultaron prácticamente idénticos; esto podría estar sugiriendo que la remoción de los colorantes no ocurre a través de un mecanismo de adsorción sobre el sólido, sino a través de la degradación del mismo, efectivizada por la presencia del metal.

Los análisis de TOC arrojaron valores que iban en aumento a medida que transcurría el tiempo de reacción, es decir, que aumentaba el contenido de materia orgánica en el sobrenadante. Habiendo descartado en primera instancia todos los factores externos que podrían estar modificando los resultados, se estimó que el aumento podría atribuirse a un aporte por parte del catalizador. El radical atacaría a la cadena alquílica del agente funcionalizante. Esto se sustentó también con medidas de Cu en solución, que indicaron un contenido creciente de dicho metal en el sobrenadante con el tiempo de reacción. Estos últimos resultados nos llevaron a plantear una nueva metodología para la carga del metal

sobre el material mesoporoso, y es por eso que se está probando una nueva forma de síntesis que permite la incorporación del metal directamente sin que se produzca una degradación parcial del catalizador durante la reacción.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN REALIZADOS O PUBLICADOS EN EL PERIODO.

7.1. PUBLICACIONES. Debe hacerse referencia, exclusivamente a aquellas publicaciones en la cual se halla hecho explícita mención de su calidad de Becario de la CIC. (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha aclaración no debe ser adjuntada. Indicar el nombre de los autores de cada trabajo, en el mismo orden que aparecen en la publicación, informe o memoria técnica, donde fue publicado, volumen, página y año si corresponde; asignándole a cada uno un número. En cada trabajo que el investigador presente -si lo considerase de importancia- agregará una nota justificando el mismo y su grado de participación.

7.2. PUBLICACIONES EN PRENSA. (Aceptados para su publicación. Acompañar copia de cada uno de los trabajos y comprobante de aceptación, indicando lugar a que ha sido remitido. Ver punto 7.1.)

7.3. PUBLICACIONES ENVIADAS Y AUN NO ACEPTADAS PARA SU PUBLICACIÓN. (Adjuntar copia de cada uno de los trabajos. Ver punto 7.1.)

7.4. PUBLICACIONES TERMINADAS Y AUN NO ENVIADAS PARA SU PUBLICACIÓN. (Adjuntar resúmenes de no más de 200 palabras)

7.5. COMUNICACIONES. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores)

- “Catalizadores de Cu: preparación y aplicación en la degradación del colorante azo anaranjado de metilo” - Sofía Schlichter, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez – Presentación oral en el XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica - Buenos Aires, Argentina, del 12 al 15 de Abril.
- “Degradación oxidativa de Orange G mediante el uso de un catalizador mesoporoso de cobre. Efecto de parámetros del sistema y estudio cinético” - Sofía Schlichter, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez – Presentación oral en el XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur - Bahía Blanca, Argentina, del 21 al 24 de Septiembre.
- “Catalizadores mesoporosos: aplicación en la degradación oxidativa de colorantes azo” - Sofía Schlichter - 4th Workshop Applications of Advanced Sol-Gel and Hybrid Materials - Buenos Aires, Argentina, 3 de Octubre.
- “Eliminación catalítica de colorantes azo de sistemas acuosos” - Sofía Schlichter, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez – Presentación oral en el II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental - Buenos Aires, Argentina, del 1 al 4 de Diciembre.

7.6. TRABAJOS EN REALIZACIÓN. (Indicar en forma breve el estado en que se encuentran)

8. OTROS TRABAJOS REALIZADOS. (Publicaciones de divulgación, textos, etc.)

8.1. DOCENCIA

8.2. DIVULGACIÓN

8.3. OTROS

9. ASISTENCIA A REUNIONES CIENTÍFICAS. (Se indicará la denominación, lugar y fecha de realización y títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas)

10. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC. (Señalar características del curso o motivo del viaje, duración, instituciones visitadas y si se realizó algún entrenamiento)

-“Séptima escuela de síntesis de materiales: procesos Sol-Gel” - UBA, Buenos Aires. Nota: 8. Duración: 90 horas. Profesores: Dres. Sara A. Bilmes, Galo Soler-Illia.

11. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO

12. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO

Ayudante de docencia "A", dedicación simple, por contrato, en las asignaturas "Fundamentos de Química General e Inorgánica", "Química Inorgánica" y "Química General", correspondientes al área I del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur, desde el 2 de Marzo de 2015 hasta el 31 de Diciembre del 2015.

13. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES (Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período)

14. TITULO DEL PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PERIODO DE PRORROGA O DE CAMBIO DE CATEGORÍA (Deberá indicarse claramente las acciones a desarrollar)

Condiciones de Presentación

A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Becario, la que deberá incluir:

- a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 14).
- b. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, deben agregarse al término del desarrollo del informe
- c. Informe del Director de tareas con la opinión del desarrollo del becario (en sobre cerrado).

Nota: El Becario que desee ser considerado a los fines de una prórroga, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.

.....
Firma del Director

.....
Firma del Becario