

## **INFORME CIENTIFICO DE BECA**

Legajo N°:

### **BECA DE ESTUDIO**

**PERIODO 2013**

**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 de interés farmacológico y/o catalítico. Se adjunta copia del plan.

**3. OTROS DATOS** (Completar lo que corresponda)

**BECA DE ESTUDIO: 1º AÑO:** *Fecha de iniciación:* 01/04/2013

**2º AÑO:** *Fecha de iniciación:*

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

**2º AÑO:** *Fecha de iniciación:*

### **4. INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA LOS TRABAJOS**

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

*Facultad:*

*Departamento:* Química, Area I

*Cátedra:* Química General e Inorgánica

*Otros:*

*Dirección: Calle: Av. Alem N°: 1253*

*Localidad: Bahía 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).

Durante la primera etapa de este período, se realizó una búsqueda bibliográfica exhaustiva para comenzar a abordar tanto la síntesis, funcionalización y caracterización de los materiales mesoporosos, su modificación con diferentes metales, y su aplicación como catalizadores en reacciones de interés tanto en el campo de la Química Fina como en reacciones de interés ambiental.

En primera instancia nuestro interés se centró en reacciones de oxidación de alcoholes. La oxidación de alcoholes a sus correspondientes aldehídos o cetonas es una reacción de gran peso en la química por su reconocida importancia industrial. De estas reacciones, la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído es una reacción particularmente importante por su amplio uso en perfumería y en la industria farmacéutica. El benzaldehído ha sido empleado también para la síntesis de acetales cíclicos, utilizados para saborizantes, fragancias, aditivos nutricionales y solventes. Tradicionalmente, las sales de manganeso y cromo fueron utilizadas como oxidantes para la oxidación selectiva de alcoholes. Sin embargo, estos materiales no solamente son caros sino que también producen toxicidad y grandes cantidades de impurezas. Es por esto que actualmente hay un fuerte interés en encontrar métodos alternativos que son tanto económicamente eficientes como ecológicamente amigables.

Por otro lado, y también en base a la experiencia de nuestro grupo de investigación, surge el interés de estudiar y probar estos catalizadores en una nueva reacción, la degradación oxidativa de colorantes azo, en particular el colorante anaranjado de metilo (methyl orange, MO)

La remoción de los colorantes de los efluentes, generados por las industrias textiles, es un tema de gran interés en el tratamiento de aguas residuales ya que se ha estimado que más del 15 % de la producción mundial total de colorantes se pierde durante la síntesis y el proceso de tintura. Entre los colorantes existentes, los azoicos con uno o más grupos azo son los que tienen las consecuencias menos deseables en términos de ecosistema. Los problemas ambientales que estos conllevan es que al ser resistentes a la degradación tanto química como microbiana pueden convertirse en compuestos tóxicos o cancerígenos. Los métodos convencionales son poco adecuados para el tratamiento eficaz, ya que se descubrió que los tratamientos biológicos usando lodo activado son ineficientes para la remoción de los colorantes de las aguas residuales. Los procesos físico-químicos como coagulación y adsorción son muy caros y generalmente producen grandes volúmenes de lodo, y en ciertos casos necesitan de aditivos químicos que pueden resultar peligrosos para el medioambiente. Es por esto que son necesarias técnicas nuevas más eficientes para el tratamiento de los efluentes que contienen colorantes. En este contexto, la degradación oxidativa surge como una alternativa atractiva involucrando moléculas con un gran potencial oxidante como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, y persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). Este último ha sido ampliamente estudiado y aplicado en el tratamiento de las aguas residuales de las industrias textiles. El anión persulfato es termodinámicamente estable (E<sub>0</sub> = 2,01 V), pero su reacción directa con la mayoría de los reductores es lenta. Cuando el persulfato es apropiadamente activado, por ejemplo con algunos iones metálicos de transición (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>) se descompone en radical sulfato (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) que es un oxidante fuerte que produce la oxidación rápida de muchos compuestos orgánicos (E<sub>0</sub> = 2,43 V). Es por esta razón que elegimos el persulfato como agente oxidante para llevar a cabo las reacciones de decoloración del anaranjado de metilo.

#### EXPERIMENTAL

Síntesis - Se sintetizó el material mesoporoso MCM-41 en batch, siguiendo el método propuesto por Bore y colaboradores (2006). Para ello se utilizó bromuro de

hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{SiO}_2$  27%,  $\text{NaOH}$  10%,  $\text{H}_2\text{O}$  63%) como fuente de silicio, en una relación 3,4 $\text{SiO}_2$ :1CTAB:286 $\text{H}_2\text{O}$ . El pH de la mezcla final se ajustó a 10 con  $\text{HNO}_3$  1 M y se mantuvo en un baño de agua a 80  $^\circ\text{C}$  durante 8 horas, en un frasco de Teflón en condiciones estáticas. Se lavó el material con agua destilada y, finalmente se calcinó en mufla a 550  $^\circ\text{C}$  por 6 hs a 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  para eliminar los restos del surfactante.

La funcionalización del soporte sintetizado MCM-41, como así también la de otro material mesoporoso, SBA-15, previamente sintetizado por nuestro grupo de investigación, se llevó a cabo utilizando 3-aminopropiltriétoxilano (APTES) para permitir el anclaje de los metales de transición de interés. Para esto se secó el material mesoporoso en estufa a 110  $^\circ\text{C}$  toda la noche, luego se resuspendió en tolueno y se agregó el APTES, se mantuvo esa mezcla en reflujo durante 8 horas a 110  $^\circ\text{C}$ , se evaporó el tolueno y finalmente se lavó tres veces con cloroformo .

Los metales utilizados hasta el momento fueron el Cobalto (Co) y el Manganeso (Mn). El proceso de anclaje se produce a través de la interacción entre los grupos amino libres, covalentemente unidos a los oxhidrilos de la superficie de los soportes, y los iones metálicos en solución. Para ello, los soportes previamente funcionalizados se pusieron en contacto con una solución 0,15 M de  $\text{CoSO}_4$  o  $\text{MnSO}_4$ , según el caso, durante 24 horas, con agitación constante y a temperatura ambiente.

Las muestras se nombraron como Me/MCM-41 o Me/SBA-15, dependiendo del soporte mesoporoso utilizado (Me = Mn, Co)

Caracterización - Para verificar el contenido metálico en los diferentes soportes se determinó la concentración del mismo en el sobrenadante, una vez finalizado el proceso, por espectroscopia de absorción atómica utilizando un equipo GBC Avanta Model B-932 32. Por diferencia entre la concentración inicial y la concentración final se puede tener una estimación de la carga metálica de los catalizadores.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) con el fin de identificar la estructura mesoporosa. Los diagramas se registraron en un difractómetro Philips PW1710 BASED, operado a 45 kV y 30 mA, con una radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  (1,5406 Å) utilizando un monocromador de grafito. El paso del ángulo y el tiempo de conteo fueron 0,035 ( $2\theta$ ) y 1, respectivamente.

Los espectros FTIR de las muestras se colectaron entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ , en un equipo Nicolet Nexus. Las muestras se dispersaron en discos de KBr (1:100).

Se analizaron los soportes sintetizados, así como también los funcionalizados, mediante termogravimetría. Las curvas TG-DTA se obtuvieron en aire a una velocidad de calentamiento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , hasta llegar a los 600  $^\circ\text{C}$ , en un instrumento Rigaku Thermoflex TG 8110 adosado a un analizador TAS 100.

La acidez total del sólido MCM-41 se determinó usando un método potenciométrico de titulación con n-butilamina . Para ello, la n-Butilamina (0,1 N, 0,05 mL) se agregó a una dispersión de 0,10 g de muestra en 90 mL de acetonitrilo. Este sistema se mantuvo bajo agitación por 3 hs a 30  $^\circ\text{C}$ . La suspensión se tituló midiendo el potencial de electrodo (mV) cada 2 minutos, después del agregado de 0,05 mL de la solución básica. Las medidas se realizaron con un pH/mV metro digital Adwa AD1040 utilizando un electrodo de Ag/AgCl. El potencial de electrodo medido luego del agregado del primer volumen de agente titulante y luego de transcurridas 3 horas, se consideró como la medida de la fuerza ácida. Además, el número total de sitios ácidos se estimó a partir de la cantidad total de base agregada para alcanzar el plateau en la curva potencial vs. volumen.

Reacciones estudiadas durante este periodo

Oxidación de alcohol bencílico - Las reacciones se llevaron a cabo en un balón de vidrio de 50 mL, empleando 200 mg de catalizador y 30 mL de una solución de alcohol bencílico 0,1 M en agua, o en tolueno. En una experiencia típica el catalizador fue

incorporado en el reactor, con la solución del alcohol a oxidar. Luego se elevó la temperatura hasta alcanzar el valor deseado (en el rango 80-100 0C) y se burbujeó aire, bajo agitación constante. Se tomaron alícuotas en el transcurso del tiempo para seguir el avance de la reacción y las muestras se analizaron en un cromatógrafo GC-MS, Hewlett Packard, GC-6890, usando una columna capilar HP-5MS 30 m, 0,25 mm. Se calculó la conversión y la selectividad a aldehído benzoico a un tiempo de 3 horas.

Degradación de anaranjado de metilo (MO) - Se preparó una solución de MO 10 mg/L y pH 6, que se utilizó para todas las reacciones. La  $\lambda_{\text{máx}}$  de la solución del colorante se identificó con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis Cecil 2021 (464,5 nm). Se preparó una curva de calibrado con soluciones de distinta concentración de MO.

Las reacciones de degradación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio, conteniendo 150 mL de solución de MO a 30 0C y a pH 6, ajustado con NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> según corresponda. En un procedimiento típico, la reacción se inició por el agregado de 30 mg del agente oxidante K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y 200 mg del catalizador dentro de la solución de reacción, bajo agitación mecánica. A intervalos de tiempo determinados, 3,0 mL de solución se extrajeron de la cuba de reacción. Inmediatamente, la muestra se filtró con una jeringa a través de una membrana Nuclepore (tamaño de poro: 0,22  $\mu\text{m}$ ) y se testeó por espectrometría UV-Vis. La eficiencia de la degradación de MO se define como:

Eficiencia de degradación =

donde C<sub>0</sub> (mg/L) es la concentración inicial de MO, y C<sub>t</sub> (mg/L) es la concentración de MO al tiempo de reacción t (min).

Para evaluar la capacidad de reuso de los catalizadores estudiados, luego de la reacción se lavó el sólido con agua destilada y se secó en estufa, a 30-40 0C. Se repitieron las experiencias manteniendo constante la relación catalizador:oxidante:MO y en las mismas condiciones de reacción.

También se evaluó en las mismas condiciones la actividad catalítica de los soportes y los soportes aminados; así como también la oxidación del MO en presencia de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, sin catalizador.

Estos análisis se complementaron con análisis de FTIR de los catalizadores sintetizados, de los mismos luego de su uso en reacción y también luego de su re uso.

## RESULTADOS PRELIMINARES

Los picos de XRD que presentaron las muestras indican la formación de estructuras hexagonales ordenadas coincidentes con los perfiles típicos de muestras de SBA-15 y MCM-41.

Por diferencia de concentración entre las soluciones sobrenadantes inicial y luego de la funcionalización se estimó, por espectroscopia de absorción atómica, que la concentración de Co en las muestras de MCM-41 y SBA-15 es del orden de 13 % y 3 %, respectivamente. El contenido de Mn en las muestras se está estudiando aunque estos catalizadores ya fueron probados en reacción. Cabe aclarar que este valor corresponde a una estimación inicial, ya que la carga metálica real se calcula en base a la degradación en medio ácido del material, proceso que actualmente se encuentra en desarrollo.

Los análisis termogravimétricos de los materiales mesoporosos muestran tres regiones diferentes de pérdida de peso. La primera región, entre 50-150 0C está relacionada con la eliminación de moléculas de agua fisisorbidas sobre la superficie externa de los materiales. La segunda región de pérdida de peso, entre 150-350 0C, se atribuye a la descomposición y desorción del surfactante. La tercera región de pérdida de peso (350-550 0C) se debe a la remoción del agua generada por la condensación de grupos silanoles adyacentes cuando forman un enlace siloxano.

La pérdida total de masa correspondiente a la MCM-41 fue de 49,4 %, mientras que para la SBA-15 el valor fue de 20,5 %.

Se realizaron los espectros FTIR de los materiales obtenidos. En la región entre 3100 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  aparece una señal intensa que se asigna a OH, correspondientes a moléculas de agua adsorbida. Las bandas a 2850 y 2900  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2-$  de hidrocarburos provenientes del surfactante. En 1450  $\text{cm}^{-1}$  aparece una señal típica de  $-\text{CH}_3$  (deformación asimétrica) y  $-\text{CH}_2-$  (tijera). Las señales entre 900 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  también corresponden a metilos de cadenas carbonadas del surfactante. Se observa la señal 700 y 950  $\text{cm}^{-1}$ , atribuible a vibraciones Si-O-Si. Luego de la calcinación, las bandas correspondientes a hidrocarburos disminuyeron, debido a la eliminación del surfactante.

Para las reacciones de oxidación del alcohol bencílico, en las condiciones estudiadas, y sin contar con un reactor específico en donde se pueda controlar la presión de aire, se obtuvieron bajos valores de conversión y selectividad, del orden del 20 %.

Los resultados para la degradación oxidativa del anaranjado de metilo resultaron más alentadores, obteniéndose porcentajes de degradación mayores del 90 % para Co/MCM-41 y Co/SBA-15. Se mantuvieron altos valores de degradación luego de 5 ciclos de reuso. En el caso de Mn/MCM-41 se obtuvieron porcentajes de alrededor del 55 %, observándose luego un aumento en el porcentaje de degradación en el orden del 90 %, y este porcentaje se mantuvo hasta 3 ciclos de reuso.

Paralelamente, y con el fin de probar que la actividad catalítica es debido a los metales incorporados en la matriz mesoporosa, se llevaron a cabo reacciones de degradación evaluando diferentes condiciones tales como el efecto del persulfato en ausencia de catalizador, el efecto de la luz, y también la degradación del colorante en presencia de catalizador y ausencia del persulfato. Los porcentajes de degradación obtenidos fueron bajos (< 40%), como se esperaba.

## **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)

Se presentará el trabajo "Preparación y caracterización de catalizadores mesoporosos funcionalizados con Mn y Co. Aplicación en la degradación oxidativa de anaranjado de metilo", en el XXIV CICAT, en Medellín, Colombia. El resumen extendido, de 6 hojas, ya

fue enviado para su evaluación. Autores: Sofía Schlichter, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez.

**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)

Pasantía en la Universidad de Gante, Bélgica, formando parte de un proyecto de investigación a cargo del profesor Joris Thybaut, en la Facultad de Ingeniería Química.

Tema: Cinética de la Hidrogenolisis del Glicerol a Propilen glicol.

Duración: 3 meses.

Se adjunta el informe enviado a la Universidad de Gante luego de finalizada la pasantía.

**11. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO**

**12. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO**

Ayudante de docencia "B", dedicación simple, por concurso, 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 5 de Octubre de 2012 hasta el 1 de Octubre del 2013.

**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)

Título: Síntesis, caracterización y actividad de compuestos mesoporosos de interés catalítico

Se seguirá trabajando con la misma línea que la planteada para el período del 2013. Además se optimizarán los métodos de preparación y caracterización de materiales mesoporosos modificados por la incorporación de complejos y su evaluación como catalizadores p/degradación de colorantes azo, entre otras reacciones de interés.

Se realizará la divulgación de resultados de los trabajos realizados en el período anterior y el actual.

---

### 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