

INFORME CIENTIFICO DE BECA

Legajo N°:

BECA DE ESTUDIO-PERFECCIONAMIENTO

PERIODO 2013-2015

1. APELLIDO: *Schlichter*

NOMBRES: Sofia

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: Bahia Blanca *CP:* 8000 *Tel:*

Dirección electrónica (donde desea recibir información): sofia.schlichter@uns.edu.ar

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:* 01/04/2013

2º AÑO: *Fecha de iniciación:* 01/04/2014

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: Bahia Blanca *CP:* 8000 *Tel:*

Dirección electrónica: alvarezm@criba.edu.ar

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 la beca, se realizó una búsqueda bibliográfica exhaustiva para comenzar a abordar tanto la síntesis, funcionalización y caracterización de los materiales mesoporosos, como su modificación con diferentes metales y su aplicación como catalizadores en reacciones de interés ambiental. Simultáneamente al trabajo experimental se actualizó permanentemente la bibliografía respecto al tema de estudio.

EXPERIMENTAL

Se prepararon diferentes catalizadores heterogéneos de Cobre (Cu), Cobalto (Co) y Manganeso (Mn) utilizando soportes mesoporosos tanto hexagonal (MCM-41) como cúbico (SBA-16) modificados post-síntesis con el agente funcionalizante 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).

Los catalizadores se caracterizaron por análisis químicos y térmicos, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Vibracional (FTIR) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Se estudió su actividad catalítica en la degradación oxidativa de los colorantes azo Anaranjado de metilo (MO), Orange G (OG) y Rojo Congo (CR) en solución acuosa utilizando persulfato de potasio (PS) como agente oxidante. Se probaron diferentes condiciones de reacción (pH, concentración de PS y temperatura). Se evaluó la capacidad de reuso de los catalizadores. También, se realizaron estudios sobre los líquidos residuales para analizar leaching potencial y el carbono orgánico total (COT) de manera de evaluar el grado de mineralización de la molécula orgánica.

Tanto la síntesis, funcionalización y caracterización de los catalizadores, como las condiciones de reacción estudiadas se detallaron profundamente en los informes del primer año de beca de Estudio y Perfeccionamiento.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Caracterización de los Catalizadores

Los diagramas de DRX indicaron la formación de estructuras hexagonales y cúbicas ordenadas coincidentes con los patrones típicos correspondientes a muestras de MCM-41 y SBA-16 respectivamente. A partir de espectros FTIR se pudo comprobar la efectividad en el proceso de funcionalización. A través de la Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) se corroboró la incorporación exitosa de los metales estudiados, lográndose una carga metálica de entre 2 y 17 %, dependiendo del metal y del soporte mesoporoso.

Actividad catalítica

Las experiencias demostraron que los catalizadores sintetizados son efectivos para la remoción de los colorantes. Cuando se compararon los espectros FTIR de los catalizadores, antes y después de la reacción, se pudo ver que los espectros son prácticamente idénticos, lo que indicaría que la eliminación de los mismos procede a través de un mecanismo de degradación y no por un proceso de adsorción del colorante sobre el sólido.

En el caso del colorante AM se obtuvieron porcentajes de degradación mayores del 90 % para los catalizadores de Co y Cu. 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.

La degradación del AM en presencia de persulfato sin catalizador, en el periodo de tiempo estudiado, alcanzó un 40% aprox. La misma experiencia realizada en presencia del soporte aminado, arrojó un perfil prácticamente idéntico, lo que indica la inercia química del soporte. El estudio UV-Vis de los líquidos residuales de la reacción llevada

a cabo sólo en presencia de persulfato, mostró que aún después de 48 h de reacción persisten bandas tanto del grupo azo $-N=N-$ (464nm) como las transiciones aromáticas (259 nm), si bien disminuyó su intensidad; por lo que se vio que la degradación no es completa a este tiempo de reacción. Cuando la misma experiencia se llevó a cabo en presencia de los catalizadores, estas bandas desaparecen completamente a las 24 h, lo que estaría indicando la efectividad de los catalizadores para la degradación del colorante.

El estudio cinético de la degradación del AM, en presencia de los catalizadores de Cu, arrojó que el catalizador basado en MCM-41 es más efectivo en estas condiciones ya que disminuye en 15 unidades la Ea. Esto podría además atribuirse a una mayor carga metálica del mismo, lo que favorecería en consecuencia una mayor activación del persulfato, y por ende una mayor generación de radicales sulfato, que degradarían no selectivamente al colorante.

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 de PS a pH 6 y 30 °C. Se logró la decoloración completa a las 4 h 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 h de reacción hasta desaparecer completamente a las 24 h. 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 $SO_4^{\bullet-}$, 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. La Ea para la degradación del OG en presencia del catalizador Cu/MCM-41-NH₂ resultó del orden de 38 kJ/mol. De los ensayos llevados a cabo en presencia de ter-butanol (TBOH) y etanol (EtOH) se desprende que en el mecanismo de degradación estarían involucrados principalmente los radicales $SO_4^{\bullet-}$, producto de la oxidación del PS.

Para el colorante RC, se logró una decoloración completa cuando se evaluaron los catalizadores basados en Cu (>95 %). Sin embargo, a través de los espectros UV-Vis de los líquidos remanentes de reacción se corroboró que cuando se utilizó el catalizador Cu/MCM-41-NH₂ las bandas características aún aparecían (aunque con menor intensidad) a las 2 h de reacción, hasta desaparecer completamente luego de 6 h de reacción. Cuando se testeó en reacción el catalizador Cu/SBA-16-NH₂, marcadas bandas que se corresponderían con intermediarios de la reacción persisten, aunque con una intensidad muy baja, aún a las 24 h de reacción. Esto podría estar vinculado al diferente contenido de Cu de los sólidos, 14,0 y 4,1 % respectivamente. El catalizador Co/SBA-16-NH₂, demostró una menor eficiencia en la decoloración, del orden del 75 %, al mismo tiempo de reacción; sin embargo el espectro UV-Vis del líquido remanente luego de 24 h de reacción no presentó bandas representativas de grupos aromáticos o grupos azo. Este resultado podría estar indicando que si bien el mecanismo de degradación es más lento cuando es utilizado este catalizador, éste resulta más efectivo que su análogo de Cu. Los catalizadores pudieron reusarse sin evidencia de una significativa caída de actividad.

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)

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)

-“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 2015.

-“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 2015.

-“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 2015.

-“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 2015.

-“Catalizadores mesoporosos funcionalizados con Mn y Co. Aplicación en la degradación oxidativa de anaranjado de metilo” - Sofía Schlichter, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez -

Presentación oral en el XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis - Medellín, Colombia, del 15 al 19 de Septiembre 2014.

-“Óxidos de hierro modificados: preparación y aplicación en la degradación oxidativa de colorantes azo” - Alejandra Diez, Mariana Dennehy, Sofía Schlichter, María C. Zenobi, Mariana Alvarez - Presentación en modalidad póster en el XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis - Medellín, Colombia, del 15 al 19 de Septiembre 2014.

-“Cobre soportado sobre MCM-41 funcionalizada. Aplicación en la degradación oxidativa del colorante anaranjado de metilo” - Sofía Schlichter, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez – Presentación oral en el VII Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental – Viña del Mar, Chile, del 6 al 10 de Octubre 2014.

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.

-“Tópicos avanzados de Fisicoquímica: electroquímica de sólidos” - Nota: 9. Duración: 60 horas. Profesor: Dr. Bazan.

-“Tópicos de Química Analítica” - Nota: 10. Duración: 60 horas. Profesores: Dres. Rodriguez, Lista, Pistonesi.

-“Técnicas de Caracterización de Materiales” - Nota: 9. Duración: 60 horas. Profesores: Dres. Villar, Mas.

-“Química de sólidos” - Nota: 8. Duración: 30 horas. Profesores: Dres. Montani, Prat.

-“Reactividad de la Superficie de Óxidos y Minerales en Medios Acuáticos” - Nota: 10. Duración: 60 horas. Profesores: Dres. Avena, Zanini.

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 1 de Marzo de 2016 hasta el 31 de Diciembre del 2016.

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

14. TÍTULO 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