

## Catalizadores de cobre mesoporosos y su eficiencia en la degradación oxidativa de Orange G en sistemas acuosos

Sofía Schlichter, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

e-mail: mdennehy@uns.edu.ar

### Introducción

Actualmente, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) han recibido considerable atención debido a su eficacia en la eliminación de una amplia gama de contaminantes orgánicos refractarios en soluciones acuosas, como colorantes, pesticidas, compuestos fenólicos y bencenos [1,2]. El fuerte poder oxidante de los POAs se basa en la generación de radicales activos.

Impulsado por la necesidad de superar las deficiencias de los POAs basados en el radical HO<sup>•</sup>, se propone como alternativa el radical sulfato (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) que presenta tanto mayor potencial redox como una vida media más larga. Es bien sabido que el radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> se genera por la activación de peroximonosulfato (PMS) o peroxidisulfato (PS) con diversos métodos [3,4], siendo la activación con metales de transición el más prometedor [5].

El empleo de materiales mesoporosos en la preparación de catalizadores es altamente conveniente, ya que por sus conocidas propiedades puede lograrse una alta concentración de sitios activos y, al mismo tiempo, una libre difusión de reactivos y productos.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un catalizador de cobre modificando un material silíceo mesoporoso de tipo MCM-41. Se evaluó su actividad catalítica en la degradación oxidativa del colorante azo Orange G (OG) utilizando peroximonosulfato (PMS) como oxidante.

### Experimental

El soporte MCM-41 se sintetizó siguiendo el método reportado en [6], utilizando bromuro de hexadeciltrimetilamonio como surfactante y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> como fuente de silicio. La incorporación de cobre en la matriz mesoporosa se llevó a cabo por impregnación; para esto se puso en contacto el soporte con una solución de acetilacetato de Cobre (Cu(AcAc)<sub>2</sub>) en tolueno, a 343 K con agitación continua. La concentración nominal de la solución de Cu correspondió a 24 % p/p. La muestra se nombró Cu/MCM-41-24.

Se determinó el contenido metálico de la muestra mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA), sobre una porción de muestra disgregada en HF 50%. Para corroborar la cristalinidad de la muestra se registraron los diagramas de difracción de rayos X (DRX). Se realizaron microfotografías TEM y se colectaron los espectros FTIR de los catalizadores. Para el análisis textural de las muestras, se midieron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y se calculó la superficie específica a través del método de Brunauer, Emmet y Teller (BET).

Las experiencias catalíticas de degradación se llevaron a cabo en una cuba de vidrio termostata a 30 °C y con agitación mecánica. En cada experiencia, a 75 mL de una solución de OG (45 mg L<sup>-1</sup>, pH 6) se le agregaron 100, 50 o 25 mg de catalizador, dependiendo de la experiencia, y 38 mg de PMS. También se efectuó una experiencia control en ausencia del catalizador. A intervalos de tiempo prefijados y hasta las 2 h de reacción, se extrajeron alícuotas de 3,0 mL, se filtraron y se siguió la evolución en la degradación a través de barrido espectral UV-Vis. Con el fin de

determinar el grado de mineralización del compuesto orgánico, se efectuaron medidas de carbono orgánico total (TOC).

## Resultados

El contenido metálico del catalizador Cu/MCM-41-24 resultó ser 19,0 g%.

El diagrama de DRX del soporte indica la formación de una estructura hexagonal ordenada típica del material MCM-41. Luego de la impregnación con  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$  el catalizador mantiene la estructura mesoporosa, aunque aparecen nuevos picos de difracción a altos ángulos correspondientes a la formación de  $\text{CuO}$ .

En la microfotografía TEM se puede observar que el soporte presenta una estructura porosa ordenada y que dicho ordenamiento disminuye luego del agregado del metal, aunque se retiene el orden mesoporoso. Estos resultados se condicen con los obtenidos por DRX.

El espectro FTIR de catalizador Cu/MCM-41-24 muestra las bandas características de la estructura del soporte.

EL área superficial específica del soporte MCM-41 y del catalizador resultó de  $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $864 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente.

La Figura 1 muestra los barridos espectrales de los líquidos residuales de las experiencias llevadas a cabo con diferentes cantidades de catalizador luego de transcurridas las 2 h de reacción. También se presenta el perfil de la experiencia control (sin catalizador) y a modo comparativo el espectro del colorante. Puede verse, que la banda a 476 nm característica del grupo azo y las bandas a 259 y 328 nm correspondientes a los anillos aromáticos disminuyen aunque persisten para la experiencia control, mientras que desaparecen completamente con el agregado de diferentes cantidades de catalizador. Si bien en las tres experiencias llevadas a cabo con diferentes cantidades de catalizador se obtuvieron soluciones completamente incoloras y espectros limpios luego de las 2 h de reacción, la experiencia llevada a cabo con 100 mg de Cu/MCM-41-24 resultaría ser más eficiente en la degradación del colorante ya que se correspondió con un porcentaje de mineralización del 71,7 % mientras que los porcentajes para 50 y 25 mg fueron 42,5 y 5,0 % respectivamente.

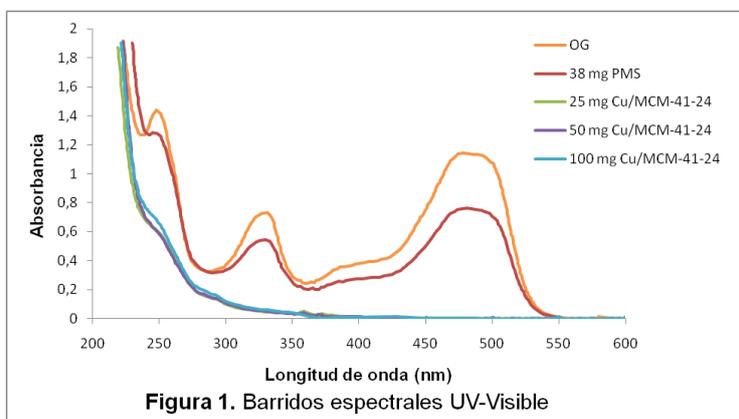


Figura 1. Barridos espectrales UV-Visible

## Conclusiones

El catalizador sintetizado resultó activo para la degradación del colorante azoico OG, en solución acuosa. El porcentaje de mineralización más alto se alcanzó utilizando 100 mg de Cu/MCM-41-24 en las condiciones experimentales estudiadas. Esta actividad se atribuye a la capacidad del Cu de activar el PMS, generando radicales  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , favoreciendo así la degradación del colorante.

## Referencias

- [1] Z.H. Wang, R.X. Yuan, Y.G. Guo, L. Xu, J.S. Liu, J. Hazard. Mater. 190 (2011) 1083–1087.
- [2] K.H. Chan, W. Chu, Water Res. 43 (2009) 2513–2521.
- [3] H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 7438–7443.

# XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

- [4] K. Govindan, M. Raja, M. Noel, E.J. James, J. Hazard. Mater. 272 (2014) 42–51.
- [5] Y.B. Ding, L.H. Zhu, N. Wang, H.Q. Tang, Appl. Catal. B: Environ. 129 (2013) 153–162.
- [6] M.T. Bore, M.P. Mokhonoana, T.L. Ward, N.J. Coville, A.K. Datye. Microporous and Mesoporous Materials 95 (2006) 118-125.
- [7] V.S. Gutiérrez, A.S. Diez, M. Dennehy, M.A. Volpe. Microporous and Mesoporous Materials 141 (2011) 207–213.