



OXIDACIÓN DE UN CONTAMINANTE DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE MEDIANTE CATALISIS HETEROGÉNEA CON COBRE(II)

Battauz, Fabio D.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. INCAPE – FIQ – UNL

Director/a: Marchesini, Fernanda A.
Codirector/a: Miranda Zoppas, Fernanda

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: tipo-Fenton, diclofenac, resina de intercambio iónico

INTRODUCCIÓN

Según la ONU, más del 80% de las aguas residuales del mundo son vertidas en masas de agua superficiales sin recibir tratamiento (*Transforming our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development*, 2015). En estos compartimientos ambientales, una potencial amenaza de creciente importancia es la presencia de contaminantes de preocupación emergente (CPEs), un grupo numeroso de compuestos en pequeñas concentraciones, que se caracterizan por ciertas dificultades en su análisis y degradación. Una alternativa para la eliminación de estos CPEs es la oxidación tipo Fenton —basada en un catalizador de hierro con H_2O_2 como oxidante—, cuyas desventajas pueden mitigarse mediante el reemplazo del metal activo y su inmovilización en un soporte. En este trabajo se sintetizó un catalizador de Cu(II) soportado en una resina de intercambio aniónica débil, y se evaluó su rendimiento catalítico en la oxidación tipo-Fenton de diclofenac con H_2O_2 a 60°C en solvente acuoso y en etanol:agua 90:10.

OBJETIVOS

- Sintetizar y caracterizar un catalizador de Cu soportado sobre una resina de intercambio aniónica débil.
- Evaluar su actividad en la oxidación tipo-Fenton de soluciones de diclofenac, empleando H_2O_2 como agente oxidante.

Título del proyecto: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS SOBRE RESINAS ANIÓNICAS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES.

Instrumento: Trabajo Final de Licenciatura en Química.

Fecha de presentación: 16 de septiembre de 2022.

Director/a: Marchesini, Fernanda Albana.

METODOLOGÍA

Se sintetizó un catalizador de cobre (II) soportado sobre una resina de intercambio aniónica débil por intercambio iónico durante 24 h en solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5000 ppm de Cu. Se adquirieron espectros de absorción IR e imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) del catalizador fresco y usado.

El rendimiento catalítico hacia la oxidación de diclofenac se evaluó en dos condiciones diferentes. En primer lugar se desarrollaron reacciones con elevada concentración de contaminante disuelto en etanol: H_2O 90:10. Posteriormente se llevó a cabo una reacción con menor concentración de contaminante disuelto en H_2O , con una concentración de H_2O_2 proporcionalmente reducida. Se determinó la concentración de diclofenac por cromatografía líquida con detector UV, según la farmacopea argentina (*Farmacopea Argentina*, 2003). Se midió además el pH del medio de reacción, la concentración de cobre(II) lixiviado en el medio transcurridas 2 h de reacción, por método 5530D (Bridgewater et al., 2017), y se estimó la mineralización alcanzada mediante la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (TOC).

RESULTADOS

Síntesis y caracterización del catalizador

El soporte mostró una adsorción de cobre(II) muy significativa, de 177 mg Cu/g resina, y la presencia de cobre en los sitios de intercambio de la resina fue confirmada mediante FTIR (Figura 1).

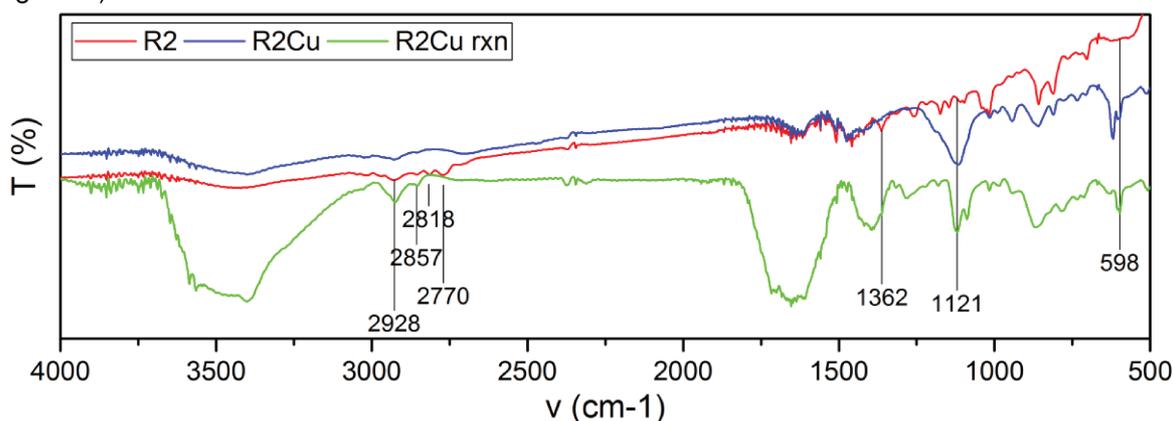


Figura 1: Espectros de FTIR de resina de intercambio R2 ("R2"), catalizador fresco ("R2Cu") y usado ("R2Cu rxn").

Se observó la aparición de un pico intenso atribuible al SO_4^{2-} proveniente de la sal precursora de cobre (Yan et al., 2016) (1121 cm^{-1}), así como de una señal similar a la reportada para el enlace Cu^+-O en una nanopartícula de Cu_2O (Bhutiya et al., 2018), en este caso probablemente debida al enlace $\text{Cu}^{2+}-\text{N}$ entre el metal y los grupos funcionales de la resina (598 cm^{-1}). Por otra parte, se comprobó la desaparición del estiramiento C-N de la amina

terciaria (1363 cm^{-1}), así como la alteración de la estructura de bandas de estiramiento N-H de la sal R_3NH^+ ($2700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$).

Por otra parte, las partículas de resina mostraron una morfología de esferas de polietileno reticulado macroporoso con superficie plana regular, y un rango de tamaños entre 300 y $1200\ \mu\text{m}$. Esta morfología se mantuvo inalterada luego de la reacción, como puede observarse en la Figura 2.

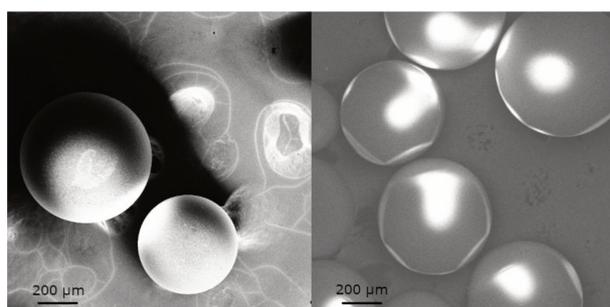


Figura 2: Imagen de microscopía electrónica de barrido del soporte R2 (izquierda) y del catalizador R2 usado luego de 24 horas de reacción (derecha).

Evaluación de actividad catalítica

En solución etanol:agua, el rendimiento más elevado obtenido fue de solo un 23,3% de conversión de diclofenac, acompañado de un descenso de pH. Por otra parte, el ensayo de oxidación en solvente agua produjo un 100% de conversión, a pH prácticamente constante.

Los cromatogramas del medio de reacción permiten concluir que las reacciones en solvente alcohólico produjeron la oxidación de diclofenac con una cinética lenta y generando intermediarios de carácter ácido (tiempo de retención, t_R , de 3 minutos en la Figura 3), responsables por el descenso de pH observado.

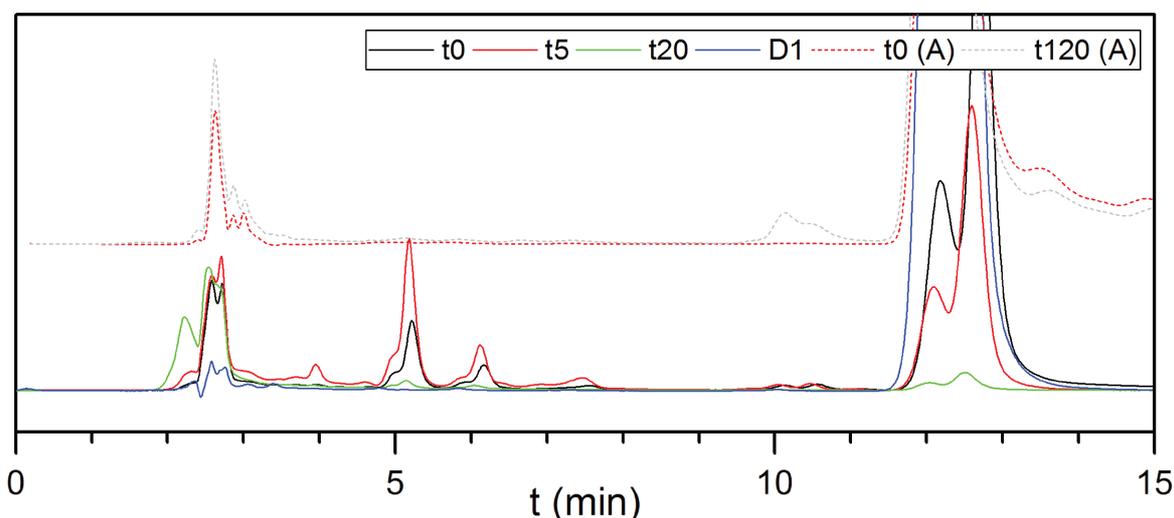


Figura 3: Comparación de cromatogramas de reacción. Se muestra la fase acuosa a tiempo real ("t0") y luego de 5 ("t5") y 20 minutos ("t20"), de fase alcohólica a tiempo inicial ("t0 (A)") y luego de 2 h de reacción ("t120 (A)"), y un estándar de diclofenac sódico ("D1").

La reacción en solvente acuoso por otra parte procedió mucho más rápidamente, de forma que los intermediarios ácidos se consumieron inmediatamente al formarse, dando lugar a compuestos más polares (t_R de 5 minutos) y resultando finalmente en un cromatograma

prácticamente vacío luego de 2 h de reacción, en consistencia con la mineralización observada de 100% de DQO y 95,6% de TOC.

La pérdida de Cu(II) al medio de reacción registrada en el ensayo acuoso fue de 4,0 mg, es decir un 21,2% de la carga inicial en el catalizador. Este valor requiere estudios posteriores para ser optimizado; una posible razón podría ser la formación de complejos Cu(II)-diclofenac (Reyes-García et al., 2021), cuyo equilibrio de formación se desplazaría hacia productos debido al diclofenac presente en solución.

CONCLUSIONES

Los catalizadores sintetizados son adecuados para la oxidación tipo Fenton de diclofenac con conversión y mineralización cercanos al 100% en solvente acuoso, en reducidos tiempos a temperaturas moderadas. Tanto la morfología como la composición química se mantuvo inalterada luego de la reacción, más allá de un lixiviado moderado del metal activo. Los resultados sugieren una potencial aplicación para el tratamiento de efluentes concentrados en otros contaminantes de preocupación emergente.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Bhutiya, P.L., Misra, N., Abdul Rasheed, M., Zaheer Hasan, S., 2018. Nested seaweed cellulose fiber deposited with cuprous oxide nanorods for antimicrobial activity. *International Journal of Biological Macromolecules* 117, 435–444.

Bridgewater, L.L., Baird, R.B., Eaton, A.D., Rice, E.W., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation (Eds.), 2017. Standard methods for the examination of water and wastewater, 23rd edition. ed. American Public Health Association, Washington, DC.

Farmacopea Argentina, 7a ed, 2003. ANMAT, Ministerio de Salud de la Nación, Buenos Aires, Argentina.

Reyes-García, L.I., Moya-Hernández, R., Rojas-Hernández, A., Flores, R., Rodríguez-Laguna, N., Gómez-Balderas, R., 2021. Stability constants and molecular modeling of Cu(II)/AcO and Cu(II)/diclofenac complexes in ethanol. *Polyhedron* 209, 115486.

Transforming our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development, 2015. United Nations.

Yan, S., Pan, S., Osako, T., Uozumi, Y., 2016. Recyclable Polystyrene-Supported Copper Catalysts for the Aerobic Oxidative Homocoupling of Terminal Alkynes. *Synlett* 27, 1232–1236.