

CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS SOBRE RESINAS ANIÓNICAS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Battauz, Fabio D.¹

¹*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: contaminantes emergentes, Fenton, resina, cobre

INTRODUCCIÓN

Según la ONU, más del 80% de las aguas residuales del mundo son vertidas en masas de agua superficiales sin recibir tratamiento. En estos compartimientos ambientales, una potencial amenaza de creciente relevancia es la presencia de contaminantes emergentes (CEs), 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 CEs es la oxidación tipo Fenton —basada en un catalizador de hierro con H₂O₂ como oxidante—, cuyas desventajas pueden mitigarse mediante el reemplazo del metal activo y su inmovilización en un soporte. En este trabajo se sintetizaron catalizadores de Cu(II) soportados en resinas de intercambio aniónicas, y se evaluó su rendimiento catalítico en la oxidación tipo-Fenton de fenol con H₂O₂ a 30 y 60°C.

OBJETIVOS

Sintetizar y caracterizar catalizadores de Cu soportados sobre resinas de intercambio iónico. Evaluar su actividad en la oxidación tipo-Fenton de soluciones acuosas de fenol empleando un reactor batch.
Optimizar las condiciones de reacción para maximizar la degradación de fenol.

Título del proyecto: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NPS DE CU SOPORTADOS SOBRE RESINAS DE INTERCAMBIO O BIOPOLÍMEROS, DESTINADOS A LA ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE DICLOFENAC PRESENTE EN AGUA.
Instrumento: Cientibeca
Año convocatoria: 2021
Organismo financiador: UNL
Director/a: Marchesini, Fernanda A.

METODOLOGÍA

Se sintetizaron catalizadores de cobre (II) sobre resinas de intercambio aniónico débiles y fuertes por intercambio iónico durante 24 h en soluciones de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5000 ppm de Cu, previo acondicionamiento según la norma ASTM. La cantidad de metal activo retenido se calculó por diferencia midiendo Cu(II) por método estándar 3500B modificado (Baird et al., 2017) en las soluciones de impregnación. Se estudió la cinética de adsorción de fenol (Hubicki et al., 2009) y se adquirieron espectros de absorción IR de catalizadores frescos y usados. El rendimiento catalítico hacia la oxidación de fenol se evaluó en dos etapas. Durante la primera fase se desarrollaron reacciones en idénticas condiciones con cada catalizador a evaluar. Se determinó la proporción de fenol degradado mediante mediciones en el tiempo de su concentración por método 5530D (Baird et al., 2017) y del pH del medio de reacción. La segunda fase se llevó a cabo utilizando los dos catalizadores de mayor eficiencia. Se cuantificó la influencia de la concentración de H_2O_2 , la temperatura y el catalizador utilizado sobre la degradación de fenol mediante un diseño de experimentos factorial 2^3 sin réplicas. Se midió además la concentración de cobre(II) lixiviado en el medio transcurridas 24 h de reacción.

RESULTADOS

Síntesis y caracterización de catalizadores

Todos los soportes mostraron una elevada capacidad de retención de agua y una adsorción de cobre(II) significativa, consistente con una disminución en la conductividad de la solución de impregnación y la aparición de color en las esferas de resina (Figura 1). La máxima retención se observó en la resina R2 (Tabla 1), cuyo grupo funcional trialkilamino tiene gran afinidad por el metal (Shen et al., 2019).



Figura 1: Soportes antes y después (izquierda y derecha en cada cuadro, respectivamente) de la carga de cobre(II).

La presencia de cobre en los sitios de intercambio de las resinas fue confirmada mediante los espectros FTIR. En todos los catalizadores se observa la aparición de un pico intenso atribuible al SO_4^{2-} proveniente de la sal precursora de cobre (Yan et al., 2016) (1107 cm^{-1}), así como de una señal probablemente debida al metal (617 cm^{-1} , Figura 2a). Por otra parte, se comprueba la desaparición del estiramiento C-N de la amina terciaria (1360 cm^{-1}) en catalizadores R2, así como la alteración de la estructura de bandas de estiramiento N-H de la sal R_3NH^+ ($2700\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$, Figura 2b). Ambos fenómenos podrían indicar la formación de un enlace N-Cu confirmando la presencia de cobre en estos soportes aniónicos débiles.

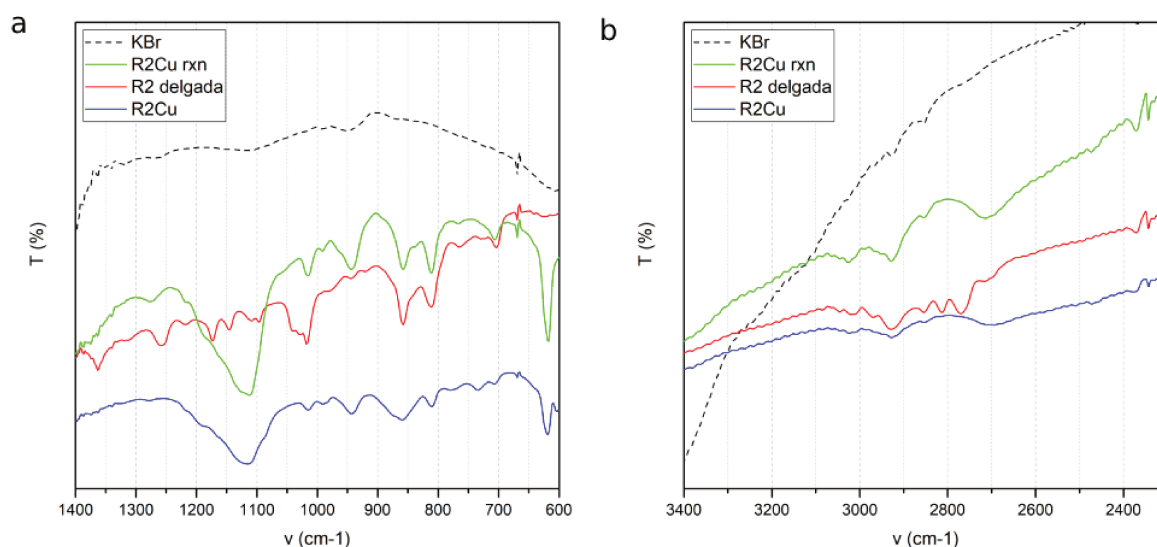


Figura 2: Detalle de espectros de FTIR de resina de intercambio R2 (“R2 delgada”), catalizador fresco (“R2Cu”) y usado (“R2Cu rxn”), y bromuro de potasio (“KBr”).

Evaluación de actividad catalítica

La cinética de adsorción de fenol correspondió a una ley de velocidad de pseudo-segundo orden

$$k = 2,7 \times 10^{-3} \frac{\text{mg Cu}}{\text{g resina} \times \text{min}}$$

($q_e = 90,2 \text{ mg Cu/g resina}$, $R^2=0,9997$). La proporción de fenol eliminada de la solución en los experimentos de adsorción fue mucho menor que la proporción observada en las reacciones catalíticas, lo que sumado a un descenso consistente del pH (Figura 3) indica que la conversión

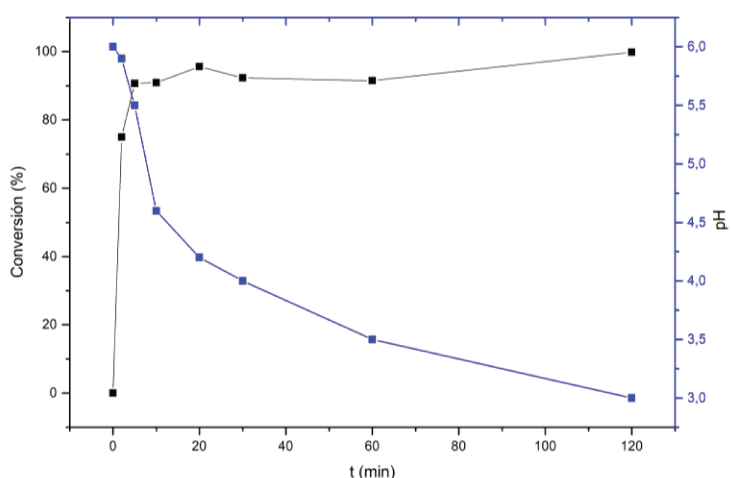


Figura 3: Conversión porcentual de fenol vs. evolución del pH del medio de reacción.

calculada se debió a la degradación de la molécula. Los espectros de FTIR de catalizadores usados no mostraron las bandas características de fenol (estiramientos C-O y O-H, a 1200 y 3600 cm^{-1} respectivamente), lo que permite corroborar su ausencia.

Tabla 1: Retención de Cu(II) y rendimiento catalítico de soportes.

Resina	Tipo	Carga (mg/g seca)	Cu ₀ (mg)	T (°C)	X%	ΔCu (mg)
R1	Fuerte	18	14,4	60	91,7	0,41
R2	Débil	177	22,0	30	93,1	0,93
R2	Débil	177	22,0	60	91,5	0,95
R3	Fuerte	16	15,0	60	72,6	0,80
R4	Fuerte	17	16,8	30	5,0	0,53

Tipo: tipo de resina aniónica; **Carga:** carga de Cu(II) en la resina; **Cu₀:** masa neta de Cu(II) al iniciar la reacción; **T:** temperatura de reacción; **X%:** conversión de fenol luego de 2 horas de reacción; **ΔCu:** pérdida de Cu(II) luego de 24 horas de reacción.

Todas las oxidaciones presentaron rendimientos significativos (Tabla 1), excepto las que emplearon catalizador R4. Según el diseño de experimentos, la temperatura es el parámetro de mayor influencia sobre la oxidación, así como sus interacciones con H₂O₂ y el catalizador en uso. La concentración de H₂O₂ tuvo un efecto impredecible y contradictorio, de acuerdo con

investigación previa; concentraciones bajas no oxidan al sustrato, pero concentraciones muy elevadas producen reacciones secundarias (Bello et al., 2019).

CONCLUSIONES

Los catalizadores sintetizados son adecuados para la oxidación tipo Fenton de fenol sin lixiviado significativo del metal activo con altas conversiones en reducidos tiempos. Los resultados sugieren una potencial aplicación para el tratamiento de efluentes concentrados en contaminantes orgánicos; estudios sobre la mineralización neta alcanzada están en proceso.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Baird, R.B., Eaton, A.D., Rice, E.W.**, 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WEF. Washington, DC.
- Bello, M.M., Abdul Raman, A.A., Asghar, A.**, 2019. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Saf. Environ. Prot.* 126, 119–140.
- Hubicki, Z., Wołowicz, A., Wawrzekiewicz, M.**, 2009. Application of commercially available anion exchange resins for preconcentration of palladium(II) complexes from chloride-nitrate solutions. *Chem. Eng. J.* 150, 96–103.
- Shen, Z., Dong, X., Shi, J., Ma, Y., Liu, D., Fan, J.**, 2019. Simultaneous removal of nitrate/phosphate with bimetallic nanoparticles of Fe coupled with copper or nickel supported on chelating resin. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 16568–16576.
- 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.