

## Estudio cinético y modelado de reacciones de oxidación de 2-Metiltiobenzotiazol sobre zeolitas Y modificadas con Cobre.

Agostina Córdoba<sup>a,\*</sup>, Laura Lericí<sup>a</sup>, Carla Fermanelli<sup>a</sup>, Clara Saux<sup>a</sup>, Liliana Pierella<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)/Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba/ CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas). Córdoba, Argentina.

\*agostinacordoba@gmail.com

### RESUMEN

Los benzotiazoles y sus derivados son compuestos orgánicos tóxicos y poco biodegradables que se encuentran en cursos acuáticos. Se estudió el tratamiento catalítico de los mismos empleando 2-metiltiobenzotiazol (2-MTBT) como modelo. Se analizó la actividad catalítica de la zeolita Y modificada con cobre en la reacción de oxidación de 2-MTBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. El estudio experimental incluyó el análisis de los efectos de la carga de metal, concentración de oxidante y concentración de catalizador. El catalizador Cu-Y con una carga de 3% p/p de cobre presentó mejores resultados de actividad. Para este catalizador se llevó a cabo un estudio cinético teórico-experimental de las reacciones de oxidación. El mismo incluyó el análisis de las velocidades iniciales de reacción, la propuesta de un mecanismo oxidativo y la estimación de las constantes cinéticas mediante el ajuste a datos experimentales, empleando el software comercial gPROMS. El estudio permite concluir en la naturaleza radicalaria del mecanismo oxidativo. Además, fue posible confirmar la ausencia de efectos difusionales, así como también el efecto sinérgico de la matriz zeolítica sobre el Cu(II).

**Palabras clave:** 2-Metiltiobenzotiazol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu-zeolitas, Modelado Cinético.

### ABSTRACT

Benzothiazoles and their derivatives are toxic organic compounds with low biodegradability, present in aqueous sources. The catalytic treatment of such contaminants was studied employing 2-methylthiobenzothiazole (2-MTBT) as model molecule. Copper modified zeolite Y were evaluated as catalyst for 2-MTBT oxidation employing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant. The experimental study includes metal content analysis, oxidant concentration and catalyst amount. Considering that Cu-Y catalyst with a 3 wt% of copper presented the best catalytic results, a theoretical-experimental kinetic study for the oxidation reactions was done. It includes the initial reaction rates analysis, an oxidative mechanism proposal and the kinetic constants estimation by the experimental data adjustment employing a commercial software gPROMS. This study allows us to conclude in a radical nature of the oxidative mechanism. It was also possible to confirm the absence of diffusional effects and the synergistic effect of the zeolite matrix over Cu(II).

**Keywords:** 2-Methylthiobenzothiazol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu-zeolites, Kinetic Modelling.

## 1. Introducción

Los benzotiazoles y sus derivados son compuestos orgánicos tóxicos y poco biodegradables. Debido a su gran variedad de aplicaciones los mismos están presentes en los efluentes de las industrias de manufactura de aditivos de goma, de caucho, de neumáticos y en las curtiembres, entre otras [1]. Su presencia se ha detectado en suelos y en aguas de ríos cercanos a estas industrias. Sin embargo, los sistemas de tratamiento convencionales basados en la actividad de los microorganismos, no son eficaces para eliminar estos compuestos, por este motivo, se propone el empleo de reacciones de oxidación selectiva utilizando un sistema de catálisis heterogénea para lograr su transformación.

Dentro del grupo de los benzotiazoles, se trabajó con el 2-metiltio-benzotiazol que es utilizado como acelerador en procesos de vulcanización [2]. Se estudió su oxidación a sus correspondientes sulfóxido y sulfona, considerando que los mismos son más biodegradables que el sulfuro de partida [3, 4].

En los últimos años el empleo de zeolitas modificadas en el desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos se transformó en el objeto de estudio de numerosas investigaciones, motivadas por el requerimiento de procesos más amigables ambientalmente. Estos materiales presentan una buena selectividad a productos de interés, además de altas actividades catalíticas en reacciones de oxidación [5].

Aquellos tratamientos basados en la oxidación de compuestos contaminantes mediante la acción de un agente oxidante como  $H_2O_2$  se conocen como Procesos de Oxidación Avanzada (AOP), los mismos se caracterizan por la generación de radicales hidroxilos ( $OH^*$ ) altamente reactivos capaces de oxidar los compuestos orgánicos presentes en el medio de reacción [6-8]. Numerosos estudios profundizaron en la acción de sales de Fe(II) y Cu(II) como catalizadores para la generación es esta especie reactiva [9-12].

El modelado cinético y la estimación de constantes de velocidad por medio del ajuste a datos experimentales, son herramientas útiles para discernir entre posibles mecanismos de reacción.

Este trabajo presenta el desempeño de zeolita Y modificada con Cu(II) como catalizador activo en la oxidación de 2-MTBT con  $H_2O_2$ . Además, se incluye el estudio cinético de las

reacciones de oxidación, la propuesta de un mecanismo de reacción y la parametrización de constantes de velocidad por el ajuste a datos experimentales con el objeto de poder avanzar en el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes industriales contaminados con benzotiazoles.

## 2. Experimental

### 2.1. Síntesis y modificación de las Zeolitas

Las zeolitas Cu-Y fueron obtenidas por impregnación por vía húmeda a partir de la forma  $NH_4$ -Y (Sigma Aldrich), utilizando una solución acuosa de acetato cúprico ( $Cu(CH_3COO)_2$ ) a  $80^\circ C$  en evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad. Finalmente las muestras fueron secadas a  $110^\circ C$  y calcinadas a  $500^\circ C$  en corriente de  $N_2$  y luego bajo atmósfera oxidante por 10 h.

Los materiales fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo PANalytical X'pert PRO, con radiación monocromática de  $CuK\alpha$  de  $1,54 \text{ \AA}$  longitud de onda. Las áreas superficiales de las zeolitas fueron determinadas por BET en un Micromeritics Pulse Chemisorb 2700.

El porcentaje de aluminio, silicio y cobre fue determinado por ICP en un Espectrofotometro de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido modelo Varian 715ES.

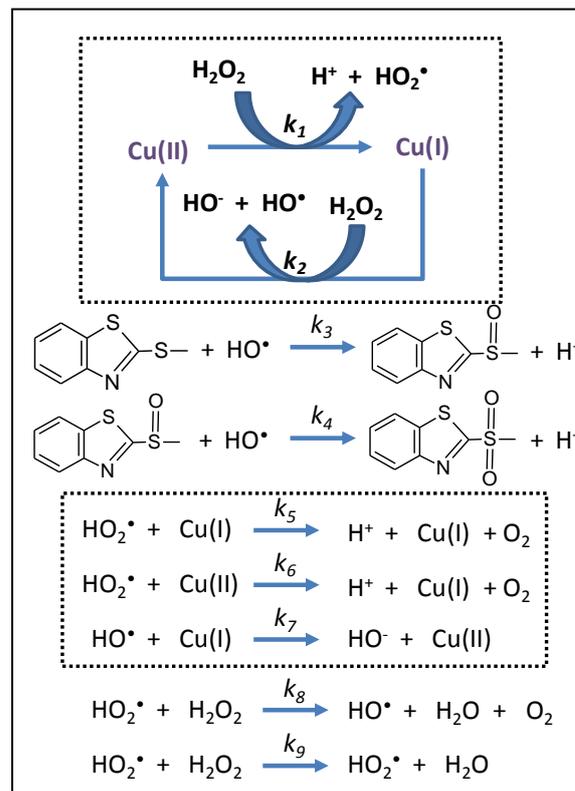
### 2.2. Actividad catalítica

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Pyrex (capacidad  $25 \text{ cm}^3$ ), sumergido en un baño termostatzado, equipado con condensador a reflujo, un termómetro y agitación magnética vigorosa. El disolvente utilizado en todas las mediciones fue acetonitrilo (99,5% Cicarelli) mientras que se empleó  $H_2O_2$  (30% P/P, Cicarelli) como agente oxidante. Las condiciones de reacción testeadas fueron las siguientes:  $40^\circ C$  como temperatura de reacción, relación molar sustrato/oxidante de 0.1 y 100 mg de catalizador. Se realizaron tomas de muestras del medio de reacción a distintos tiempos con una jeringa a través de un septum y antes de ser analizados fueron filtrados para separar el catalizador. Los productos orgánicos se analizaron y cuantificaron por cromatografía en fase gaseosa empleando un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, equipado con una columna capilar de metilsilicona ( $30 \text{ m} \times 0.5 \text{ mm di}$ ) y un detector FID.

### 2.3. Modelado cinético y estimación de parámetros

Se llevó a cabo un análisis de velocidades iniciales de degradación de 2-MTBT. Las velocidades iniciales se determinaron calculando la derivada a  $t=0$  de curvas exponenciales-dobles, cuyos parámetros se estimaron por ajuste a los datos experimentales.

En base a estudios previos de reacciones de oxidación en sistemas Cu/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [13-15], se propone el mecanismo que presenta en el Esquema 1. El modelo considera al cobre como fase activa del catalizador. Propone la formación de radicales libres altamente reactivos (OH•, HO<sub>2</sub>•) a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A su vez se incluyen vías de formación de O<sub>2</sub>. La descripción matemática del modelo se obtuvo en función de los balances de masas de reactivos, productos, catalizador e intermediarios catalíticos participantes. La estimación de las constantes de velocidad del modelo en base a los datos experimentales, se realizó con el software comercial gPROMS 3.2 (general PROcess Modeling System, Process System Enterprise Ltd., Londres, Reino Unido) mediante el empleo de la herramienta de estimación de parámetros. El software utilizado permite efectuar un modelado dinámico, a partir de datos del estado transiente y estacionario de las reacciones estudiadas, sumado a la posibilidad de ajustar parámetros de un modelo de varianza. Para la parametrización, las concentraciones iniciales de catalizador (Cu-Y), 2-MTBT y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se fijaron en base a las condiciones experimentales. Las concentraciones iniciales de especies intermediarias y productos de reacción se valoraron en cero. No se consideró la suposición de estado estacionario de los intermediarios catalíticos. A su vez, se asumió que los productos de la reacción (sulfóxido o sulfona) formados durante el ciclo catalítico no afectan la naturaleza del catalizador ni de los sustratos.



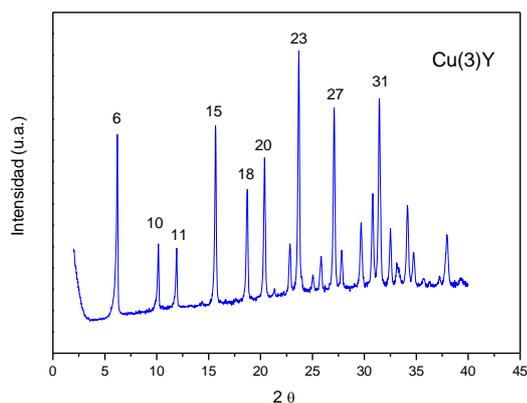
**Esquema 1.** Modelo de reacciones propuestas para el sistema catalítico Cu-Y/2-MTBT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dentro de los recuadros punteados se presentan las reacciones catalíticas.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Caracterización del catalizador

En los patrones DRX de la Cu-Y, se distinguen las señales características a  $2\theta=6.13, 10.09, 11.91, 15.71, 18.61, 20.41, 23.71, 27.07$  y  $31.43^\circ$  [16].  $2\theta = 21$  y  $24$ , asignándose a las reflexiones de las subceldas ortorrómbicas a 110 y 200 (Figura 1).

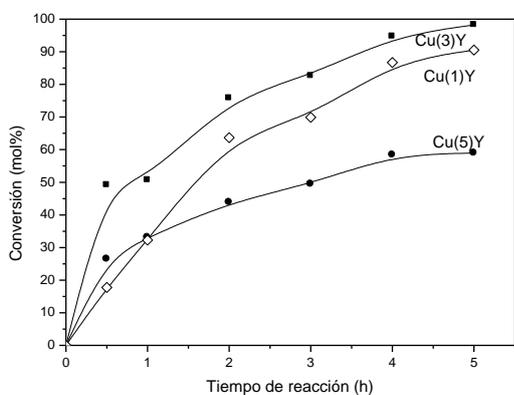
Los patrones de DRX de los catalizadores muestran que la matriz zeolítica continúa conservando su estructura y cristalinidad luego de los tratamientos químicos y térmicos realizados sobre la misma. El área superficial observada fue de  $655 \text{ m}^2/\text{g}$ .



**Figura 1.** Patrón de Difracción de rayos X de la muestra Cu(3)Y.

### 3.2. Actividad Catalítica

Se analizó el efecto del contenido de Cu(II) en la zeolita Y. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2. El aumento de carga de Cu de 1 a 3% representa un ligero incremento en la conversión obtenida. Mientras que mayores proporciones de metal no estuvieron acompañados de una mejora en la actividad. Este fenómeno puede deberse al parcial bloqueo de las bocas de poros como consecuencia de un mayor contenido del metal.

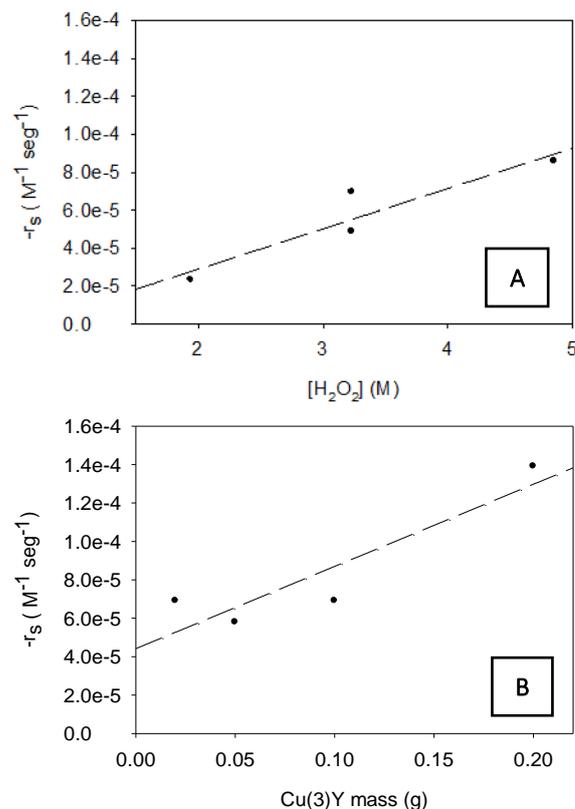


**Figura 2.** Efecto del carga de Cu(II) en el catalizador. El porcentaje en peso de Cu(II) se expresa entre paréntesis.

### 3.2. Modelado cinético

La Figura 3 presenta la dependencia de las velocidades iniciales de reacción vs.  $[H_2O_2]$  (a) y la masa de catalizador (b). Se observa una dependencia lineal de la velocidad de consumo de 2-MTBT con el aumento de la masa del catalizador, lo cual indica el carácter catalítico de la reacción.

Por otro lado, la dependencia lineal con la concentración de  $H_2O_2$  permite considerar la reacción de primer orden respecto a la concentración de oxidante.



**Figura 3.** Velocidades iniciales de reacción en función de la concentración de  $H_2O_2$  (a) y la masa del catalizador (b).

La Tabla 1 presenta el resultado obtenido en la parametrización del modelo para los sistemas catalizados por Cu(3)Y. El modelo propuesto permitió obtener un buen ajuste a los datos experimentales, como se observa en los valores de  $\chi^2$  (95%) vs. residuos ponderados que se presentan en la Tabla 1. A su vez, fue posible estimar con confianza los valores de  $k_1$ ,  $k_3$  y  $k_4$ . Los valores obtenidos para las constantes indican que la etapa controlante de la velocidad es la reacción de activación del Cu(II) ( $k_1$ ), mientras que las reacciones de oxidación de 2-MTBT y el sulfóxido son rápidas ( $k_3, k_4: 4 \cdot 10^9$ ), lo cual es consistente con la elevada reactividad de los radicales  $OH^\bullet$  generados durante el ciclo catalítico [6, 8].

**Tabla 1.** Valores iniciales y valores optimizados de las constantes de reacción.

(M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Valor Inicial (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Valor optimizado (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
k <sub>1</sub>	0.002	0.0016 <sub>±0.0003</sub>
k <sub>2</sub>	7.6 10 <sup>6</sup>	7.6 10 <sup>6</sup>
k <sub>3</sub>	4 10 <sup>9</sup>	4 10 <sup>9</sup> <sub>±0.0001</sub>
k <sub>4</sub>	4 10 <sup>9</sup>	4 10 <sup>9</sup> <sub>±0.0001</sub>
k <sub>5</sub>	1.2 10 <sup>6*</sup>	1.2 10 <sup>6</sup>
k <sub>6</sub>	3.3 10 <sup>5*</sup>	3.3 10 <sup>5</sup>
k <sub>7</sub>	5 10 <sup>8*</sup>	5 10 <sup>8</sup>
k <sub>9</sub>	2.1 10 <sup>9*</sup>	2.1 10 <sup>9</sup>
Valor inicial de σ <sup>2</sup>		0.01
Valor optimizado de σ <sup>2</sup>		0.039 <sub>±0.003</sub>
Residuos ponderados		159
χ <sup>2</sup> (95%)		184

\*Valores fijados durante la parametrización.

La Figura 4 (A - G) muestra los perfiles de concentración de 2-MTBT y sus productos de oxidación, experimentales vs. predichos por el modelo optimizado.

Se observan buenas predicciones del modelo en los sistemas con concentración media de catalizador (Fig. 4: C,D), mientras que a altas concentraciones de Cu, los perfiles se ajustaron perfectamente a los datos experimentales (Fig. 4: E). Sin embargo a menor concentración del catalizador, la velocidad de reacción se encuentra subestimada (Fig. 4: A, B). Este comportamiento puede asociarse a la participación de reacciones no catalíticas. Es importante mencionar que la polaridad del solvente empleado (acetonitrilo) puede generar la formación de la especie nucleofílica HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, la cual puede desencadenar una serie de reacciones implicadas en la formación de radicales altamente reactivos (OH<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>), capaces de atacar al 2-MTBT y dar lugar a la formación de sus productos oxidados [14].

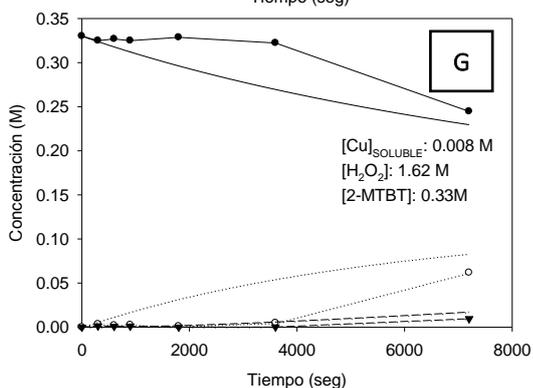
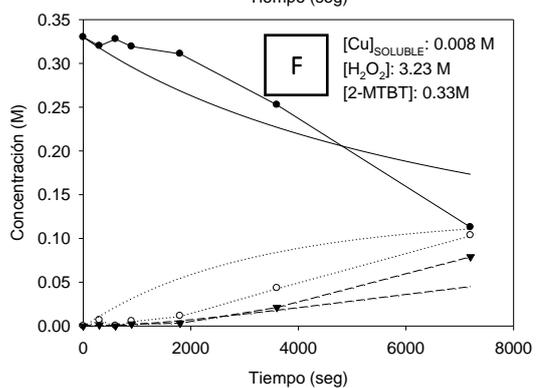
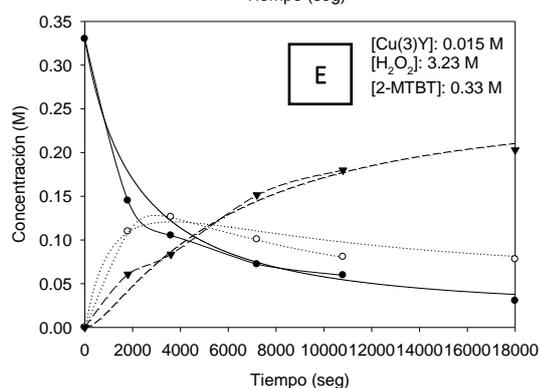
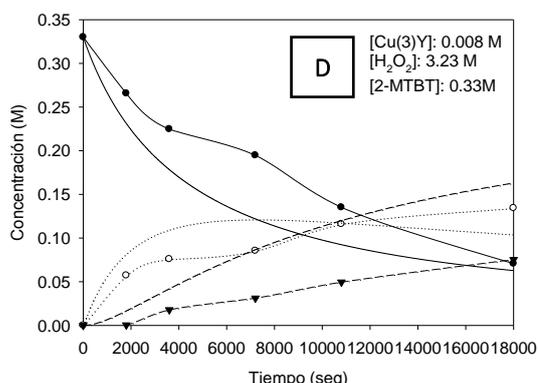
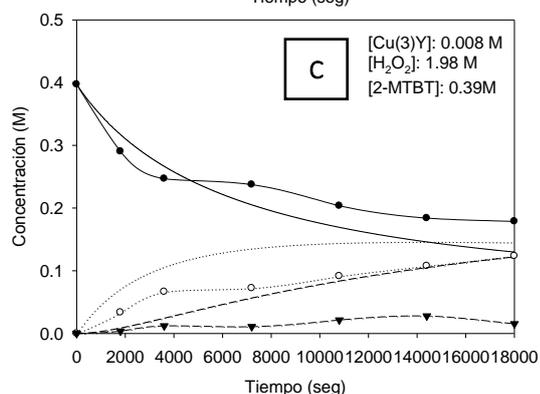
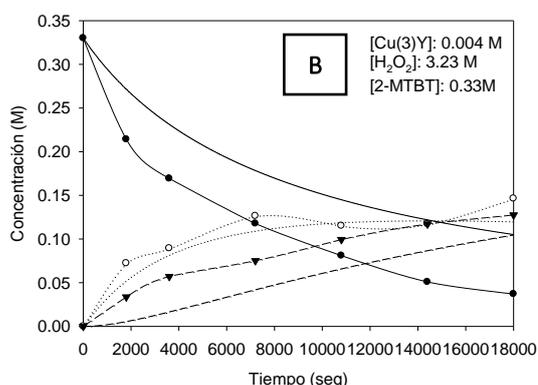
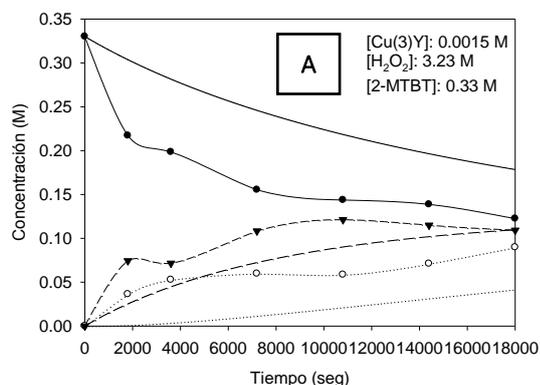
Con el objetivo de determinar las pérdidas de actividad de la fase activa del catalizador - Cu(II)- producto del anclaje en las zeolitas, así como también la existencia de problemas difusionales, se llevaron a cabo mediciones de actividad y estimaciones de las constantes

cinéticas del modelo para sistemas catalizados con Cu(II) soluble -Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-. Fue posible estimar con confianza el valor k<sub>1</sub> (0.0008<sub>±0.0001</sub>), el cual resultó ser menor que el obtenido para los sistemas con Cu(3)Y. Los perfiles experimentales vs. modelados para estos sistemas se incluyen en la Figura 4 (F,G). Estos resultados permiten descartar la existencia de problemas difusionales en la zeolita. En línea con el modelo mecanístico propuesto, en el cual el reactivo que ingresa a los poros del catalizador es el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>) mientras que el 2-MTBT sufre el ataque de los radicales OH<sup>•</sup> en el seno del solvente de reacción, sin presentar problemas asociados a la difusión. Adicionalmente, el menor valor obtenido para k<sub>1</sub> permite postular un efecto sinérgico de la matriz zeolítica en la actividad catalítica del Cu(II). Estudios realizados por Wang y colaboradores mostraron que el Cu(II) se localiza en las supercajas de los canales principales de la zeolita Y. La presencia de sitios ácidos en la matriz produce la estabilización del cobre, así como la formación de radicales inorgánicos [15].

#### 4. Conclusiones

Zeolitas Cu-Y resultaron ser efectivos en la oxidación selectiva de 2-MTBT. Se estableció en un 3% en peso la carga de cobre óptima en los catalizadores analizados.

El modelado cinético permitió postular un mecanismo radicalario de oxidación, en base a la formación de especies reactivas de oxígeno (OH<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>), cuya etapa limitante de la velocidad es la activación del Cu(II) (k<sub>1</sub>). Por otro lado, a partir del modelado y parametrización del reacciones de oxidación catalizadas por sales de Cu(II) fue posible demostrar que no se producen pérdidas de actividad durante la impregnación húmeda del metal en la matriz Y. Al mismo tiempo, se descartó la existencia de problemas difusionales, y se observó un efecto sinérgico de la matriz Y producto de la acidez de la misma, lo cual favorece la activación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante la estabilización del Cu(II).



**Figura 4.** Perfiles de concentración de 2-MTBT(línea continua) y sus productos de oxidación (Sulfóxido: línea punteada, Sulfona: línea cortada) experimentales y modelados.

## 5. Agradecimientos

Este proyecto fue parcialmente financiado por: UTN-PID 25E129 y 1275. Las autoras del presente trabajo agradecen a la Dra. Adriana Brandolin y al Dr. Mariano Astesuin (PLAPIQUI-UNS-CONICET) por su colaboración y aporte en el manejo del software g-PROMS.

## 6. Referencias

- [1] H. De Wever, H. Verachtert, *Water Research* 31 (1997) 2673-2684.
- [2] G. Romanelli, M. Blanco, L. Pizzio, Anales del 15º Congreso Brasileiro de Catálisis – 5º Congreso de Catálisis del Mercosur. Armacao dos Búzios, Brasil (2009).

- [3] C. Kinen, L. Rossi, R. Rossi, *Applied Catalysis A* 312 (2006) 120-124.
- [4] C. Saux, C. Leal Marchena, R. Dinamarca, G. Pecchi, L. Pierella, *Catalysis Communications* 76 (2016) 58-61.
- [5] S. Jiang, H. Zhang, Y. Yan, *Catalysis Communications* 71 (2015) 28-31.
- [6] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 265–88.
- [7] S. Papić, N. Kropivanac, A. Bozić, D. Vujević, S. Dragicević, H. Kusić, I. Peternel. Advanced oxidation processes in azo dye wastewater treatment. *Water Environ. Res.* 78, (2006) 572–579.
- [8] R. Munter, *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.* 50 (2001) 59–80.
- [9] H. Kusic, N. Koprivanac, L. Srsan, J. Photochem. *Photobiol. A Chem.* 181 (2006) 195–202.
- [10] B. Jurišić, *Acta Pharm.* 49 (1999) 137–147.
- [11] M. Gurol, S. Lin, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1417–1423.
- [12] J. Perez-Benito, *Monatshefte für Chemie/Chemical Mon.* 132 (2001) 1477–1492.
- [13] R. Andreatti, V. Caprio, R. Marotta, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 196–202.
- [14] P. Zucca, A. Rescigno, A. Rinaldi, E. Sanjust, *J. Mol. Catal. A Chem.* 388-389 (2014) 2–34.
- [15] J. Wang, J. Park, X. Wei, C. Lee, *Chem. Commun.* (2003) 628–629.
- [16] N. Sue-aok, T. Srithanratana, K. Rangriwatananon, S. Hengrasmee, *Applied Surface Science* 256 (2010) 3997-4002.