



## DESARROLLO DE CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADO SOBRE ESFERAS DE CELULOSA PARA ELIMINAR CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUA

**Nudel, Exequiel**

*Instituto de Tecnología Celulósica (ITC) FIQ - UNL*

*Director/a: Taleb, María Claudia*

*Codirector/a: Olmos, Graciela Viviana*

Área: Ingeniería

Palabras claves: Celulosa regenerada, Nanopartículas, Fenol.

### INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes se encuentran frecuentemente, en los efluentes acuosos de industrias químicas, farmacéuticas y petroquímicas; y se los asocia al desarrollo de diversos efectos adversos en la ecología y/o en los organismos (Stuart, Lapworth, Crane y Hart, 2012). Para su eliminación resultan ser útiles los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) como la oxidación catalítica húmeda con  $H_2O_2$ . En esta tiene lugar la generación de radicales oxidantes, altamente reactivos, capaces de degradar un número importante de compuestos orgánicos a agua, dióxido de carbono y sales minerales a través de un proceso denominado mineralización (Andal y Buvanewari, 2017). La presencia de materiales catalíticos, induce a mejoras sustanciales en las variables del proceso, como temperatura, presión y tiempo de residencia. En este sentido, el diseño de formulaciones catalíticas para estos tratamientos, que resulten activas, selectivas, estables y de bajo costo sigue siendo un desafío importante (Zapico, Marín, Díez y Ordóñez, 2017).

En esta línea, la síntesis de nanopartículas de cobre y las propiedades derivadas son de gran interés debido al uso como materiales catalíticos. Para esta aplicación es necesario inmovilizar las nanopartículas en sustratos sólidos, siendo la celulosa una matriz óptima debido a que es uno de los materiales orgánicos más abundantes y disponibles en la tierra cuyas propiedades fisicoquímicas conducen a una gran variedad de aplicaciones en el campo de los adsorbentes y catalizadores. No obstante, su uso en diferentes campos está restringido por limitaciones derivadas de su estructura. Dado que el punto de fusión de la celulosa es superior a su temperatura de degradación, la disolución es la única vía para la formación de

Título del proyecto: SÍNTESIS E INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN HIDROGEL/AEROGEL DE CELULOSA PARA APLICACIONES CATALÍTICAS Y BIOSIDAS.

Instrumento: CAID

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: UNL

Director/a: Marchesini, Fernanda Albana

productos de celulosa regenerada, en forma de fibras, películas, membranas, esponjas o esferas. Industrialmente el método más utilizado de disolución de celulosa es el proceso de viscosa, el cual emplea pulpas para disolver, que se derivatizan con  $\text{CS}_2$  para formar xantato de celulosa que posteriormente se disuelve en NaOH obteniéndose la solución de viscosa. La producción de viscosa genera residuos derivados del azufre que son altamente contaminantes. Como alternativa a esto, este trabajo utiliza otros procesos de disolución de celulosa más amigables con el medio ambiente. Por un lado la pulpa se derivatiza empleando urea para obtener carbamato de celulosa que luego se solubiliza en NaOH. El otro método consiste en la disolución directa de celulosa en una mezcla de solventes simples como NaOH/urea (Navard, 2012).

## OBJETIVOS

En este trabajo se plantea el desarrollo de catalizadores, a través de métodos amigables con el ambiente, por deposición de nanopartículas de cobre sobre distintos soportes estructurados de celulosa regenerada en forma esférica, aplicado a la eliminación de contaminantes emergentes.

Para ello se plantea:

- Sintetizar productos regenerados en forma de esferas a partir de diferentes soluciones de celulosa.
- Sintetizar y fijar compuestos de cobre por reducción in situ en la estructura de celulosa regenerada con el agregado ácido ascórbico como agente reductor.
- Analizar la capacidad catalítica del material compuesto celulosa/nanopartículas de Cu a través de la reacción de descomposición de fenol como molécula de prueba.

## METODOLOGÍA

Todos los reactivos químicos empleados en esta investigación fueron grado analítico. Se trabajó con una pulpa para disolver de eucalipto (95,3% de  $\alpha$ -celulosa) marca Solucell®.

### Preparación de disolución directa de celulosa en NaOH/urea (DD):

La DD, se realizó en un baño termostatizado a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , mezclando la pulpa en una solución de NaOH 7 % m/m y urea 12 % m/m, bajo agitación constante durante 30 minutos. Luego se centrifugó a 12000 rpm y  $0\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos para separar la celulosa no disuelta. La solución de celulosa se almacenó a baja temperatura.

### Preparación de solución de Carbamato de Celulosa (CC):

La pulpa se activó e impregnó con una solución de NaOH 6% m/v y urea 30% m/v al 4 % de consistencia y se agitó durante 120 minutos. Luego se prensó hasta una relación 4,25:1 (celulosa impregnada:celulosa). La masa prensada se secó en estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 horas. Para la reacción de esterificación de la celulosa, la mezcla seca se colocó en un horno microondas durante 15 minutos. Luego el CC se lavó con abundante agua, se secó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y se disolvió en una mezcla de NaOH 8 % m/v /ZnO 0,6 % m/v a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  con agitación durante 15 minutos. La solución se centrifugó a 9000 rpm y  $0\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Finalmente se almacenó a baja temperatura.

### Preparación del soporte:

Como soporte del catalizador se usó celulosa regenerada en forma de esferas. El procedimiento de formación de las esferas se realizó por goteo de solución de celulosa con bomba de jeringa a un caudal de 30 ml/h. Las esferas de celulosa se coagularon y regeneraron en un baño ácido de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 % m/v y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  5 % m/v. Luego se lavaron hasta neutralidad y

se almacenaron a baja temperatura.

### Preparación y caracterización del catalizador:

Las partículas de cobre se sintetizaron sobre las esferas de celulosa con una solución acuosa de acetato de cobre  $[Cu(CH_3COO)_2]$  al 5 % m/m de Cu en relación al soporte. Luego, en el reactor conteniendo la solución de cobre y el soporte, se agregó con bomba jeringa una solución de L-ácido ascórbico 0,037 M. La mezcla se mantuvo a reflujo a 25 y 80 °C con agitación magnética durante 4 h. Finalmente, el catalizador se filtró y lavó con agua deionizada. La cantidad de Cu en el soporte se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) y la identificación de las distintas especies cristalinas se realizó mediante Difracción de rayos X.

### Evaluación catalítica:

La reacción de oxidación catalítica se llevó a cabo en un sistema discontinuo provisto de agitación magnética y reflujo, empleando 50 ml de solución de fenol (1000 ppm) y una masa de catalizador de manera que contenga 0,15 mg de Cu. La solución se calentó a 70 °C, alcanzada esa temperatura se adicionaron 5 ml de  $H_2O_2$  (100 Vol) y se dejó reaccionar durante 120 minutos. A intervalos fijos de tiempo se tomaron muestras del sobrenadante para determinar el contenido de fenol por espectrofotometría a 500 nm mediante el método de la 4-aminoantipirina 5530-D del Standard Method for water assay. La conversión de fenol a diferentes tiempos de reacción se calculó teniendo en cuenta la concentración inicial de fenol. Al finalizar la reacción, en el sobrenadante se determinó Carbono Orgánico Total (COT), según Norma ISO-8245 (1999).

## RESULTADOS

**Tabla 1.** Cuantificación de cobre por EAA.

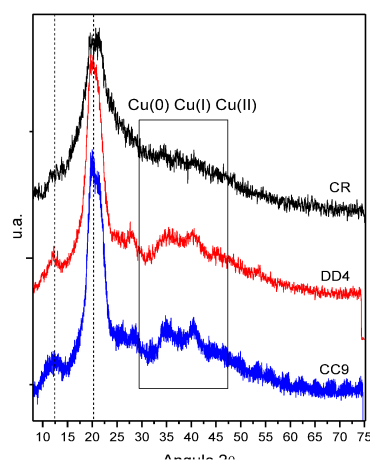
Muestra	T (°C)	Cu catalizador (%)
DD2	25	0,063
DD4	80	0,546
CC9	25	1,001
CC10	80	0,416

En la Tabla 1 se muestra el contenido de cobre en los catalizadores a base de celulosa regenerada de disolución directa y carbamato de celulosa sintetizados con 5 % de Cu inicial, 4 h de tratamiento a dos temperaturas. La mayor cantidad de cobre depositado se alcanzó en el catalizador de CC preparado a 25 °C. Además a la mayor

temperatura tanto en disolución directa como en carbamato de celulosa (DD4 y CC10), las deposiciones de cobre fueron similares.

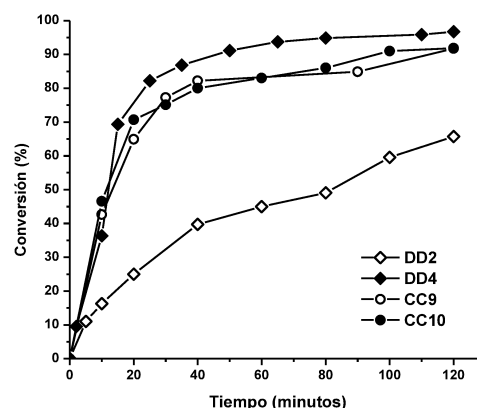
La Figura 1 evidencia la presencia de los picos característicos del soporte de Celulosa Regenerada (CR) en los ángulos  $2\theta$  igual a 21,7 °; 19,8 ° y 11,6 ° (Moharram y Mahmoud, 2007). La adición de Cu al sistema no modifica la estructura cristalina de CR. Por otro lado, pueden detectarse difracciones características asociadas a especies de cobre entre los 30 y 50 °, correspondientes a  $Cu^0$  (PDF3-05), Cu (I) (PDF3-892) y Cu (II) (PDF 2-1041). Este análisis permite sugerir que las mismas estarían ampliamente dispersas sobre el soporte.

La Figura 2 muestra que el catalizador DD2 a 25 °C alcanza a los 120 minutos de reacción una conversión de 65,7 %, mientras que para DD4 a 80 °C la conversión fue de 96,7 %. Por otro lado, la evolución de la conversión de fenol en las muestras de CC, siguieron prácticamente el mismo comportamiento para ambas temperaturas.



**Figura 1.** DRX del soporte y de catalizadores.

La reacción de conversión de fenol se inicia cuando el sistema alcanza los 70 °C, momento en el cual la solución es incolora. Al agregar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y conforme transcurre el tiempo, la oxidación se produce y una serie de productos intermediarios coloreados (hidroquinonas, benzoquinonas, etc.) (Liotta, Gruttadauria, Di Carlo, Perrini y Librand, 2009) comienzan a formarse, hasta que la misma alcanza una coloración marrón. Luego estos productos son escindidos a otros de cadena más corta (ácidos grasos de cadena corta) y también mineralizados, decolorándose hasta alcanzar una coloración que va de amarillo a ámbar dependiendo el grado de mineralización. Como estos productos de cadena más corta, resultan igualmente tóxicos, es necesario evaluar el grado de mineralización (conversión a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) que efectivamente se produjo del fenol. Para evaluar dicho grado se realizan determinaciones del carbono orgánico total (COT). Para el cálculo de la conversión de COT se tiene en cuenta que 1060 ppm de fenol se corresponden con 812 ppm de carbono orgánico total teóricos.



**Figura 2.** Conversión de fenol en función del tiempo de reacción.

**Tabla 2.** Mineralización luego de la reacción catalítica.

Muestra	DD2	DD4	CC9	CC10
Conversión COT (%)	2,2	52,1	29,0	28,9

En la Tabla 2 se muestran los resultados de porcentajes de COT para los catalizadores evaluados en la reacción con fenol. El catalizador DD4 obtenido a 80 °C, tuvo mayor deposición de cobre, porcentaje conversión de fenol y de COT que DD2 obtenido a 25 °C. Para los catalizadores CC9 y CC10 la mayor deposición de cobre fue a 25 °C, siendo las conversiones de fenol elevadas, pero con mineralizaciones poco eficientes.

## CONCLUSIONES

Los catalizadores de Cu soportados sobre esferas de celulosa resultan activos y eficientes para la eliminación de contaminantes emergentes empleando fenol como molécula modelo. Las conversiones resultaron mayores al 90 % a excepción del catalizador preparado con DD a 25 °C. Estos constituyen prometedores resultados de reacción, sin embargo los catalizadores deben ser más ampliamente estudiados o caracterizados para poder determinar los motivos de las diferentes eficiencias catalíticas.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Andal, V. y Buvanewari, G.** (2017). *Effect of reducing agents in the conversion of Cu<sub>2</sub>O nanocolloid to Cu nanocolloid*. Engineering Science and Technology, an International Journal, 20(1), 340-344.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E. y Hart, A.** (2012). *Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater*. Science of the Total Environment, 416, 1–21.
- Liotta, L. F., Gruttadauria, M., Di Carlo, G., Perrini, G. y Librando, V.** (2009) *Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity*. J. Hazardous Mater, 162(2-3), 588-606.
- Moharram, M. A. y Mahmoud, O. M.** (2007). *X-Ray Diffraction Methods in the Study of the Effect of Microwave Heating on the Transformation of Cellulose I into Cellulose II During Mercerization*. Journal of Applied Polymer Science, 105, 2978–2983.
- Navard, P.** (2012). *The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE)*. Research initiatives and results. Austria, Vienna: Springer Vienna.
- Zapico, R. R., Marín, P., Díez, F. V. y Ordóñez, S.** (2017). *Assessment of phenol wet oxidation on CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Competition between heterogeneous and leached-copper homogeneous reaction paths*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(3), 2570–2578.