

## DEGRADACIÓN DE LIGNINA MEDIANTE UN TRATAMIENTO TIPO-FENTON EMPLEANDO Cu(II) COMO CATALIZADOR

*Fernando S. García Einschlag<sup>a</sup>, Andrea M. Berkovic<sup>a,b</sup>; María P. Juliarena<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> *Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. C. 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.*

<sup>b</sup> *Instituto de Física "Arroyo Seco" (IFAS). IFAS-UNICEN. Pinto 399. Tandil (7000), Argentina.*

E-mail: [fgeins@inifta.unlp.edu.ar](mailto:fgeins@inifta.unlp.edu.ar)

### INTRODUCCIÓN

La lignina es un polímero natural muy abundante, de estructura heterogénea y altamente ramificada que, junto con la celulosa y la hemicelulosa, forma parte de las paredes celulares de las plantas superiores. La cantidad de lignina varía según la especie de árbol (entre el 25 y el 30 %). La industria de la pasta de papel genera lignina en cantidades importantes, con lo cual este desecho se presenta como un problema. La lignina y sus productos de degradación no pueden eliminarse en plantas de tratamiento biológico ya que son refractarios al ataque de la mayoría de los microorganismos. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) aparecen como una alternativa viable de tratamiento. Entre los PAOs más utilizados se encuentran las técnicas tipo-Fenton y foto-Fenton que se basan en la descomposición térmica o fotoquímica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de sales de metales de transición como por ejemplo Cu o Fe.

Los sistemas basados en el empleo de cobre como catalizador han sido mucho menos estudiados que los que emplean hierro como catalizador, fundamentalmente por la baja actividad catalítica del Cu(II) y por su alta toxicidad. En el presente trabajo se muestra el empleo de Cu(II) como catalizador de la degradación de lignina, porque para los valores de pH en los que el Fe(III) puede emplearse (pH < 3.5) la lignina precipita o, en el mejor de los casos, disminuye notablemente su solubilidad. Teniendo en cuenta que el empleo de Cu(II) puede ampliar sustancialmente el rango de pH de trabajo y considerando que el límite de Cu(II) permitido para el agua de bebida se encuentra entre 1.0 y 2.0 mg/L de Cu(II) (USEPA, OMS y CAA), se han realizado ensayos de oxidación de lignina a diferentes valores de pH y empleando concentraciones de Cu(II) menores a 0.1 mM.

### OBJETIVO

Estudiar el proceso de degradación de la lignina empleando bajas concentraciones de Cu(II) como catalizador para obtener las condiciones donde el tratamiento sea efectivo.

### METODOLOGÍA

Se estudiaron las cinéticas de degradación de una lignina comercial en presencia de Cu(II) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se evaluó el efecto de condiciones operativas tales como: las concentraciones iniciales de reactivos, la temperatura de trabajo y el pH inicial de las

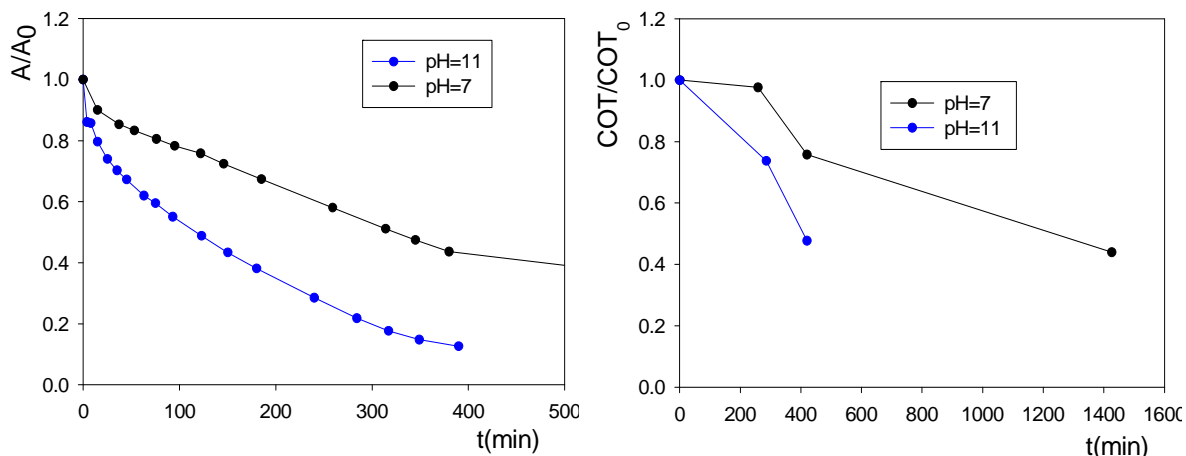
soluciones. Las experiencias se llevaron a cabo a escala de laboratorio en reactores discontinuos tanto en ausencia como en presencia de irradiación UV/vis. El parámetro empleado para monitorear la degradación fue la evolución temporal de la absorbancia de las soluciones a 280 nm, ya que lignina que posee un máximo de absorción en esa zona del espectro. Paralelamente se realizaron medidas de COT (Carbono Orgánico Total) para evaluar el grado de mineralización durante el proceso de degradación. En los sistemas irradiados se empleó una lámpara de mercurio de 125 W HPK, provista de una camisa de pyrex para filtrar la radiación por debajo de 300 nm.

## RESULTADOS

### Experimentos sin irradiación:

La primera serie de experiencias se realizó a 60°C, con concentraciones 0.025 mM de lignina, 50 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y a valores de pH cercanos a 7. Las concentraciones de Cu(II) ensayadas fueron: 0.1 mM, 0.05 mM y 0.01 mM. Se observaron velocidades de degradación muy bajas, especialmente para concentraciones de Cu(II) menores a 0.05 mM.

Posteriormente se realizaron experimentos a mayor temperatura (80°C) y a diferentes valores de pH (entre 7.0 y 11.0). Pudo observarse que el incremento de temperatura permitió una disminución notable de los tiempos de tratamiento, particularmente para los experimentos realizados a pH 11. Asimismo, para los ensayos a 80°C y pH 11 se midieron los perfiles de COT, obteniéndose reducciones cercanas al 50% en 0.5, 2.4 y 6.7 hs, para concentraciones de Cu(II) de 0.1 mM, 0.05 mM y 0.01 mM, respectivamente. La Figura 1 muestra el efecto del pH sobre los perfiles obtenidos empleando 80°C y 0.01 mM de Cu(II).

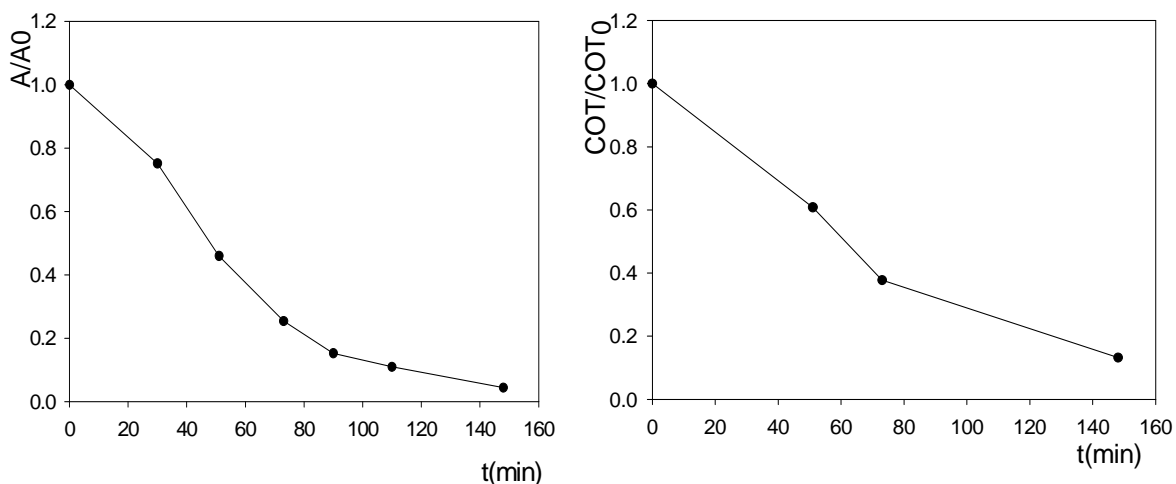


**Figura 1:** Evolución temporal de la absorbancia a 280 nm y del COT en ausencia de irradiación. Condiciones de tratamiento: [lignina] = 0.025 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mM, [Cu(II)] = 0.01 mM a 80°C.

Puede apreciarse que un aumento de pH conlleva a una disminución no sólo de los tiempos de tratamiento de la lignina sino también a un aumento de la velocidad de mineralización. Cabe destacar que, trabajando a temperaturas moderadas y con concentraciones de Cu(II) por debajo de los límites recomendados para agua potable, pueden alcanzarse velocidades de tratamiento apreciables.

### **Experimentos con irradiación:**

Considerando los resultados anteriores se realizaron ensayos a pH 11, en las mismas condiciones de concentración y temperatura, pero irradiando el sistema con radiación policromática de longitudes de onda superiores a 300 nm (Figura 2).



**Figura 2:** Evolución temporal de la absorbancia a 280 nm y del COT en presencia de irradiación. Condiciones: [lignina] = 0.025 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mM, [Cu(II)] = 0.01 mM, pH 11 y 80°C.

Puede apreciarse que bajo irradiación los tiempos de tratamiento son casi 3 veces menores que en oscuridad. Además, al final del tratamiento, el valor de COT en el experimento bajo irradiación disminuyó en un 90% mientras que en oscuridad la disminución observada fue sólo del 50%.

### **CONCLUSIÓN**

Los sistemas basados en el empleo de cobre como catalizador, operados bajo irradiación, a temperaturas moderadas (80°C) y valores de pH superiores a 8.5 permiten una eficiente mineralización de efluentes con contenidos moderados de ligninas (del orden de los 200 ppm) a escalas de tiempo razonables. Estos resultados pueden tener consecuencias importantes en el tratamiento de efluentes provenientes de la industria del papel, ya que para la conservación de la madera se emplean fungicidas que contienen cobre y por lo tanto el catalizador ya estaría presente en las mezclas a tratar.