

Empleo de biomateriales fibrosos de la región para el desarrollo de estructuras catalíticas aplicables al tratamiento de efluentes gaseosos industriales

Viviana G. Milt,⁵ Ezequiel D. Banús⁵ y Eduardo E. Miró⁵

En la región centro norte de la provincia de Santa Fe se generan cantidades considerables de biomateriales de desecho provenientes de diversos sectores agroindustriales, muchos de ellos en forma de materiales fibrosos. Ejemplo de ello son los descartes de la industria textil que usa fibras de algodón. Los desechos de actividades netamente agrícolas constituyen otro ejemplo de descarte de materiales fibrosos, que generalmente son quemados o destinados al relleno de terrenos. A su vez, la industria del papel genera una cantidad importante de residuos de fibras celulósicas, una parte de los cuales se aprovecha para la producción de papeles y cartones. Específicamente, en este trabajo se reportan resultados obtenidos en cuanto al uso de fibras recicladas para la obtención de materiales para aplicaciones ambientales de un modo sustentable. Una gran variedad de tecnologías aplicadas a la mejora del medio ambiente se basa en procesos catalíticos (Milt *et al.*, 2003). La generación de nuevos catalizadores estructurados con diseños especiales para aplicaciones ambientales o productivas es un concepto que ha generado mucho interés en esta última década. Con el empleo de estos sistemas se intenta obtener propiedades beneficiosas, tales como una alta relación superficie/volumen, elevada porosidad y baja pérdida de carga (Leonardi *et al.*, 2017). La utilización de biomateriales de desecho o reutilización de materiales orgánicos constituye una vía eco-compatible para el diseño y desarrollo de catalizadores estructurados. Estos biomateriales pueden utilizarse como plantillas o *templates* para obtener estructuras cerámicas, por ejemplo, en forma de fibras para conformar papeles cerámicos (Tuler *et al.*, 2015), fibras y esferas huecas (Stegmayer *et al.*, en prensa), o como agentes generadores de poros en estructuras monolíticas (Tuler *et al.*, 2016).

5 Facultad de Ingeniería Química, Instituto de Investigaciones de Catálisis y Petroquímica «Ing. José Miguel Parera» (INCAPE) (CONICET-UNL).

Procesos para la producción de estructuras catalíticas

Preparación de papeles cerámicos

Desde el año 2010 se viene trabajando en colaboración con el ITC en el desarrollo de papeles cerámicos catalíticos (Banús *et al.*, 2010). Se ha desarrollado una metodología empleando fibras cerámicas ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o ZrO_2) y fibras celulósicas recicladas, obtenidas por desintegración de papel de calidad de recorte DLK (consistente en cartón corrugado no impreso, cajas, hojas o recortes de papeles kraft con alto contenido de fibra larga). La retención de las fibras cerámicas se logra a través del empleo de polielectrolitos. La ruta de síntesis permite, luego de una etapa de calcinación, la obtención de papeles resistentes a altas temperaturas, los cuales poseen un grado elevado de entrecruzamiento de las fibras (Figura 2.3.1a) y fácilmente adaptables a diferentes conformaciones y geometrías (Figura 2.3.1b). De esta manera, se genera un entramado con macroporos sobre el cual se depositan las fases activas conformando el manto catalítico.

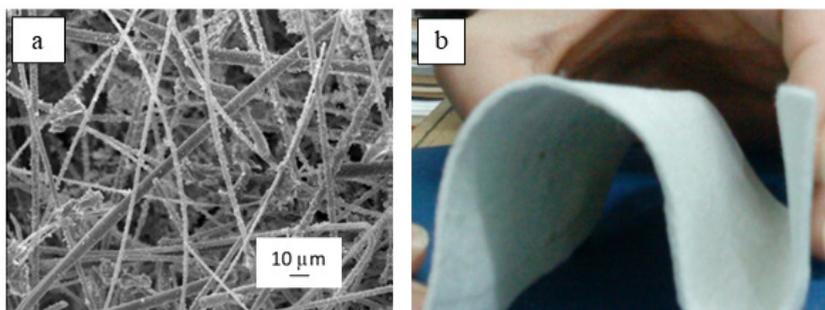


Figura 2.3.1. Micrografía SEM que muestra el arreglo de microfibras cerámicas en la estructura del papel cerámico (a) y fotografía de un papel cerámico (b).

Ensamblado de cartuchos catalíticos

Este tipo de sistema es fácilmente adaptable tanto a fuentes fijas como móviles. Para la construcción de los mismos se combinan los discos de papeles cerámicos con mallas metálicas, las cuales otorgan resistencia mecánica para evitar la destrucción del papel cuando es sometido a altos flujos de gases o vibraciones. La disposición de papeles y mallas se obtiene o bien alternando los mismos o incorporando las mallas metálicas de acero inoxidable durante la generación del papel, de modo que las fibras metálicas se sitúan en el interior de la mata. A su vez, los cartuchos pueden ser utilizados como filtros que retengan par-

tículas, tal es el caso de la aplicación al tratamiento de emisiones de motores diésel, o bien como catalizadores para la combustión de COVs presentes en efluentes industriales, en cuyo caso la mata cerámica (papel) puede no estar presente. En lo que sigue se describen dichas aplicaciones.

Aplicación de los catalizadores estructurados al tratamiento de emisiones gaseosas

Las estructuras se aplican al post-tratamiento de efluentes gaseosos tanto de fuentes fijas (industrias) como móviles (medios de transporte). Si bien las problemáticas tienen aspectos diferenciados, existe un buen número de sustancias tóxicas a eliminar que son comunes a ambas fuentes (compuestos orgánicos volátiles, monóxido de carbono, partículas de hollín, óxidos de nitrógeno).

Remoción de partículas carbonosas

Esta aplicación se ha reportado principalmente para el tratamiento de gases de escape de motores diésel, aunque también el concepto de filtros catalíticos es aplicable a fuentes estacionarias que emiten partículas carbonosas. Se ha concretado el uso en un motor diésel (Tuler *et al.*, 2014). A tal fin se montó un banco de pruebas que consta de un motor Fiat 1.7 Td con cuatro cilindros en línea, 1697 cm³ de cilindrada, un diámetro por carrera de 82,6 x 79,2 mm, árbol de levas a la cabeza, dos válvulas por cilindro, inyección indirecta con turbocompresor, relación de compresión 20,3:1 con potencia máxima de 72 CV a 4500 rpm y torque máximo de 14 kgm a 2 575 rpm (Figura 2.3.2a).

El motor es monitoreado mediante un tablero con instrumentos tipo analógico que registran número de revoluciones del motor (rpm), temperatura y presión de aceite, temperatura del refrigerante, presión del turbocompresor y voltaje de la batería. Además, cuenta con sensores de funcionamiento del electroventilador, alternador, bomba de agua y bujías de precalentamiento. En la Figura 2.3.2b se muestra un esquema del despiece del filtro catalítico desarrollado. A la salida del mismo se monitorea la cantidad de hollín emitida.

Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Existen en la región numerosas industrias relacionadas a la fabricación de pinturas, muebles y envases que operan con importantes volúmenes de solventes,

generando emisiones de COVs (compuestos orgánicos volátiles). Estos compuestos se pueden eliminar mediante procesos de adsorción y/o combustión.

Para la oxidación catalítica de los mismos, los catalizadores a emplear deben satisfacer requerimientos de actividad para eliminar COVs, selectividad a la oxidación a CO_2 (de modo de no generar compuestos secundarios tóxicos) y estabilidad. En general, los efluentes poseen niveles de COVs relativamente bajos (100 a 10 000 ppm), altos caudales a temperaturas ambiente, y usualmente son mezclas de compuestos orgánicos de cadena lineal, aromáticos y oxigenados.

En esta aplicación se utilizaron cartuchos de mallas metálicas apiladas impregnadas con catalizadores de oxidación. Se ha logrado la combustión completa de tolueno, hexano y acetato de etilo a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (Godoy *et al.*, 2019). A su vez, resultó exitosa la aplicación de cartuchos de papeles cerámicos para la eliminación de tolueno por adsorción (Cecchini *et al.*, 2011).

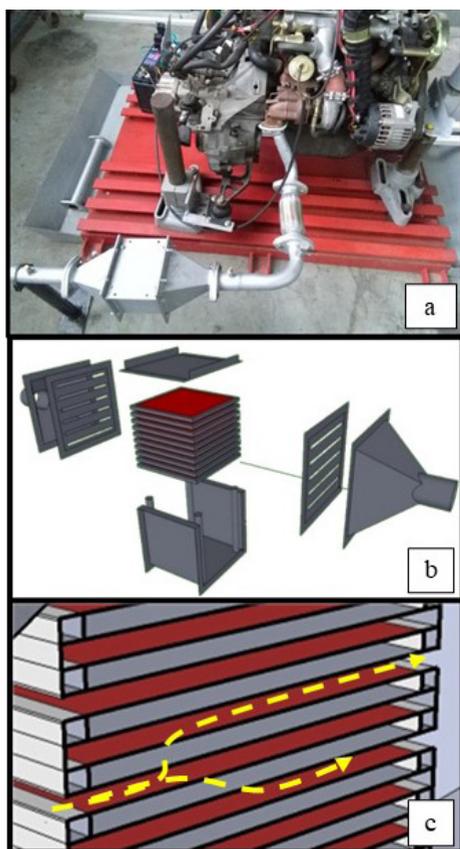


Figura 2.3.2. Prototipo del filtro de partículas para el tratamiento de emisiones diésel. Banco de pruebas montado (a), despiece de la carcasa que aloja los filtros catalíticos (b) y flujo de gases a través del filtro (c).

Conclusiones–recomendaciones

La generación de residuos fibrosos por parte de industrias de la región representa una múltiple oportunidad para la mejora del medio ambiente y obtención de recursos por vías sustentables. Por un lado, se aprovechan desechos cuyo tratamiento actual representa un problema y produce costos. Por el otro, el desarrollo de procesos catalíticos que empleen los residuos para la eliminación de contaminantes de la atmósfera es una oportunidad para una actividad industrial de alta tecnología que no se ha desarrollado en la región. Y a su vez, estos procesos podrán ser utilizados en empresas para purificar sus efluentes gaseosos, por ejemplo, aquellas que emplean solventes y producen emisiones que contienen compuestos orgánicos volátiles tóxicos. A fin de lograr desarrollar esta temática de modo de obtener un impacto positivo sobre el medio socioeconómico de la región, sería recomendable realizar un relevamiento de las empresas que generan desechos con las características mencionadas y aquellas que tienen necesidad de purificación de sus efluentes gaseosos.

Síntesis de nuevos materiales iónicos sobre la base estructural de líquidos iónicos. Correlación entre la estructura de estos materiales, sus propiedades fisicoquímicas y las tareas específicas para los que fueron diseñados

Claudia Adam,⁶ María Fernanda Plano⁶ y María Virginia Bravo⁶

La problemática de la contaminación ambiental requiere un abordaje multidisciplinario. En este sentido nuestro aporte aborda el estudio de solventes alternativos que reemplacen a los solventes orgánicos peligrosos (VOCs). Los solventes verdes deben tener características tales como: no volátiles para reducir la contaminación del aire; no inflamable para garantizar la seguridad durante el proceso; ser estable para favorecer el reciclaje y reutilización potencial; ser sintetizado por un procedimiento sintético respetuoso con el medio ambiente; no tóxico y biodegradable.

Los líquidos iónicos (LIs) cumplen con algunas de las características enumeradas. Son de especial interés para los ingenieros y/o tecnólogos, principalmente por su baja inflamabilidad y volatilidad, y merecen una atención especial por parte de la comunidad científica. Los LIs son sales orgánicas formadas por un catión generalmente orgánico y un anión inorgánico con pun-

⁶ Facultad de Ingeniería Química, Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL), (CONICET–UNL).

tos de fusión menores a 100° C. Son también llamados *solventes de diseño* debido a que sus propiedades pueden ser moduladas y/o mejoradas modificando la estructura catiónica y/o aniónica. La combinación adecuada de catión-anión da lugar a LIS diferentes: solubles/insolubles en agua, con propiedades anfífilas, con características próticas/apróticas o con propiedades ácido de Brønsted potenciadas.

Dentro de este marco de referencia, es importante denotar que, si nuestra intención como químicos es que estos LIS sean útiles en procesos reactivos y/o extractivos aplicables industrialmente, sus propiedades y su comportamiento sobre sistemas reactivos debe ser interpretado profundamente. En este sentido, las autoras y colaboradores han realizado numerosos aportes acerca del diseño de estos LIS y sus propiedades específicas.

Los LIS derivados de aminas primarias, secundarias y terciarias con contraiones nitrato y acetato presentan un protón en su estructura, por lo que le confieren características ácidas que se ponen de manifiesto frente a reactivos capaces de aceptar dicho protón (Adam *et al.*, 2009). De este modo fue posible analizar la capacidad de reacción del precursor del LIS (etilamina) en condiciones seguras y amigables. Además, es posible modular sus comportamientos ácido-base con pequeños agregados de solventes moleculares, los alcoholes potencian sus propiedades ácidas, mientras que en presencia de mínimas cantidades de dimetilsulfoxido estos LIS manifiestan propiedades básicas. Esto permite modular sus propiedades a nuestro beneficio. (Adam *et al.*, 2014).

En base a comportamientos específicos observados en estos LIS, fue posible diseñar estrategias de síntesis enmarcadas dentro de los principios de la «Química Verde». Específicamente se desarrolló la síntesis en una etapa de aminas alílicas y β -aminoésteres a partir de dienos y ésteres vinílicos respectivamente. Estas funcionalidades son importantes ya que están presentes en numerosos compuestos naturales (Adam *et al.*, 2019).

Por otro lado, con el objeto de comprender los mecanismos de solvatación en LIS de base 1-butil-3-metilmidazolío con contraiones bromuro y tetrafluorborato, sus propiedades microscópicas fueron determinadas. Se pudo demostrar la formación de un complejo intersolventes entre las moléculas de LI y agua como solvente. Estas formaciones modifican las propiedades del agua (solvente verde por excelencia) obteniendo mezclas con propiedades ácidas resaltadas cuando el contraión es tetrafluorborato y algo más básicas con el contraión bromuro (Adam *et al.*, 2014).

Las numerosas aplicaciones que los surfactantes presentan en pinturas, lubricantes, en la disolución de herbicidas y/o fármacos, hace que esta industria se encuentre en continuo crecimiento y actualización constante. Por ello resulta necesario el diseño de nuevos surfactantes con características mejoradas que

generen poco o ningún impacto ambiental. Así, una nueva línea de surfactantes iónicos, sobre la base del N–alquil–N–metilimidazolio fueron presentados. Se determinó la mínima concentración necesaria de este nuevo surfactante para observar la agregación en fase acuosa (concentración micelar crítica–CMC). Además, se analizó la influencia del contraión en la formación de la arquitectura micelar. Estas propiedades permitieron utilizar estos sistemas nanoestructurados en la síntesis de nanopartículas de paladio (NPs–Pd) en un ambiente acuoso y más benigno. La adecuada selección del contraión no solo permite regular el tamaño de las NPs sino que a su vez actúa como estabilizante de las mismas, evitando la aglomeración (Adam *et al.*, 2017).

Los resultados anteriores permitieron diseñar LIS anfífilicos con características próticas, del tipo 1–alquilimidazolio con ocho, diez, doce, catorce y dieciséis átomos de carbono en la cadena alquílica. Los contraiones se variaron a metanosulfonato y trifluoracetato, observándose que los LIS combinados con este último anión proveen valores de CMC más bajos que los N, N–dialquilimidazolios y que los surfactantes tradicionales. Resultando más polares debido a la mayor incorporación de más moléculas de agua en su estructura micelar. Todo lo cual, repercute directamente en su aplicación más amigable con el medio ambiente. (Adam *et al.*, 2019).

Como se puede observar, la modificación estructural de los LIS es crucial para resaltar cierta propiedad que permite su empleo en un área específica. Actualmente, debido a la crisis provocada por el calentamiento global, la búsqueda de combustibles alternativos al petróleo ha recibido una considerable atención y, más específicamente, el biodiesel por sus propiedades amigables con el medio ambiente y por obtenerse de fuentes renovables y económicas. Si bien en la producción de biodiesel la catálisis ácida es la preferida, los ácidos inorgánicos utilizados tales como el sulfúrico o clorhídrico presentan ciertas desventajas como extremos cuidados en la manipulación entre otros, por lo que son altamente peligrosos y, además no son amigables con el medio ambiente. En consecuencia, es importante diseñar catalizadores que permitan superar los problemas existentes y en este sentido el grupo pretende aportar el diseño de materiales *inteligentes* sobre la base estructural de LIS. Se desarrolló la síntesis de materiales iónicos llamados task specific ionic liquid (TSILs), es decir LIS diseñados para que desarrollen una acción específica sobre un sistema particular. Se funcionalizó la cadena alquílica presente en el anillo imidazol con el agregado de un grupo funcional sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), con el objeto de potenciar sus propiedades ácido de Brønsted. Se sintetizaron materiales iónicos de base imidazólica tales como: 1–butil–3–metil imidazolio [bmim] y 1–(4–ácido sulfónico)–butil–3–metilimidazolio [bsmim] con contraión bisulfato y cloruro, se caracterizaron y se determinaron sus propiedades. Se ana-

lizó su comportamiento como catalizador ácido de Brønsted en reacciones de esterificación de ácidos carboxílicos de variada complejidad estructural manteniendo fijo el alcohol o sea el etanol. Este alcohol fue seleccionado porque proviene de fuentes renovables, es más seguro, y menos tóxico. En lo posible, con el diseño del LI se pretende desplazar el equilibrio químico de la reacción de esterificación tomada como modelo, transfiriendo el producto de interés a una fase diferente a la de los reactivos iniciales. Los resultados fueron comparados respecto a los obtenidos con [bmim] y, respecto al catalizador inorgánico tradicionalmente empleado, el ácido sulfúrico. Además, se estudió si el cambio del contraíón podría mejorar la transferencia del producto y por ende desplazar el equilibrio químico de la reacción. Otra opción que se manejó es soportar este material sintetizado sobre sílice, por el método de sol-gel. Así, se estaría mejorando la manipulación del material cuando se trabaja en grandes escalas y consecuentemente la mejora en la seguridad del proceso. Los resultados emergentes indican que ambos TSIL: [bmim] y [bsmim] con contraíón bisulfato, presentan rendimientos en la reacción modelo seleccionada del mismo orden que cuando el catalizador es ácido sulfúrico, incluso se observó la separación de fases al finalizar la reacción. La capa más densa corresponde al TSIL, alcohol, agua de reacción y la fase superior corresponde mayoritariamente al éster, producto de la reacción. En ambos casos fue posible reutilizar el catalizador diseñado hasta cuatro ciclos sin pérdida de su comportamiento. Finalmente, esta *nueva clase* de LIS permite mejorar las condiciones enmarcando una reacción de sumo interés en diversos procesos industriales como productos de química fina o biodiesel dentro de los requerimientos de la Química verde.

En este sentido es importante resaltar que todo el conocimiento adquirido dentro de la investigación básica desarrollada por el grupo de trabajo, permite no solo crear conciencia acerca de la importancia en reducir el consumo de solventes orgánicos volátiles (COVs), sino también se pretende hacer visible la idea que es posible reemplazarlos por materiales *hechos a medida* para cada proceso industrial. Así, se podrían aplicar a lo largo de un proceso de interés industrial o en la química fina, o también sería posible solo modificar alguna etapa crítica o contaminante dentro del mismo, además es posible optimizar las etapas finales de obtención del producto, como por ejemplo favorecer la transferencia del producto a una fase diferente específicamente en procesos inherentes a la química fina minimizando así las etapas de purificación del producto.

Para explotar al máximo todas las potencialidades que estos nuevos solventes presentan y extender sus aplicaciones más allá de lo académico, es necesario un cambio de paradigma. Sus propiedades particulares tales como baja inflamabilidad y volatilidad conducen a modificar procesos clásicos y alta-

mente arraigados en nuestra industria. El uso de estos LIS obliga a redefinir el término «solvente» y rediseñar nuevas tecnologías *adaptándolas* a las propiedades específicas que ellos presentan para así lograr su implementación de modo masivo en plantas industriales. Estos *nuevos solventes verdes* causan un gran cambio en el significado y el uso clásico del solvente dejando de lado viejos hábitos (como la evaporación del COVs después de terminado un proceso industrial) e incluso su elevada reciclabilidad minimiza la eliminación de residuos, por lo que este tópico resulta aún, todo un reto.

Desarrollo de materiales poliméricos y tecnologías sustentables basados en el uso de fuentes renovables regionales

*Carlos A. Bussatto*⁷ y *Diana A. Estenoz*⁸

En los últimos años, existe un creciente interés en la búsqueda de nuevos materiales y nuevos procesos que contribuyan al cuidado del medioambiente y al desarrollo sustentable, asegurando su performance y reduciendo costos.

En el campo de los polímeros, las actividades industriales están en permanente expansión. Sin embargo, actualmente enfrentan varios desafíos relacionados con la creciente demanda del mercado, las exigencias de calidad, los costos de las materias primas y las regulaciones medioambientales y de sustentabilidad cada vez más estrictas. Por ello, crece día a día el interés en el desarrollo de estrategias que permitan evaluar el potencial uso de sustancias naturales, reemplazando total o parcialmente los productos sintéticos.

Como ya se detalló anteriormente, la región centro de Argentina, y en especial la provincia de Santa Fe, presenta una gran actividad agroindustrial. Es la mayor productora de aceites vegetales a nivel nacional, forma parte de la cuenca lechera más importante del mundo, y tiene la mayor producción de biodiesel del país. La región alberga además industrias de pulpa de celulosa y papel, y tiene una actividad industrial pujante y en crecimiento en diferentes ramas tales como industria de aglomerados y laminados, de adhesivos, procesadoras de plásticos y de poliuretanos, farmacéuticas, de productos veterinarios y biotecnológicos, entre otras.

Las materias primas, subproductos y residuos de las actividades antedichas pueden utilizarse en segundas o terceras cadenas de valor para el desarrollo de procesos y productos sustentables. En este sentido, la valorización de produc-

7 Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), (CONICET-UNL).

8 Facultad de Ingeniería Química, UNL. Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), (CONICET-UNL).