

Elaboración de películas de almidón con partículas de Cu/TiO₂-ZrO₂ para la reducción de nitroarenos

Development of starch films with Cu/TiO₂-ZrO₂ particles for the reduction of nitroarenes

Cristian Alcocer-Flores¹, Eduardo Guzmán-Castro¹, Luis Eduardo Segoviano-Morales¹, Valeria Estefanía González-Rodríguez¹, Hugo Josué Jiménez-Martínez¹, Marcos David Cevada-Ayala¹, Gustavo Rangel-Porras¹, Adán Ulises Quiroga-Almaguer¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, México.
Correo electrónico: gporras@ugto.mx

Resumen

El presente proyecto consistió en la elaboración de catalizadores de cobre soportados en óxidos mixtos de TiO₂-ZrO₂ e inmovilizados en películas poliméricas de almidón. Dichos materiales fueron usados en la reacción de reducción de nitroarenos presentes en medio acuoso a amino compuestos. Lo anterior con la finalidad de su posible aplicación en la remediación de sistemas acuáticos contaminados. La reducción química de nitrofenol sobre catalizadores de cobre se ha reportado anteriormente por el grupo de trabajo; sin embargo, una de las principales dificultades es que los polvos obtenidos quedan dispersados o suspendidos en la solución del medio, dificultando en ocasiones el seguimiento de la reacción, así como su posterior separación, la cual se realiza por centrifugación. Por lo anterior, se ha planteado la necesidad de inmovilizar dichos polvos en una matriz polimérica, por lo que se probaron las películas de almidón, proveniente de maíz o plátano. Los materiales fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.

Palabras clave: Catálisis Heterogénea, Nitroarenos, Cobre, medio ambiente.

Introducción

Los nitroarenos son compuestos orgánico ampliamente utilizado en diversas industrias, incluyendo la farmacéutica, agrícola y química, debido a sus propiedades como intermedio en la síntesis de pesticidas, fármacos y tintes. Sin embargo, su presencia en el medio ambiente ha suscitado una creciente preocupación debido a su alta toxicidad y persistencia, lo que lo convierte en un contaminante peligroso para los ecosistemas acuáticos y terrestres¹. La exposición prolongada de los nitroarenos puede causar daños severos en la salud humana y en la vida silvestre, incluyendo efectos mutagénicos, carcinogénicos y disruptores endocrinos.

La importancia de remover los nitroarenos de las fuentes contaminadas no puede ser subestimada. Métodos tradicionales de tratamiento de aguas, como la filtración y la sedimentación, a menudo resultan ineficaces para la completa eliminación de este compuesto, lo que ha impulsado la búsqueda de técnicas más eficientes y sostenibles. En este contexto, el uso de catalizadores heterogéneos ha emergido como una solución prometedora debido a su capacidad para promover la degradación y mineralización de estos contaminantes en condiciones suaves y de manera más eficiente². En este sentido, la catálisis heterogénea también ha promovido la reducción de contaminantes a otras especies de menor toxicidad e impacto a los ecosistemas, así como facilitar la remoción de dichos productos por otras técnicas de tratamiento de aguas.

¹ Chaouchi, S., & Hamdaoui, O. (2015). Removal of 4-nitrophenol from water by emulsion liquid membrane. *Desalination and Water Treatment*, 57(12), 5253–5257. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1021104>.

² Hu, L., Wang, P., Liu, G., Zheng, Q., & Zhang, G. (2020). Catalytic degradation of p-nitrophenol by magnetically recoverable Fe₃O₄ as a persulfate activator under microwave irradiation. *Chemosphere*, 240, 124977. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124977>

Entre los catalizadores heterogéneos, los compuestos basados en titanio, zirconio y cobre han demostrado un notable potencial debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas³. El titanio y el zirconio, por su parte, presentan alta estabilidad térmica y resistencia a la corrosión, lo que los hace ideales para aplicaciones en ambientes acuosos. El cobre, conocido por sus excelentes propiedades catalíticas, puede actuar en sinergia con otros metales para mejorar la actividad catalítica y selectividad en la degradación del nitroarenos tales como el 4-nitrofenol (4-NP). La combinación de estos metales en sistemas catalíticos heterogéneos puede ofrecer una ruta efectiva y sostenible para la remoción de contaminantes del medio ambiente.

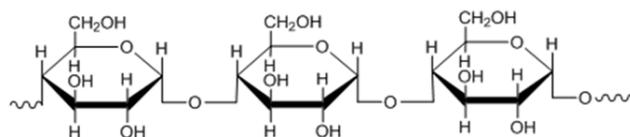
En el desarrollo de los catalizadores heterogéneos se puede incluir una fase que sirva como inmovilizador de los sólidos, de tal forma que resulte más fácil el manejo de los polvos, evitando su dispersión e incrementando su separación del medio de reacción y los productos generados. En este sentido, una de las propuestas ha sido el uso de películas poliméricas para tal finalidad, entre las que se incluyen los biopolímeros debido a que constituyen materiales más amigables con el medio ambiente. Entre dichos biopolímeros podemos mencionar aquellos obtenidos a partir de quitosano, celulosa, o almidón.

En el presente trabajo se realizó el estudio de catalizadores de cobre soportados en óxido de titanio así como en óxidos mixtos de titanio y zirconio como soportes que contribuyan a una mejor reducción química del nitroarenos a productos de menor toxicidad para los sistemas acuáticos. Dichos sólidos inorgánicos serán soportados sobre biopelículas de almidón, para determinar si se conserva la actividad.

Experimentación

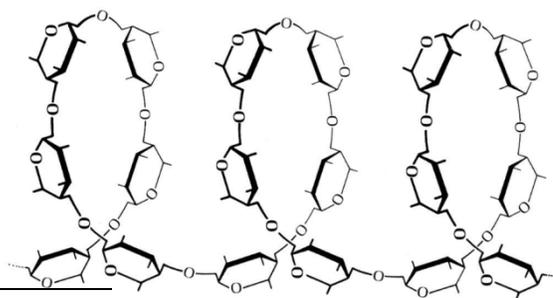
La síntesis de los materiales se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento: en un sistema a reflujo se puso una solución de butóxido de zirconio y/o butóxido de titanio usando como solvente alcohol isopropílico, a una temperatura de 60 °C y en agitación constante. Posteriormente se adiciona a la solución agua gota a gota hasta la formación de un gel. Posteriormente el gel se secó a 70 °C y se separó en dos partes, una de ellas se calcinó a 600 °C y la otra parte a 800 °C. Posteriormente, ambas fracciones fueron impregnados con cobre disolviendo la sal en etanol hasta secado y finalmente tratado térmicamente a 350 °C.

Los sólidos catalíticos obtenidos fueron inmovilizados en una película de almidón. Para llevar a cabo dicho procedimiento se consideró que al calentar el almidón en presencia de agua, las moléculas de almidón se hinchan y se desintegran, formando una suspensión viscosa.



Esquema 1. Parte de la estructura del almidón

Durante la gelatinización, los enlaces de hidrógeno que mantienen la estructura granular del almidón se rompen. Esto permite que las cadenas de las moléculas se dispersen en el agua formando una estructura helicoidal.



³ Reddy, B. M., & Khan, A. (2005). Recent Advances on TiO₂-ZrO₂Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 47(2), 257-296. <https://doi.org/10.1081/cr-200057488>.

Esquema 2. Estructura helicoidal del almidón

Ahora, al adicionarse glicerina a una solución que contiene almidón, ésta forma puentes de hidrógeno con las cadenas de almidón, provocando que la interacción disminuya la rigidez del almidón y mejora su flexibilidad. A medida que la mezcla se enfría, las moléculas de almidón y glicerina forman una matriz uniforme.

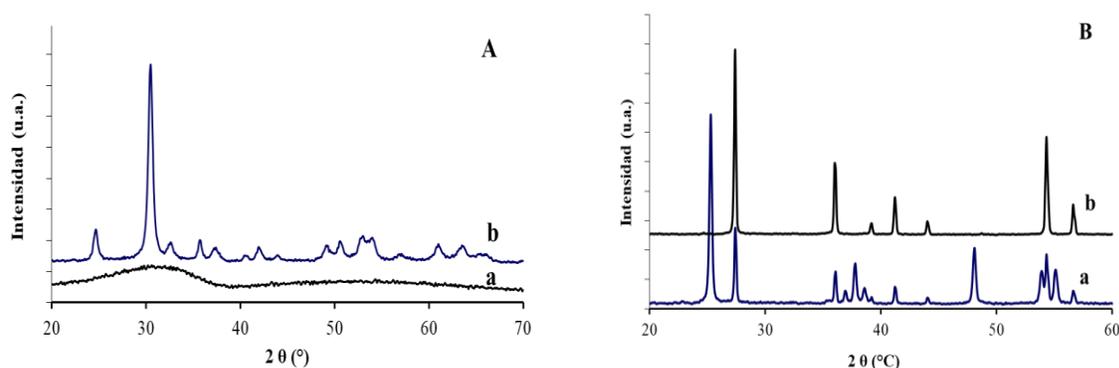
La elaboración de las biopelículas de almidón se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento: se disolvió almidón a una temperatura de 80 °C manteniendo una agitación constante, posteriormente se adicionó glicerina y las partículas del catalizador de cobre impregnado en el óxido mixto o de titanio y zirconio; finalmente se coloca la suspensión en un recipiente de teflón y se deja secar a 50 °C.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja, Difracción de Rayos-X en polvos, Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Termogravimétrico. Finalmente, se usó cada uno de los materiales como catalizadores de la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Resultados y Discusión

En el presente trabajo se sintetizaron materiales de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ así como TiO_2 con la finalidad de determinar la actividad y diferencias en el desempeño de los catalizadores heterogéneos cuando se usa un soporte a base de óxido inorgánico solo y combinado en forma de óxido mixto. Cabe destacar que un óxido mixto no es la mezcla mecánica de dos óxidos inorgánicos, sino que son dos óxidos que comparten la misma estructura cristalina incluyendo la celda unitaria.

En este sentido, los sólidos inorgánicos impregnados con cobre fueron caracterizados por difracción de rayos-X. En la Figura 1-A se puede observar el patrón de difracción de los materiales de $\text{Cu/TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-6}$, $\text{Cu/TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-8}$, en el cual se observa que el primero de ellos no presenta líneas de difracción, lo que corresponde a un material con una estructura amorfa, mientras que el segundo presenta líneas de difracción bien definidas y localizadas a valores 2θ de 30.5, 24.8, 32.6, 35.7, y 37.5 °, las cuales corresponden al patrón de difracción de la estructura cristalina del titanato de zirconio⁴. En el caso de la titanio, se observa que el catalizador cuyo soporte se calcinó a 600 °C muestra señales a 25.3, 37.8 y 38.6, las cuales corresponden a la fase anatasa, así como de aquellas correspondientes a la fase rutilo las cuales están localizadas a 27.4 y 36.4° de 2θ (Figura 1-B). Por otra parte, el TiO_2 calcinado a 800 °C muestra la presencia solamente de la fase rutilo. En todos los casos, no es posible poder visualizar la presencia de picos asociados a una especie de cobre en particular, lo cual se debe a que dicho metal se encuentra a concentraciones por debajo del 2.0 % en masa así como disperso en la superficie del material usado como soporte.



⁴ Le Mai Oanh, Danh Bich Do, Nguyen Manh Hung, Dao Viet Thang, Doan Thuy Phuong, Dang Thu Ha, & Nguyen Van Minh. (2016). Formation of Crystal Structure of Zirconium Titanate ZrTiO_4 Powders Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Electronic Materials*, 45(5), 2553-2558. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4412-x>.

Figura 1. Difracción de Rayos-X de: A) los materiales de TiO_2-ZrO_2 tratados a: a) 600 °C; b) 800 °C; y B) materiales de TiO_2 tratados a: a) 600 °C y b) 800°C.

La Figura 2 muestra una fotografía de los materiales obtenidos, tanto los catalizadores a base de cobre así como las películas de almidón conteniendo dichos sólidos. En las fotografías ópticas se puede observar en el caso de las películas de almidón, principalmente aquellas obtenidas a partir de almidón de plátano, la presencia de pequeños granos con una apariencia brillante, la cual puede deberse a las partículas de Cu/TiO_2 dispersadas. En el caso de las películas de almidón de maíz, no es posible visualizar dicha apariencia, lo cual se debe al color predominante del biopolímero. Adicionalmente los materiales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la Figura 3 se observan las imágenes de los polvos del catalizador de Cu/TiO_2-8 en donde se aprecia un material constituido de partículas en forma de prismas irregulares compactos, que es una característica común en óxidos metálicos obtenidos mediante el proceso sol-gel. Todos los materiales presentaron características similares. En el caso de las membranas de almidón, la Figura 4 muestra una imagen obtenida por SEM de la membrana de almidón de catalizador sin la presencia de partículas de catalizador así como una imagen de las películas pero con la presencia del catalizador de Cu/TiO_2-8 , en la cual se puede observar que las que contienen el sólido inorgánico se aprecia las partículas en forma de prisma inmobilizadas en el material. El análisis por dispersión de energía de rayos-X (EDS) de dichas partículas arrojó una porcentaje en masa de Cobre en las partículas inorgánicas de aproximadamente 0.27 %, mientras que la zona libre de dichas partículas no fue posible la detección, lo que refleja que el cobre permaneció impregnado en el soporte de TiO_2-ZrO_2 después del proceso de incorporación en las películas de almidón.

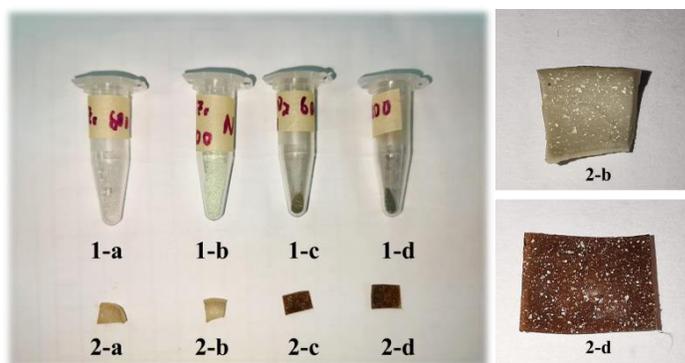


Figura 2. Muestras de los sólidos elaborados: a) Cu/TiO_2-ZrO_2-6 ; b) Cu/TiO_2-ZrO_2-8 ; c) Cu/TiO_2-6 ; d) Cu/TiO_2-8 ; el número 1 corresponde a los catalizadores en polvo y el número dos a los catalizadores inmobilizados en películas de almidón.

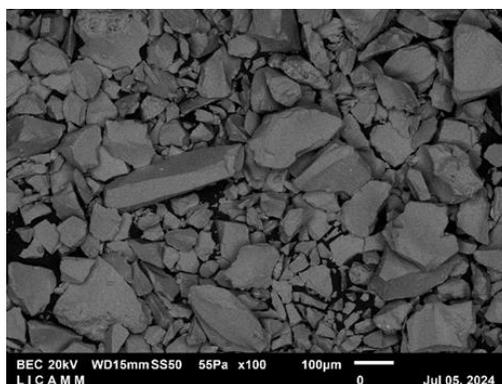


Figura 3. Microscopía Electrónica de Barrido de la muestras de Cu/TiO_2-8

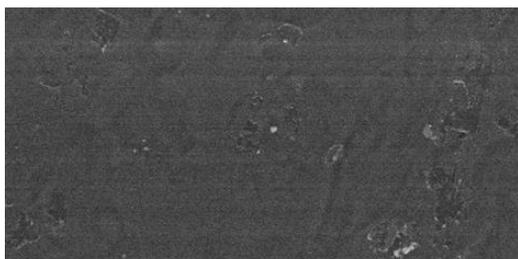


Figura 4. Microscopía Electrónica de Barrido de las membranas de almidón de plátano: a la izquierda aquellas sin partículas de catalizador; a la derecha aquellas con partículas de $\text{Cu/TiO}_2\text{-8}$ inmovilizadas en su superficie.

Además, los catalizadores a base de cobre así como aquellos inmovilizados en las películas de almidón fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa. En la Figura 5 se observan los espectros de los materiales de $\text{Cu/TiO}_2\text{-6}$, y $\text{Cu/TiO}_2\text{-8}$, en los cuales no se puede apreciar alguna señal significativa de algún grupo funcional en la zona del infrarrojo analizado, indicando la no presencia de moléculas orgánicas, así como una superficie con baja cantidad de grupos hidroxilos en la superficie. Lo anterior debido a la técnica de infrarrojo utilizada así como al tratamiento térmico realizado en los catalizadores.

Por otra parte, la Figura 5 también muestra los espectros de las películas de almidón con los catalizadores a base de cobre, en los cuales se observa una banda ancha localizada a un número de onda de 3291 cm^{-1} , así como una localizada a 1643 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones de los grupos OH de la molécula de almidón, así como señales a 2923 , 2887 , 1400 y 1327 cm^{-1} los cuales representan las vibraciones C-H, además de bandas localizadas entre 1000 y 1151 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-O-C de las moléculas orgánicas. Los espectros de cada una de las muestras de las películas de almidón presentaron el mismo espectro; sin poder observar las diferencias entre aquellas que contienen los catalizadores inmovilizados y las que se encuentran libres de dicha fase inorgánica; lo anterior debido a que predomina la parte orgánica en los materiales además de que las vibraciones de las estructuras inorgánicas se podrían observar a valores entre 400 y 1000 cm^{-1} y mediante otra técnica de espectroscopia infrarroja.

Aunque está técnica muestra información importante sobre aspectos estructurales de los materiales, no es posible determinar la interacción presente entre las partículas del sólido inorgánico y las cadenas orgánicas del almidón.

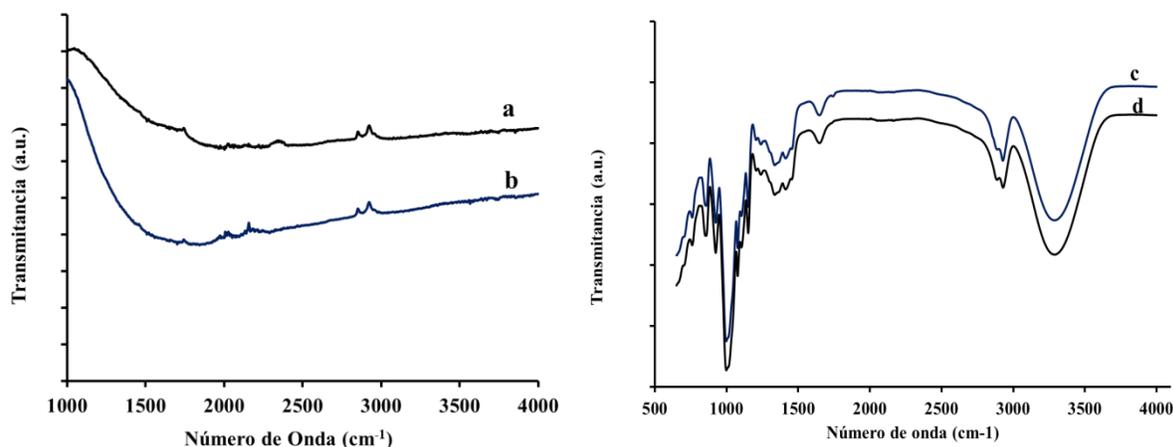


Figura 5. Espectros de Infrarrojo de: a) $\text{Cu/TiO}_2\text{-6}$, b) $\text{Cu/TiO}_2\text{-8}$, c) $\text{Cu/TiO}_2\text{-8}$ sobre una película de almidón, d) película de almidón.

En trabajos previos se mostraron los análisis termogravimétricos (TG) de los soportes obtenidos por sol-gel antes de la calcinación, a partir de los cuales se determinaron las temperaturas del tratamiento térmico de los soportes en 600 y $800\text{ }^\circ\text{C}$, en el presente trabajo se realizó el estudio mediante TG de los sólidos catalíticos conteniendo cobre. La Figura 6 presenta los análisis termogravimétricos de las muestras de $\text{Cu/TiO}_2\text{-8}$ y de $\text{Cu/TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-8}$, en dónde se puede apreciar que aquellos catalizadores soportados en el óxido mixto presentan una pérdida de masa constante que

comienza a temperatura ambiente y se extiende hasta los 400 °C, lo que se debe a la posible hidratación del catalizador y la transformación de especies como hidróxidos y óxidos metálicos. Por otra parte, el catalizador usando como soporte la titanía, los cambios en el porcentaje de masa fue casi despreciable, atribuyéndose ligeras variaciones a la eliminación de posibles especies orgánicas adsorbidas en la superficie del cobre.

Finalmente, se probaron los catalizadores elaborados para la reacción de reducción del 4-nitrofenol en agua, usando como agente reductor borohidruro de sodio. La Figura 7 presenta las curvas de la transformación del 4-NP en los catalizadores de Cu/TiO₂-ZrO₂-6 y Cu/TiO₂-ZrO₂-8, en los cuales se puede observar que la conversión máxima se alcanzó a un tiempo de reacción de 35 y 40 minutos respectivamente; aunque la transformación al aminofenol no pue por completo. Para el caso de las muestras de Cu/TiO₂-6 y Cu/TiO₂-8 (Figura 7) se observa que la conversión máxima se logra entre 30 y 35 minutos de reacción; por lo que se puede apreciar que en los catalizadores de cobre soportados en titanía se reduce el tiempo de reacción.

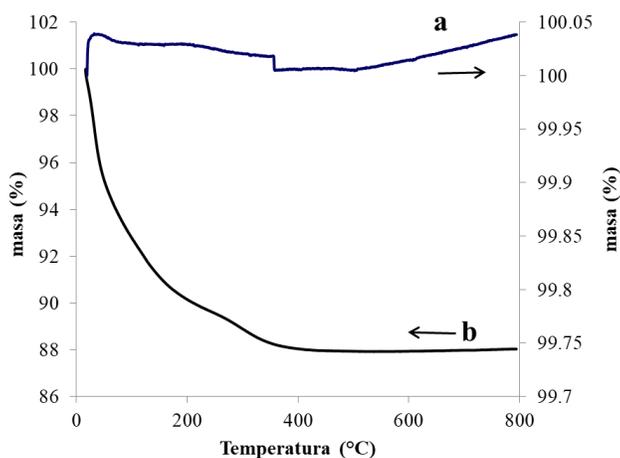


Figura 6: Análisis termogravimétricos de las muestras de: a) Cu/TiO₂-8 y b) Cu/TiO₂-ZrO₂-8.

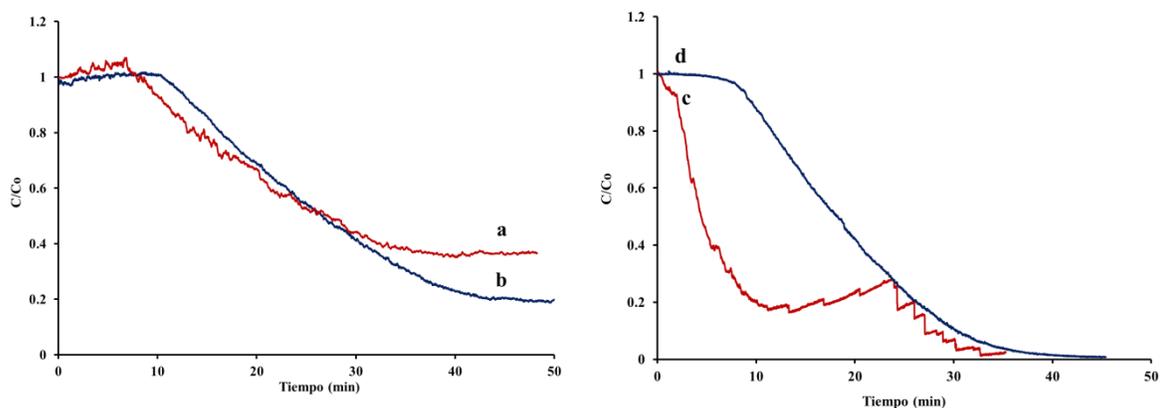


Figura 7: Reducción química de 4-NP en los catalizadores inmovilizados en las películas de almidón: a) Cu/TiO₂-ZrO₂-6, b) Cu/TiO₂-ZrO₂-8, c) Cu/TiO₂-6, d) Cu/TiO₂-8

Conclusiones

La actividad catalítica de las partículas de cobre depende en gran parte del material usado como soporte. En este sentido, tanto la composición química como las características estructurales del soporte tendrán influencia en el desarrollo de la reacción catalizada heterogéneamente. En el caso particular de la reacción de reducción química del 4-nitrofenol, se observó que el óxido de titanía puro muestra mejores propiedades como soporte de catalizador en comparación con el uso de óxidos mixtos de titanía y zirconia. Adicionalmente, cuando el soporte es tratado térmicamente a 600 °C, se reduce ligeramente el tiempo de reacción, aunque aparentemente se presentan algunos problemas de difusión, lo que puede deberse a la porosidad del material. El sólido catalítico muestra una buena actividad al ser soportado sobre las membranas de almidón, debido a que las partículas del mismo quedaron depositadas sobre la superficie de una cara de las películas, y no dentro de la matriz de las mismas, lo que favoreció el contacto de los reactivos con el catalizador.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (DAIP) de la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado para la realización del presente proyecto, así como al Laboratorio de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales (LICAMM) de la Universidad de Guanajuato.

Referencias

- Hu, L., Wang, P., Liu, G., Zheng, Q., & Zhang, G. (2020). Catalytic degradation of p-nitrophenol by magnetically recoverable Fe₃O₄ as a persulfate activator under microwave irradiation. *Chemosphere*, 240, 124977. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124977>.
- Kim, M.-S., Chung, S.-H., Yoo, C.-J., Lee, M. S., Cho, I.-H., Lee, D.-W., & Lee, K.-Y. (2013). Catalytic reduction of nitrate in water over Pd-Cu/TiO₂ catalyst: Effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 354-361. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.033>.
- Kikugawa, M., Yamazaki, K., & Shinjoh, H. (2017). Characterization and catalytic activity of CuO/TiO₂-ZrO₂ for low temperature CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 547, 199-204. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.005>.
- Polliotto, V., Livraghi, S., Krukowska, A., Dozzi, M. V., Zaleska-Medynska, A., Selli, E., & Giamello, E. (2018). Copper-Modified TiO₂ and ZrTiO₄: Cu Oxidation State Evolution during Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(33), 27745-27756. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05528>.
- Le Mai Oanh, Danh Bich Do, Nguyen Manh Hung, Dao Viet Thang, Doan Thuy Phuong, Dang Thu Ha, & Nguyen Van Minh. (2016). Formation of Crystal Structure of Zirconium Titanate ZrTiO₄ Powders Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Electronic Materials*, 45(5), 2553-2558. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4412-x>.
- Reddy, B. M., & Khan, A. (2005). Recent Advances on TiO₂-ZrO₂Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 47(2), 257-296. <https://doi.org/10.1081/cr-200057488>.
- Chaouchi, S., & Hamdaoui, O. (2015). Removal of 4-nitrophenol from water by emulsion liquid membrane. *Desalination and Water Treatment*, 57(12), 5253-5257. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1021104>.
- Chirag Batukbhai Godiya, Kumar, S., & Bum Jun Park. (2023). Superior catalytic reduction of methylene blue and 4-nitrophenol by copper nanoparticles-templated chitosan nanocatalyst. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 5, 100267-100267. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100267>.