

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

Fecha de Recepción: 8 de abril de 2020 • Fecha de Aceptación: 13 de Octubre de 2020

Exequiel N. Nudel*¹, Graciela V. Olmos¹, Alejandra Devard², F. Albana Marchesini², María C. Taleb¹

¹ Instituto de Tecnología Celulósica - Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654, 3000, Santa Fe Capital, Santa Fe, Argentina.

² Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe Capital, Santa Fe, Argentina.

**Autor a quien la correspondencia debe ser dirigida
Correo Electrónico: exequielnudel@gmail.com*

RESUMEN

Los contaminantes emergentes se encuentran frecuentemente en los efluentes acuosos de industrias químicas, farmacéuticas y petroquímicas, siendo los procesos de oxidación avanzada (POA), tales como oxidación catalítica húmeda con H₂O₂ (CWPO), una buena opción para eliminarlos. En este trabajo se plantea el uso de catalizadores preparados a partir de celulosa estructurada en esferas como soporte de nanopartículas de cobre. Un método ecológico se emplea para sintetizar in situ el cobre en presencia de ácido ascórbico como agente reductor del precursor de cobre. La forma esférica permite su fácil recuperación, además de tratarse de una matriz orgánica, económica,

renovable y biodegradable, para eliminar fenol, el cual se emplea típicamente como molécula sonda de contaminantes emergentes. Los resultados mostraron que la actividad de los catalizadores no está directamente vinculada con la concentración de cobre depositado en las esferas. Si bien deberá mejorarse la eficiencia de los catalizadores respecto a la conversión de carbono orgánico total, las conversiones de fenol logradas a los 120 minutos de reacción, en general fueron superiores al 90 %.

Palabras Claves: celulosa regenerada, cobre, fenol, contaminantes emergentes.

ABSTRACT

Emerging contaminants are frequently found in aqueous effluents of chemical, pharmaceutical and petrochemical industries, being advanced oxidation processes such as H_2O_2 wet catalytic oxidation a good option to eliminate them. The present work proposes the use of different catalysts prepared from structured cellulose in beads as a support for copper nanoparticles synthesized in situ by an ecological method, in which ascorbic acid is used as a reducing agent of the copper precursor. The beads shape allows its easy recovery, being an organic, economic, renewable and biodegradable matrix

to eliminate phenol used as a probe molecule of emerging contaminants. Results show that the catalysts activity is not directly related to the copper concentration deposited in the beads. While the efficiency of catalysts regarding total organic carbon conversion must be improved, phenol conversions achieved at 120 minutes of reaction, were in general greater than 90 %.

Keywords: regenerated cellulose, copper, phenol, emerging contaminants.

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos que se encuentran en muy bajas concentraciones en el agua, y que actualmente, empleando técnicas de pre-concentración y metodologías analíticas sensibles, se los han logrado detectar y asociar al desarrollo de diversos efectos adversos en la ecología y/o en los organismos (Stuart et al, 2012).

Para la eliminación de CE en efluentes acuosos, resultan ser útiles los Procesos de Oxidación Avanzados (POA), estos engloban un conjunto de tratamientos que degradan compuestos orgánicos como el fenol. Se caracterizan por generar radicales oxidantes altamente reactivos, capaces de degradar compuestos orgánicos a H_2O , CO_2 y sales minerales (Deng et al, 2015). Dentro de los POA se incluyen fotocatalisis, tratamiento con UV/ H_2O_2 , ozonización, oxidación húmeda con aire (WAO) y oxidación catalítica húmeda con aire (CWAO) o con peróxido (CWPO), siendo este último de interés en este trabajo. La presencia de materiales catalíticos, induce a mejoras sustanciales en las variables del proceso, como temperatura, presión y tiempo de residencia (Zapico et al, 2017). Como alternativa a la generación de radicales hidroxilo ($HO\cdot$) se ha propuesto aprovechar las propiedades redox de las especies de cobre, principalmente el par Cu^{2+}/Cu^+ (Xu et al, 2018; Moreno-Castilla et al, 2019).

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 (Chiron et al, 2000). Existen numerosos trabajos que emplean catalizadores conteniendo cobre, entre ellos, recientemente Pan et al, 2020 utilizaron un catalizador con cobre Cu/Uio-66 a base de Circonio ligado a una red metal-orgánica (MOF), que resulta ser eficaz para la CWPO del 4-clorofenol. Por otra parte, Lozano et al, 2020 prepararon un catalizador basado en el MOF Uio-66 por síntesis asistida por microondas con especies de cobre altamente dispersas (Cu/Uio-66) y obtuvieron un buen desempeño en la oxidación con peróxido (CWPO).

En esta línea, la síntesis de nanopartículas metálicas 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 productos de celulosa regenerada, en forma de fibras, películas, membranas, esponjas o esferas (Navard, 2012, Weibl et al., 2018).

Industrialmente los métodos de disolución de celulosa más utilizados son el proceso de viscosa y el de N-óxido N-metilmorfolina (NMMO). El proceso de viscosa aún domina los métodos industriales de disolución de celulosa, con una producción anual mundial proyectada para el 2020 de alrededor de 6 millones de toneladas. Para la preparación de la misma se utilizan pulpas para disolver de diferentes grados, siendo la calidad de la pulpa y su reactividad factores muy importantes (Östberg y Germgard, 2012; Heinze et al, 2018-a). Sin embargo el proceso de viscosa genera como residuo derivados del azufre que son altamente contaminantes.

Investigaciones actuales se centran en realizar disoluciones directas de celulosa, amigables con el medio ambiente en líquidos iónicos y en NaOH. El método de disolución en líquidos iónicos tiene el potencial de disolver grandes cantidades de celulosa para la producción de fibras, compuestos de celulosa, aerogeles porosos, esferas, películas bioactivas y micropartículas funcionalizadas, pero es costoso y todavía se encuentra en estudio (Tan y Lee, 2012). En cambio una vía interesante es la que utiliza soluciones acuosas de NaOH, con y sin aditivos (urea, tiourea, óxido de zinc), que tienen las ventajas de ser muy simple, barata y sin problemas de polución medioambiental.

La formación de productos regenerados a partir de celulosa disuelta ha cobrado interés ya que son fáciles de obtener, son biocompatibles, biodegradables, estables química y térmicamente (Wang et al, 2016; Heinze et al, 2018-b).

El objetivo de la presente investigación es desarrollar una ruta de síntesis conveniente de preparación de un catalizador, que conduzca a un balance general positivo en el que participen costos, tiempo, calidad del producto, rendimiento catalítico y efectos sobre el ambiente. Para ello, se presenta un método de deposición in situ de nanopartículas de Cu sobre un soporte inerte estructurado de celulosa regenerada para la eliminación de contaminantes en agua, empleando fenol como molécula prueba.

MATERIALES Y MÉTODOS

Todos los reactivos químicos fueron de grado analítico y se usó agua desionizada. Se trabajó con una pulpa para disolver de eucalipto (95,3 % de α -celulosa) marca Solucell® proporcionada por la empresa Bahia Specialty Cellulose S.A. (Camacari, Brasil).

Preparación de disolución directa de celulosa en NaOH/urea

Para obtener la disolución de celulosa se mezcló la pulpa, en un vaso de reacción, con una solución de NaOH 7 % m/m y urea 12 % m/m y se colocó en un baño termostático a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, con agitación constante durante 30 minutos. Luego, para separar la celulosa no disuelta se centrifugó a 12000 rpm durante 15 minutos y la solución de celulosa se almacenó a baja temperatura (Olmos, 2016).

Preparación y caracterización del soporte

Como soporte del catalizador se usó celulosa regenerada (CR) en forma de esferas. El procedimiento de formación 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 H_2SO_4 5 % m/v y Na_2SO_4 5 % m/v. Luego se lavaron hasta neutralidad y se almacenaron en heladera (Olmos et al., 2014).

El soporte de celulosa se caracterizó mediante análisis de imágenes de partículas húmedas por microscopía óptica (Olympus, BX51) provisto de cámara digital (Olympus E-330). La distribución de tamaño se determinó estadísticamente a partir de la medición de sus diámetros. Se calculó valor promedio, desviación estándar, coeficiente de variación y el diámetro se expresó teniendo en cuenta el valor estadístico según la distribución t al 95 % de nivel de confianza. La porosidad total se determinó por la relación entre el volumen de agua contenida en las esferas y el volumen total. Se cuantificó la masa de esferas húmedas (m_h), luego se secaron en estufa a 105 °C y se determinó la masa seca (m_s) (Olmos et al, 2014). La porosidad se calculó con la Ecuación 1.

$$\% P = \frac{(m_h - m_s)}{(\delta_{H_2O})} / \frac{(m_h - m_s)}{(\delta_{H_2O})} + \frac{m_s}{\delta_{cel}} \quad \text{Ec.(1)}$$

Siendo: δ_{H_2O} : densidad del agua (0,998 g/cm³)
 δ_{cel} : densidad de la celulosa (1,519 g/cm³)

Preparación y caracterización del catalizador

Las partículas de cobre se sintetizaron en las esferas de celulosa con una solución acuosa del precursor de acetato de cobre $[Cu(CH_3COO)_2]$ al 1 y 5 % m/m de Cu en relación al soporte. El pH de esta solución se ajustó a $7,0 \pm 0,1$ (Liu et al, 2012) por agregado de un pequeño volumen de solución de HCl o NaOH 0,1 M. En un reactor conteniendo la solución de cobre y el soporte, se agregó con bomba jeringa una solución de L-ácido ascórbico 0,037 M como agente reductor. La mezcla se mantuvo a reflujo a 25 y 80 °C con agitación magnética durante 4 y 8 h. Finalmente, el catalizador se filtró y se lavó con agua desionizada.

La cantidad de Cu en el catalizador se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) y la observación de las distintas especies cristalinas se realizó mediante Difracción de rayos X (DRX, Shimadzu XD-D1).

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 adicionó el catalizador seguido de 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-ami-

noantipirina, según la Norma 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 el Carbono Orgánico Total (COT), según Norma ISO-8245 (1999).

RESULTADOS

Caracterización del soporte

El soporte formado por goteo de la solución de celulosa, presentaron un diámetro promedio de $2,73 \pm 0,03$ mm y una porosidad total de 93,8 %. El coeficiente de variación resultó menor al 10 %, lo que indica que los diámetros de las esferas de celulosa mostraron una distribución homogénea.

Preparación del catalizador

La Tabla 1 muestra las diferentes condiciones de preparación de los catalizadores, carga de Cu inicial, temperatura y tiempo de tratamiento. A 25 °C y 4 h, y con dos cargas diferentes de fase activa, 1% y 5% de Cu (C1-25-4 y C5-25-4), se puede apreciar que la cantidad de Cu depositado en el catalizador fue prácticamente la misma. En cambio, al mantener 4 horas de reacción y aumentar la temperatura a 80 °C, para una carga inicial de 1 % Cu (C1-25-4 y C1-80-4) se observa que retiene 38 % menos. Para el catalizador preparado con 5 % de Cu inicial (C5-25-4 y C5-80-4), la cantidad de Cu aumenta 88 % cuando la síntesis se realiza a la temperatura más alta. Por otro lado, al comparar entre 1 % y 5 % a 80°C (C1-80-4 y C5-80-4) se produce un aumento del 92,4 % de cobre en el catalizador. Con la mayor carga de Cu y al aumentar el tiempo de reacción a 8 horas (C5-80-4 y C5-80-8), la retención del Cu en el catalizador es más baja.

Tabla 1. Condiciones de preparación y cuantificación de Cu antes de la evaluación catalítica en catalizadores.

Catalizador	Cu inicial (%)	T (°C)	Tiempo (h)	Cu catalizador* (%)
C1-25-4	1	25	4	0,068
C5-25-4	5			0,063
C1-80-4	1	80	4	0,042
C5-80-4	5			0,546
C5-80-8	5		8	0,114
C5-80-4 [#]			4	0,027

*Cu cuantificado por EAA

[#]Sin agente reductor L-Ácido Ascórbico

En las mismas condiciones de síntesis en el catalizador C5-80-4 se analizó la capacidad reductora de la celulosa. Para ello se sintetizaron las nanopartículas de Cu en ausencia del ácido ascórbico como agente reductor. En la Tabla 1, la muestra C5-80-4[#] evidencia una muy baja retención de Cu comparado con el catalizador en presencia del reductor externo.

Caracterización del catalizador

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de rayos X de la celulosa regenerada (CR) y de los catalizadores. El difractograma del soporte de CR muestra la presencia de los picos caracte-

rísticos de Celulosa II en los ángulos 2θ igual a 21° y $12,5^\circ$ (Moharram y Mahmoud, 2007), que confirma el tipo de estructura cristalina. En el caso de los catalizadores, se observan difracciones debidas a especies de Cu en los ángulos 2θ mayores a 25° , correspondientes a Cu^0 en $43,3^\circ$ (Cu , ●, PDF 4-836), Cu(I) en $29,0^\circ$ y $36,4^\circ$ (Cu_2O , ■, PDF 5-667) y Cu(II) en $53,3^\circ$ (CuO , ▲, PDF 80-1917). Este análisis permite sugerir que las nanopartículas estarían dispersas en el soporte y que las mismas no modifican la estructura cristalina de la celulosa (Muthulakshmi et al., 2019).

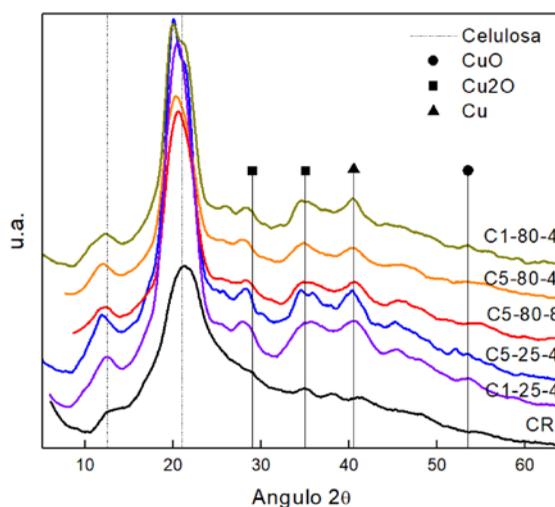


Figura 1. DRX del soporte de celulosa regenerada (CR) y de los catalizadores.

Evaluación catalítica

Para determinar las condiciones operativas en la evaluación catalítica, se consideran resultados de estudios previos con catalizadores de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Devard A. et al. 2019), donde analizaron el efecto de la temperatura tanto en la conversión de fenol como en la mineralización alcanzada. En estas experiencias, observaron que a 25°C y 40°C , las conversiones de fenol y de COT fueron bajas y la solución final resultó muy coloreada. Mientras que, al aumentar a 70°C lograron mejorar la conversión de fenol y la mineralización y la solución final fue incolora.

Para la evaluación catalítica en los catalizadores, primero se analizó el blanco de reactivos es decir, la solución de fenol con H_2O_2 a 70°C durante 120 minutos. Al final de la reacción la conversión de fenol fue despreciable. Por otra parte, se evaluó la reacción de fenol en el soporte de celulosa regenerada en iguales condiciones de temperatura, tiempo y concentración de H_2O_2 . Al finalizar la reacción se observó que las esferas no producen conversión de fenol.

La evaluación catalítica se realiza sobre aquellos catalizadores preparados con 5 % de Cu inicial, manteniendo fija la relación entre la carga de Cu en el catalizador y la concentración inicial de fenol durante la reacción. La Figura 2 muestra los resultados de la conversión de fenol en función del tiempo de reacción para los catalizadores C5-25-4, C5-80-4 y C5-80-8. En la misma, se observan dos comportamientos bien diferenciados en la conversión de fenol. A los 120 minutos de reacción, la muestra C5-25-4 alcanza una conversión de 66 % mientras que para el catalizador C5-80-4 convierte el 97 %. En el caso del catalizador C5-80-8 presenta una eficiencia intermedia para convertir el fenol.

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 H₂O₂ y conforme transcurre el tiempo, la oxidación se produce y una serie de productos intermediarios coloreados; como hidroquinonas, benzoquinonas, entre otros (Liotta et al, 2009); comienzan a formarse hasta que la misma alcanza una coloración marrón. Luego estos productos son escindidos a ácidos grasos de cadenas cortas y también mineralizados, con lo cual la solución adquiere bajo pH decolorándose hasta alcanzar una variación de color, de amarillo a ámbar dependiendo del grado de mineralización. Como estos productos de cadena más corta resultan igualmente tóxicos, es necesario evaluar el grado de mineralización, esto es conversión a CO₂ y H₂O, que efectivamente se produjo del fenol. Para analizar el grado de mineralización se realizan determinaciones del carbono orgánico total (COT). Para el cálculo de la conversión de COT se consideran que los 1000 ppm de fenol se corresponden con 766 ppm de carbono orgánico total teóricos, es decir, todo el carbono orgánico proviene del fenol.

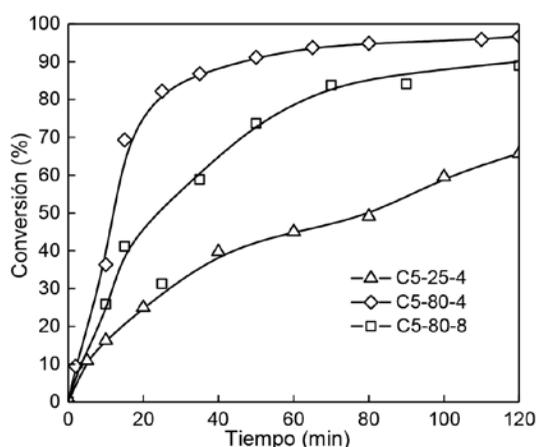


Figura 2. Evolución de la conversión de fenol en los catalizadores con el tiempo de reacción.

La Tabla 2 muestra los resultados de conversión de COT para los catalizadores evaluados en la reacción con fenol, donde se puede observar que el catalizador C5-25-4 presenta la más baja conversión de TOC, es decir un bajo grado de mineralización.

El catalizador C5-80-4 tuvo la mayor deposición de cobre, mayor porcentaje de conversión de fenol y de COT comparado con el catalizador C5-80-8. Ambos catalizadores desarrollados a 80 °C, muestran mayor deposición de cobre y conversiones que aquel sintetizado a 25 °C.

La tendencia es que aquellos catalizadores que ofrecen una alta conversión de fenol en los 120 minutos de reacción también evidencian mayor conversión de carbono orgánico total.

Tabla 2. Mineralización luego de la evaluación catalítica.

Sobrenadante	Conversión COT (%)
C5-25-4	2,2
C5-80-4	52,0
C5-80-8	25,0

El grado de conversión de fenol y de carbono orgánico total está vinculado a la disponibilidad de cobre para catalizar la reacción más que a la cantidad de la fase activa, que en todas las experiencias fueron constantes. Además, existe competencia entre la reacción heterogénea que se produce con el cobre del catalizador y los compuestos orgánicos y la reacción homogénea del cobre que queda en solución (leaching). Los compuestos orgánicos presentes en el medio de reacción reducen el cobre (Cu^{2+}) depositado en el catalizador y luego parte de este catión reducido (Cu^+) pasa a la fase líquida (Santos et al, 2005). Esta especie reducida se vuelve a oxidar en solución y los cationes Cu^{2+} comienzan el nuevo ciclo de oxidación de los compuestos orgánicos presentes en fase líquida. Esta es la competencia, que se observa entre catalizador heterogéneo y homogéneo, necesaria para que se extienda la mineralización y que resulta como consecuencia del lixiviado de la fase activa.

Según Eremenko et al. (2016), el mecanismo de reducción de iones metálicos en la superficie del soporte celulósico durante el proceso de síntesis y su estabilidad en relación con la lixiviación de las partículas metálicas o iones en contacto con agua y fluidos biológicos no está del todo claro.

La celulosa es un homopolímero lineal constituido por unidades de D-glucosa con estructura de anillo piranósico, unidas entre sí por enlaces β -1,4 glicosídicos. Este biopolímero posee un extremo reductor por la presencia de un grupo aldehído potencial, que presumiblemente podría promover el proceso de reducción de los iones cobre. Sin embargo los resultados analizados en la muestra C5-80-4# muestran una baja retención de Cu por lo que el poder reductor de la celulosa no sería suficiente comparado con el catalizador preparado en presencia de un reductor externo.

Estos autores indican que es posible que los cationes metálicos formen enlaces con los hidroxilos de la celulosa. Además, las moléculas de agua estarían incluidas en la esfera de coordinación de los iones metálicos, formando simultáneamente un enlace de hidrógeno con grupos OH de celulosa (Eremenko et al, 2016). Los resultados alcanzados en este trabajo evidencian que la concentración de Cu que pueda unirse a la celulosa depende fuertemente de las condiciones de preparación del catalizador.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un soporte de celulosa regenerada con solución de celulosa, el cual presenta buenas propiedades para sintetizar nanopartículas de cobre. El interés en estos catalizadores reside en su preparación por métodos amigables con el ambiente y el empleo de un soporte biodegradable, económico y abundante, que no aporta otro tipo de contaminación en el agua tratada y que al ser estructurado permite ser separado fácilmente al final del proceso.

Estos catalizadores de Cu soportados sobre esferas de celulosa de disolución directa, resultaron activos y eficientes para la eliminación de contaminantes emergentes empleando fenol como molécula modelo, alcanzando conversiones mayores al 80 % y mineralizaciones del 50 %, con excepción del C5-80-8 cuya mineralización ha sido muy baja. Estos constituyen prometedores resultados de reacción, sin embargo los catalizadores deben ser más estudiados para poder determinar los motivos de las diferentes eficiencias catalíticas.

REFERENCIAS

Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A. y Garcia-Calvo, E. (2000). Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, 34(2), 366–377.

Deng, Y., Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollution Rep* 1, 167–176.

Devard, A., Brusino, P., Marchesini, F. A. y Ulla, M. A. (2019). Cu(5%)/Al₂O₃ catalytic performance on the phenol wet oxidation with H₂O₂: Influence of the calcination temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering* Volume 7, Issue 4, 103201.

Eremenko, A. M., Petrik, I. S., Smirnova, N. P., Rudenko, A. V. y Marikvas, Y. S. (2016). Antibacterial and Antimycotic Activity of Cotton Fabrics, Impregnated with Silver and Binary Silver/Copper Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 11-28.

Heinze T., El Seoud O. y Koschella A., (a) (2018). Chapter 3: Cellulose Activation and Dissolution. *Cellulose Derivatives*. Springer International Publishing AG 2018 T. Springer Series on Polymer and Composite Materials.

Heinze T., El Seoud O. y Koschella A., (b) (2018). Chapter 5: Cellulose Esters. *Cellulose Derivatives*. Springer International Publishing AG 2018 T. Springer Series on Polymer and Composite Materials.

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.

Liu, Q., Yasunami, T., Kuruda, K. y Okido, M. (2012). Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method. *Transactions of Nonferrous Metal Society China*, 22, 2198–2203.

Lozano, L. A., Devard, A., Ulla, M. A. y Zamaro J. M. (2020). Cu/UiO-66: a novel nanocatalyst obtained by a microwave-assisted protocol in DMF-free media for the efficient phenol removal via catalytic wet peroxide oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104332.

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.

Moreno-Castilla, C., López, M.V., Fontecha, M.A., Álvarez, M.A. y Mateus, L. (2019). Removal of phenolic compounds from water using copper ferrite nanosphere composites fenton catalysts. *Nanomaterials* 9, 901–917.

Muthulakshmi L., Varada Rajalu A., Kaliaraj G., Siengchin S., Parameswaranpillai J. y Saraswathi R., (2019). Preparation of cellulose/copper nanoparticles bionanocomposite films using a bio-flocculant polymer as reducing agent for antibacterial and anticorrosion applications. *Composites Part B: Engineering*, Volume 175 (2019), 107177.

Navard, P. (2012). *The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE). Research initiatives and results*. Vienna, Austria: Springer Netherlands.

Olmos G V. (2016). Alternativas de disolución de celulosa para la obtención de productos regenerados (Tesis de Doctorado en Química) Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe.

Olmos, G., Taleb, M. C., Lanieri, D., Balbi, M. C. y Maximino, M. (2014). Obtención de productos regenerados de celulosa a partir de solución de viscosa. In 14° SAM-CONAMET / IBEROMAT 2014 - XIII SIMPOSIO MATERIA.

Östberg, L. y Germgard, U. (2013). Some aspects on the activation of dissolving pulps and the influence on the reactivity in a following viscose stage. *Cellulose Chemistry and Technology*, 47(3-4): 165-169.

Pan, Y., Jiang, S., Xiong, W., Liu, D., Li, M., He, B., Fan, X. y Luo, D. (2020). Supported CuO catalysts on metal-organic framework (Cu-Uio-66) for efficient catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol in wastewater, *Micropor. Mesopor. Mater.* 291, 109703.

Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Ruiz, G. y Garcia-Ochoa, F. (2005). Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: Causes and effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 323–333.

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.

Tan, H. T. y Lee K. T. (2012). Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on biomass and enzymatic hydrolysis. *Chemical Engineering Journal*, 183, 448– 458.

Wang S., Lu A. y Zhang L. (2016). Recent advances in regenerated cellulose materials. *Progress in Polymer Science*, 53, 169–206.

Weibl M., Niegelhell K., Reishofer D., Zankel A., Innerlohinger J. y Spirk S. (2018). Homogeneous cellulose thin films by regeneration of cellulose xanthate: properties and characterization. *Cellulose*, 25:711–721.

Xu, S., Zhu, H., Cao, W., Wen, Z., Wang, J., François-Xavierc, C.P. y Wintgens, T. (2018). CuA-I2O3-g-C3N4 and Cu-Al2O3-C-dots with dual-reaction centres for simultaneous enhancement of Fenton-like catalytic activity and selective H2O2 conversion to hydroxyl radicals, *Appl. Catal. B-Environ* 234, 223–233.

Zapico, R. R., Marín, P., Díez, F. V. y Ordóñez, S. (2017). Assessment of phenol wet oxidation on CuO/ γ -Al2O3 catalysts: Competition between heterogeneous and leached-copper homogeneous reaction paths. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2570–2578.