

## DESARROLLO DE ADSORBENTES SOSTENIBLES A PARTIR DE CELULOSA MODIFICADA.

Aschieri, Germán<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. INCAPE- UNL

<sup>2</sup>Instituto de Tecnología Celulósica. ITC - UNL

Directora: Gutierrez, Laura

Área: Ciencias Naturales

Palabras claves: carboximetilcelulosa, adsorbentes, efluentes.

### INTRODUCCIÓN

El deterioro de la calidad del agua, impulsado por actividades humanas como la urbanización y la industrialización, motiva a buscar estrategias ambientalmente amigables y económicamente viables para mitigar la contaminación (Bhatnagar et al., 2015). Los sistemas de tratamiento convencionales no eliminan eficazmente los Contaminantes de Preocupación Emergente (CPE), que incluyen fármacos, colorantes y pesticidas (Khan et al., 2022). Entre las tecnologías de tratamiento, la adsorción se destaca por ser efectiva, económica y no genera subproductos nocivos (Bin AbdurRahman, 2013), aunque el carbón activado es costoso y difícil de regenerar (Liu, 2013).

Se están promoviendo adsorbentes más económicos y efectivos, utilizando polímeros naturales como la celulosa, que es abundante, renovable y biodegradable (Guerrero et al., 2023;). Estos biopolímeros tienen alta reactividad y selectividad hacia compuestos orgánicos y metales. La celulosa, con sus grupos hidroxilos reactivos, permite desarrollos como la carboximetilación, mejorando su reactividad para la adsorción de contaminantes (Akter et al., 2021). Este enfoque refleja un creciente interés en materiales adsorbentes basados en biomateriales para la remediación de aguas (Qi et al., 2021; Zhao et al., 2023).

### OBJETIVOS

Desarrollar adsorbentes altamente eficientes a partir de pulpas celulósicas modificadas químicamente para la remoción de especies orgánicas presentes en agua, siguiendo principios de sustentabilidad y escalabilidad.

Estudiar las ventajas de la derivatización de la superficie de fibras de celulosa sobre la capacidad de adsorción de este biopolímero.

Título del proyecto: Materiales basados en celulosa y nanocelulosa para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos y el control de microorganismo. Instrumento: PICT. Año convocatoria: 2019.  
Organismo financiador: ANPCyT-  
Director/a: Gutierrez, Laura



## METODOLOGÍA

### *Caracterización de pulpas para disolver*

Se utilizaron dos pulpas comerciales para disolver como materias primas: pulpa de abeto Austrocel® (PA), fabricada mediante un proceso de sulfonación y blanqueo libre de cloro (TCF); y pulpa de eucalipto Solucel® (PS), obtenida a través de un proceso kraft con pre-hidrólisis. Las planchas secas se cortaron manualmente y se sumergieron en agua durante 24 horas. Posteriormente, se colocaron en el desintegrador estándar british durante 3 minutos con una consistencia del 2% en peso. Las suspensiones obtenidas se filtraron y centrifugaron en bolsas de tela. Finalmente, se disgregaron, empacaron en bolsas de plástico dobles y se refrigeraron hasta su uso.

El grado de pureza de la pulpa celulósica se expresa mediante el contenido de  $\alpha$ -celulosa (la fracción no degradada por el tratamiento alcalino) y las fracciones de  $\beta$ - y  $\gamma$ -celulosa. La pulpa Solucel (PS) presentó un mayor contenido de  $\alpha$ -celulosa (95,3%) en comparación con la pulpa Austrocel (PA), que mostró 93,6% de  $\alpha$ -celulosa y 3% de  $\gamma$ -celulosa.

Las pulpas disolventes tienen un alto contenido de celulosa de alto peso molecular, expresado como  $\alpha$ -celulosa, y bajos porcentajes de  $\beta$ -celulosa y  $\gamma$ -celulosa. Sin embargo, se observó una marcada diferencia en la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) y el grado de polimerización (DP) entre PA y PS. El  $DP_v$  y  $[\eta]$  son indicadores del peso molecular promedio y la longitud de las cadenas de celulosa, parámetros que influyen en las propiedades mecánicas y la reactividad de la pulpa durante el proceso de derivatización.

Austrocel exhibió la mayor viscosidad ( $[\eta]=698$  mL/g) y el mayor DP (1857), sugiriendo la presencia de cadenas de celulosa más largas y robustas, lo que implica una mayor eficiencia de derivatización. Por el contrario, Solucel presentó una menor viscosidad ( $[\eta]=428$  mL/g) y DP (993), lo que podría limitar su efectividad en la derivatización debido a la menor longitud y estabilidad de sus cadenas de celulosa.

La pureza de la pulpa también puede evaluarse mediante el análisis  $S_{18}$ . El tratamiento de la pulpa con NaOH 17,5% m/m a 25 °C ( $S_{18}$ ) resulta en la solubilización de la fracción residual de hemicelulosa con cadenas más cortas. Un valor  $S_{18}$  más bajo indica una mayor pureza de la pulpa. Así, un valor alto de  $S_{18}$  impacta negativamente en los rendimientos de derivatización. Curiosamente, la pulpa PS presentó el valor  $S_{18}$  más bajo (2,9%), indicando una mayor pureza en comparación con PA (4,3%). Estos resultados se resumen en la Tabla 1.

### *Caracterización de fibras carboximetiladas*

La Tabla 2 presenta la caracterización de las fibras carboximetiladas. La reacción de funcionalización resultó en un DS de 0,11 y 0,19 en FCMA y FCMS, respectivamente. Estos resultados confirmaron la sustitución parcial de los grupos -OH de la superficie por grupos carboximetilo, con rendimientos de reacción (RE%) alentadores.

Cabe destacar que el DS afecta directamente la solubilidad del material; es decir, cuanto mayor es el DS, mayor es la solubilidad en agua. Por otro lado, valores de DS inferiores a aproximadamente 0,4 conducen a un polímero más insoluble pero hinchable.

La evaluación por difracción de rayos X se realizó para estudiar cómo varía la estructura cristalina de la celulosa con la incorporación del reactivo de derivatización, donde se observa una transición alotrópica de tipo I a tipo II con picos característicamente más amplios debido al desorden de la estructura cristalina resultante del proceso de mercerización y derivatización.

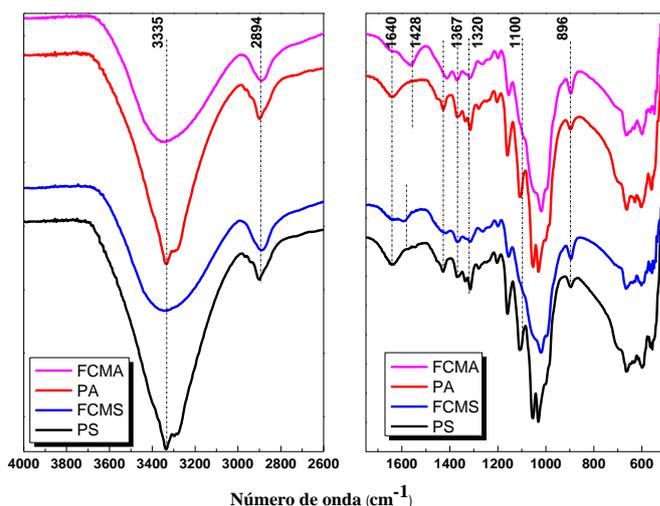
**Tabla 2.** Caracterización de las fibras carboximetiladas.

	FCMA	FCMS
RE (%)	1,35	1,15
DS	0,11	0,19
GC (meq/100g)	20,1	12,4
S <sub>w</sub> (%)	0	4,6
DP <sub>v</sub>	1881	759
[η] (mL/g)	705	319

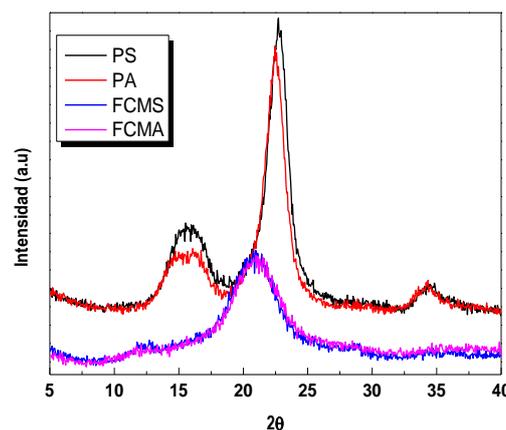
**Tabla 1.** Caracterización del material de partida

	PA	PS
S <sub>10</sub> (%)	8,2	6,4
S <sub>18</sub> (%)	4,3	2,9
α- celulosa (%)	93,6	95,3
β- celulosa (%)	3,4	3,8
γ- celulosa (%)	3,0	0,9
DP <sub>v</sub>	1857	993
[η] (mL/g)	698	428

La principal diferencia entre los espectros obtenidos para las fibras y las pulpas es un ensanchamiento y modificación en las intensidades de las señales características del biopolímero, así como la aparición de señales características del grupo -COOH y los enlaces éter.



**Figura 1.** Espectro FTIR-ATR para pulpas y fibras carboximetiladas.



**Figura 2.** Difractograma de Rayos X para PA, PS, FCMA y FCMS.

Para investigar el área específica de superficie (AS) y el impacto de la funcionalización en esta propiedad, realizamos la adsorción de azul de metileno para la construcción de una isoterma de adsorción la cual consistió en 8 soluciones de concentración creciente entre C<sub>1</sub>=150 y C<sub>8</sub>=1500 mg/L de azul de metileno (AM) a 25°C y pH=6 en un sistema por lotes. La dosis de los adsorbentes (DAd) preparados (PA, FCMA, PS y FCMS) fue de 4 g/L.

Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir (Ec. 1). En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para la capacidad máxima de adsorción (q<sub>m</sub>) según el modelo de Langmuir y los respectivos valores de AS (m<sup>2</sup>/g) asumiendo la superficie cubierta por la molécula de AM como 9 Å<sup>2</sup>.

**Ec. 1** 
$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$
 q: capacidad de adsorción, mg/g. C<sub>e</sub>: concentración de la solución en el equilibrio, mg/L. q<sub>m</sub> (mg/g): capacidad máxima de adsorción. K<sub>L</sub> (L/mg): constante relacionada con la energía de adsorción

**Tabla 3.** Capacidad de adsorción máxima, q<sub>max</sub>, y Área Superficial, AS, según modelo de Langmuir (Ec. 1)

Adsorbente	Langmuir	
	q <sub>max</sub> (mg/g)	AS (m <sup>2</sup> /g)
PA	8,76	1,48
FCMA	120,48	20,42
PS	6,32	1,07
FCMS	102,04	17,29

### CONCLUSIONES

El estudio comparativo entre las pulpas de partida (PA y PS) y las fibras carboximetiladas (FCMS) demostró que la incorporación de grupos carboxilatos en la estructura polimérica deriva en un aumento considerable de la SSA como también de la carga superficial en solución.

El análisis de las fibras FCMA y FCMS demostró que, a pesar de que FCMA presenta una mayor cantidad de grupos carboxilos, FCMS muestra una densidad de carga superficial mayor, lo cual compensa la diferencia en la capacidad de adsorción entre ambos tipos de fibras. Este hallazgo subraya la importancia de considerar no solo la cantidad de grupos funcionales presentes en los adsorbentes, sino también sus características fisicoquímicas y estructurales.

En conclusión, las fibras de celulosa carboximetilada, tanto FCMA como FCMS, muestran un gran potencial como adsorbentes para la remoción de colorantes en soluciones acuosas. Futuros estudios podrían enfocarse en la optimización de la síntesis de estos materiales y la evaluación de su desempeño en condiciones de operación a mayor escala para validar su aplicabilidad en entornos industriales.

### BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Akter et al.**, 2021. Cellulose-based hydrogels for wastewater treatment: A concise review. Gels 7 (1)
- Bhatnagar et al.**, 2015. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - A review. Chem. Eng. J. 270. 244-271.
- Bin Rahman, 2013. Dyes Removal from Textile Wastewater Using Orange Peels. Int. J. Sci. Eng. Res. 2 (9).
- Guerrero et al.**, 2023. Effect of biocomposite production factors on the development of an eco-friendly chitosan/alginate-based adsorbent with enhanced copper removal efficiency. Int. J. Biol. Macromol. 253
- Khan et al.**, 2022. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. Environ. Res. 207.
- Liu et al.**, 2013. Removal of methylene blue from aqueous solutions by sewage sludge based granular activated carbon: Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamics. J. Chem. Eng. Data. 58 (8) 2248-2253.
- Zhao et al.**, 2023. Polysaccharide-based biopolymer hydrogels for heavy metal detection and adsorption J. Adv. Res. 44. 53-70.