

Capítulo 8

Aplicación de los hidrogeles del compuesto celulosa – goma de Tara como adsorbentes para la captura de colorantes

*Gómez-Maldonado, Diego¹
Ponce Álvarez, Silvia²
Peresin, María Soledad¹*

<https://doi.org/10.61728/AE20246099>

¹ Sustainable Bio-Based Materials Laboratory, Forest Products Development Center, College of Forestry, Wildlife and Environment, Auburn University, 602 Duncan Dr., AB 36830 Auburn, USA.

² Grupo de Investigación en Materiales Aplicados, Instituto de Investigación Científica IDIC, Universidad de Lima, Av. Javier Prado Este 4600 Surco, Lima 33, Perú.

Resumen

Existe un interés creciente en el uso de materiales de origen natural para generar materiales adsorbentes que puedan mejorar la calidad del agua mediante la eliminación de contaminantes de origen industrial, como los tintes. En este trabajo, se prepararon esferas compuestas a partir de nanofibrilas de celulosa (CNF) y goma de Tara (TG) mediante su codisolución en un medio alcalino de úrea/ hidróxido sódico seguido de co-regeneración en un medio ácido. Las esferas obtenidas se caracterizaron mediante Infrarrojo con transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), Difracción de Rayos X (XRD), Análisis termogravimétrico (TGA), Análisis elemental (EA), y Microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que la capacidad de adsorción estuvo seguida de mediciones en espectroscopía UV-Visible. Los resultados mostraron que la sustitución de hasta el 40 % de CNF por TG resultó en esferas ligeras con un contenido sólido menor al 54 % que mantenían dimensiones similares. Estas esferas se sometieron a pruebas de adsorción de azul de metileno (MB) con distintas concentraciones de sorbente y contaminante. Se seleccionó el azul de metileno por ser un colorante común utilizado como indicador redox para la tinción de tejidos, pruebas de productos lácteos, microbiología y la industria textil y del cuero. En general, las esferas compuestas de TG-CNF mostraron un mejor rendimiento en la adsorción de colorantes, con un 39,6 % más de captura en comparación con las esferas de celulosa pura. La capacidad máxima de adsorción se calculó en 13,7 mg/g, utilizando una isoterma de adsorción (2-15 ppm) ajustada al modelo de Langmuir.

Introducción

Algunos de los contaminantes más comunes de las aguas residuales son los colorantes (Cai et al., 2017). Muchas de las actividades económicas modernas dependen de ella, tales como la industria textil y del curtido del cuero, la tecnología alimentaria, los fabricantes de papel, la investigación agrícola, las células fotoelectroquímicas y las aplicaciones cosméticas, entre otras (Forgacs et al., 2004; Rahimian y Zarinabadi, 2020). Además, como la mayoría de ellos son solubles en agua, su recuperación o tratamiento eficaz es un reto, convirtiéndolos en un peligro para la salud humana debido a su carcinogénesis (Gürses et al., 2016; Lang, 2009; Shore, 2002). Asimismo, la presencia de estos colorantes en los efluentes industriales tiene un impacto negativo tanto en la flora como en la fauna, incluso cuando están presentes en bajas concentraciones.

Existen varias tecnologías que se utilizan para la remoción de estos contaminantes, tales como el flujo de agua contaminada a través de lodos activados, la fotocatalisis, la oxidación química y la degradación microbiana o enzimática (Forgacs et al., 2004). Sin embargo, la mayoría de ellos han demostrado un menor rendimiento en comparación con la remediación por adsorción. En general, el adsorbente más utilizado es el carbón activado, que ha demostrado una alta capacidad de adsorción de especies orgánicas (Cai et al., 2017; Mahmoud et al., 2013). Sin embargo, es muy caro, difícil de recuperar y puede volverse inestable durante su reutilización, ya que su integridad física disminuye con el tiempo (Mokhtar et al., 2020).

Por lo tanto, el uso de materiales de bajo coste y respetuosos con el medioambiente como adsorbentes en la remediación del agua es una prioridad. Los materiales lignocelulósicos derivados de biomasa y residuos agroforestales son una alternativa atractiva para desarrollar materiales adsorbentes. La tara (*Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze) es un arbusto nativo de Perú del que se obtienen productos como la goma de tara, el polvo de tara y los taninos. La goma de tara se utiliza en todo el mundo en la industria alimentaria por su capacidad para modificar las propiedades reológicas de productos como helados, cremas y otros derivados lácteos. La goma de Tara es obtenida mediante la molienda de las semillas luego de haber sido separadas de las vainas, resultando un material relativamente económico que además es biocompatible (Wu et al., 2015).

Tradicionalmente, la goma de tara tiene un peso molecular más bajo (Prado et al., 2005) que otros polisacáridos de uso común, como la celulosa y el quitosano, lo que supone un reto para su uso independiente en el desarrollo de productos. Por el contrario, la celulosa es el polímero natural más abundante, ya que está ampliamente presente en la madera, plantas y algas, y también puede ser sintetizada como subproducto por algunas bacterias y animales (Jonoobi et al., 2015; Klemm et al., 2011), 2011). La celulosa ha ganado atención en el desarrollo de una amplia variedad de hidrogeles y aerogeles dimensionalmente estables con altas áreas superficiales y bajas densidades, los cuales son grandes candidatos para su uso en la purificación del agua y la captura de contaminantes (Long et al., 2018; Qiu y Hu, 2013; Wang et al., 2013; Zhanget al., 2013). Previamente, se han descrito materiales compuestos de celulosa y goma Tara (Ma y Wang, 2016; Ma et al., 2016; Ponce et al., 2020), demostrando el potencial que presenta la combinación de estos dos polímeros naturales.

Si se comparan los diferentes hidrogeles que se pueden conseguir, la forma esférica de las esferas es beneficiosa para la remediación del agua, ya que puede disminuir la contrapresión en condiciones de flujo (Ruan et al., 2018). Además, las estructuras de esferas hechas de celulosa se han aplicado en otros procesos como la liberación controlada de fármacos (Trygg et al., 2015), la cromatografía y el empaquetamiento catalítico para columnas (Luan et al., 2021; Wang et al., 2007), y para la adsorción de metales nobles (Ruan et al., 2016). Sin embargo, para producir estas perlas de celulosa es necesario pretratar la pulpa en disolución con etanol ácido (Gómez-Maldonado et al., 2021a; Trygg y Fardim, 2011) o modificar previamente la celulosa de alto peso molecular, como los linters de algodón (Luan et al., 2021; Trygg et al., 2014). Además, se requieren concentraciones del 4 % o superiores para obtener estructuras de esferas estables (Trygg et al., 2013).

Este trabajo demuestra que se pueden generar esferas de hidrogel a partir de nanofibrilada de celulosa (CNF) utilizando soluciones alcalinas al 1,4 % y que son capaces de remover colorantes del agua. Adicionalmente, las esferas se generaron cuando se combinaron con la goma de tara en diferentes proporciones, mejorando su capacidad de eliminación. Su capacidad para adsorber azul de metileno (MB) se evaluó mediante ensayos in vitro variando las concentraciones de colorante y sorbente y seguido por

espectroscopia UV-Vis. Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich para calcular la capacidad máxima de adsorción y las constantes de adsorción.

Experimental

Materiales

Las nanofibras de celulosa blanqueadas (CNF, 1.91 %, pH 6.3) se obtuvieron en el Forest Products Development Center (Auburn University, Auburn, AL) a partir de pulpa blanqueada de una mezcla de maderas, las cuales fueron obtenidas gracias al North American mill. El polvo de goma de Tara (TG) fue proporcionada por MASAC (Molinos Asociados SAC, Perú). La úrea cristalizada fue suministrada de VWR (Radnor, PA, USA). Las perlas de NaOH (97 % de pureza) fueron suministradas por ALFA AESAR (Ward Hill, MA, USA). MB fue obtenido de Merck KGaA (Darmstadt, Alemania). El agua ultrapura fue desionizada y purificada con el sistema nanopuro Thermo Scientific Barnsted (18.2 Ω cm). Todos los pesos utilizados en este artículo están expresados con base en el peso seco.

Producción de las nanofibras de celulosa

La celulosa utilizada en este trabajo fue producida tal como se explicó en un trabajo previo (Gómez-Maldonado et al., 2021b). Resumidamente, la pulpa suspendida al 2 % wt. Fue lavada en condiciones ácidas y alcalinas con el fin de eliminar cualquier residuo de metales u otros contaminantes presentes en la pulpa. Luego, la pulpa neutralizada fue pasado 20 veces por el Supermasscolloider Masuko (MKZA-10-15 J), obteniéndose una suspensión con un 2.8 % de consistencia y un pH de 6.3.

Formación de las esferas de nanofibras de celulosa/Goma de Tara

Para la obtención de las esferas, la suspensión acuosa de nanofibras de celulosa fue utilizada como material de partida para generar una solución al 12 % de úrea – 7 % de NaOH; agua, úrea y NaOH fueron adicionados

para obtener un contenido final de sólido de 1.4% w/v. La suspensión de nanocelulosa utilizada para el contenido sólido fue modificada con el fin de sustituir 10, 30, 40 y 50 % con polvo seco de goma de Tara. La nueva solución fue agitada a -10°C por 1 hora con el fin de permitir que la goma de Tara llegue a estar completamente disuelta y homogénea. Una vez que estuvo disuelta, la solución fue añadida a gotas utilizando una aguja de jeringa 21G 100 (diámetro externo : 0.8192 mm) a un cilindro volumétrico conteniendo ácido nítrico 2 M para que permita la regeneración del material. Finalmente, una vez formadas, las esferas fueron lavadas con repetidos cambios de agua ultrapura hasta que el pH sea neutro.

Caracterización

- Contenido sólido y tamaño: Un total de 5 esferas fueron pesadas sobre unos recipientes de aluminio y secados en un horno de convección a 105°C durante toda la noche. El contenido de humedad fue calculado de acuerdo con la ecuación (1). Esta medida fue realizada por triplicado y se reportaron los valores promedio.

$$MC\% = \frac{\text{masa}_{\text{húmeda}} - \text{masa}_{\text{seca}}}{\text{masa}_{\text{húmeda}}} \quad (1)$$

El tamaño promedio fue obtenido luego de la medida del diámetro de 10 esferas utilizando un vernier.

- Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflectancia Atenuada Total: Las muestras liofilizadas fueron analizadas con el Perkin Elmer Spotlight 400 FT-IR Imaging System, equipado con un accesorio ATR con cristal de diamante/ZnSe. Se realizaron 128 scans con una resolución de 4 cm⁻¹ y los datos fueron procesados con el programa Spectrum 6 Spectroscopy (MA, USA).

- Difracción de Rayos X: Las muestras liofilizadas fueron molidas hasta alcanzar la presentación de polvo y fueron analizadas utilizando el RIGAKU Smartlab modelo SE equipado con una radiación de CuK α ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$) a 40 kV y 50 mA para obtener los espectros correspondientes. Las medidas fueron llevadas a cabo a una velocidad de scans de 0.1 s/ paso de 10° a 60° a 10°/min.

- **Análisis Elemental:(AE)** El análisis elemental (CHNS/O) fue llevado a cabo en el Vario MICRO cube, Elementar (Ronkonkoma, NY, USA) con las condiciones de acuerdo con el método ASTM D5373-02.
- **Análisis Termogravimétrico:** Las muestras liofilizadas fueron evaluadas en recipientes de aluminio en el Analizador Termogravimétrico TGA-50 Shimadzu (Kyoto, Japón). Las muestras fueron probadas en un rango de temperatura que va desde la temperatura ambiente (25°C) a 600 °C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 20 mL/min. Los termogramas y sus correspondientes primeras derivadas fueron almacenadas utilizando el programa TA-60WS (Kyoto, Japón). Las medidas fueron realizadas por duplicado y el promedio de estas fue reportado.
- **Microscopía Electrónica de Barrido:** Las esferas liofilizadas fueron colocadas sobre soportes de aluminio estándar con cinta de carbono y se sometieron a pulverización catódica con oro durante 60 segundos en un dispositivo de recubrimiento Q150R ESsputter (Hatfield, PA, EE. UU.). Todas las imágenes se registraron con una intensidad de 20 kW y distancias de trabajo de entre 6 y 8 mm en un microscopio electrónico de barrido Zeiss Evo50VP.

Adsorción de azul de metileno

- **Capacidad de Remoción del Colorante:** Para las medidas del efecto de la sustitución de CNF con TG con el fin de mejorar la adsorción del colorante, 20 mL de una solución de azul de metileno con una concentración de 15 mg/L fue colocada en 3 vasos por separado. Cinco esferas (8 mg húmedas) fueron añadidas, con el fin de minimizar el error instrumental. Se extrajeron alícuotas y se analizaron en un espectrofotómetro UV-Visible Genesys 50 de Thermo Scientific (Waltham, MA, EE. UU.) cada 30 minutos durante los primeros 5 minutos y después a las 24 h. La longitud de onda del ensayo fue $\lambda = 664$ nm, y los datos recogidos se ajustaron a una curva estándar que oscilaba entre 0 y 18 mg/L. El porcentaje de eliminación del colorante de la solución se calculó de acuerdo con la Ecuación 2:

$$\text{Remoción del colorante \%} = \frac{[MB]_{inicial} - [MB]_{final}}{[MB]_{inicial}} \times 100\% \quad (2)$$

Los datos obtenidos fueron ajustados al modelo cinético de pseudo-primer orden (Ec. 3) y al modelo cinético de pseudosegundo orden (Ec. 4).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Donde k_1 y k_2 son constantes de velocidad, q_e es la adsorción en equilibrio y q_t es la adsorción en cada período de tiempo para las muestras.

Isotermas de Adsorción Para la construcción de las isotermas de adsorción, 200 mg de esferas húmedas fueron colocadas en 10 mL de soluciones de azul de metileno con concentraciones de 2, 5, 8, 10 y 15 ppm y se dejaron en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente por 48 horas antes de determinarse la absorbancia de las soluciones. Asimismo, se investigaron las isotermas a concentración constante. Para ello, la masa húmeda de las esferas (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 y 0.8 g) se sumergió en 10 mL de una solución de azul de metileno de 15 ppm, en las mismas condiciones indicadas anteriormente. Todas las mediciones se realizaron por duplicado y se promediaron; en ambos conjuntos de experimentos se utilizó el ajuste de Langmuir y Freundlich. Se seleccionó el modelo de Langmuir (Ec. 5) por ser uno de los ajustes más común, que representan la cantidad máxima de moléculas que pueden adsorberse para formar una monocapa completa que cubriera la superficie (Langmuir, 1918; Mohamed et al., 2015). Asimismo, el modelo de Freundlich (Ec. 6) (Freundlich, 1907) fue seleccionado debido a que es el que mejor explica la adsorción sobre superficies heterogéneas, con variaciones en el calor adsorbido y la formación de multicapas (Adamson y Gast, 1997; Ali, 2012; Lombardo y Thielemans, 2019).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{k_L q_{max}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

donde C_e es la concentración del MB en solución, k_L y k_F corresponden a las velocidades cinéticas, q_{max} es el valor máximo de adsorción en el sistema probado.

Discusión y resultados

Formación de las esferas de hidrogel de compuesto

Los hidrogeles en forma de esferas fueron obtenidos a partir de una solución de nanocelulosa alcalina, la cual fue posteriormente goteada en un baño de ácido nítrico para su coagulación. También se pueden obtener las esferas cuando el 50 % del contenido total inicial de la solución es sustituida por goma de Tara. Sin embargo, luego de la sustitución del 40 % se pudo apreciar una clara diferencia en la morfología de las esferas, como resultado de la regeneración de las soluciones se observó que las esferas eran menos opacas para diámetros mayores. Las esferas resultantes con sustituciones mayores al 50 % eran frágiles y duras a la manipulación, lo cual sugiere que la sustitución óptima de la goma de Tara debe ser hasta el 40 %.

Cuando se evaluó el contenido en sólidos, las esferas de nanofibrillas de celulosa pura mostraron un contenido en sólidos del 2.15 ± 0.08 %, que aumentó al 2.72 ± 0.10 % y al 2.95 ± 0.24 % cuando se sustituyó el 10 y el 30 % de la masa inicial por goma de Tara, respectivamente. Este aumento indica que la formación de las esferas ocurre de la misma manera, con la celulosa regenerándose en fibrillas durante la coagulación y la goma de Tara adhiriéndose a la superficie de las fibras formadas mediante enlaces de hidrógeno, aumentando el contenido sólido de la estructura global (Ma et al., 2016). Además, con un mayor contenido de goma de Tara, pueden formarse fases distinguibles y pueden aparecer agregados (Ma et al., 2016).

Sin embargo, cuando se sustituyó el 40 % de CNF, el contenido medio de sólidos descendió repentinamente hasta el 0.98 ± 0.01 %. Por el contrario, al comparar el tamaño de las esferas fabricadas solo con CNF y las fabricadas con un 40 % de TG, los diámetros fueron de 2.8 ± 0.2 mm y 2.6 ± 0.1 mm, respectivamente. Por lo tanto, el cambio en el contenido sólido, junto con la pequeña diferencia en el tamaño, pero con una clara diferencia en el aspecto visual, sugiere que la presencia de goma de Tara como componente estructural afecta a la formación de las esferas, probablemente permitiendo que la goma de Tara actúe como puente entre las nanofibrillas de celulosa como se observa en otros sistemas (López-Sánchez et al., 2015).

Los espectros DRX se presentan en la Fig. 1a, los cuales confirman el proceso de regeneración de las CNF para la formación de las esferas, ya que los picos observados para las esferas de CNF corresponden a la configuración de la celulosa II (Gong et al., 2017). Por otro lado, los espectros de TG no presentan los picos típicos a 16.86° y 21.86° (Ma et al., 2016); en su lugar, se observó un pico diferente presente a 15.4° , el cual podría ser asignado a la presencia de impurezas de otros componentes presentes en el TG que pudieran estar presentes luego de las extracciones. No obstante, el material compuesto muestra claramente las señales de la celulosa II. Además, el nuevo pico observado en los espectros de TG confirma la incorporación de la TG a la estructura de la esfera.

La Figura 1b muestra los espectros de CNF puro, TG puro y las esferas del compósito generadas con la mejor composición generada, CNF-TG 60:40. En cuanto al espectro de TG, la Figura 1b muestra los espectros de CNF puro y TG puro. Para el espectro de TG, se esperaría ver bandas relacionadas con las unidades de manosa y galactosa. En su lugar, señales típicas de asimetría de los grupos carboxil (1750 cm^{-1}) son claramente observadas, atribuidas a la proteína y otras impurezas lignocelulósicas remanentes en el TG, y confirmadas por el análisis (EA) (Figura 1c). Algunos de estos contenían carboxil como impurezas no parecían haberse regenerado con los polisacáridos, tal como se había demostrado para las impurezas de lignina y tanino, las cuales se despolimerizan en presencia de una solución de urea/NaOH (Liu et al., 2020). Adicionalmente, existe una señal del enlace C-H distintivo con una amplia banda alrededor de

2900 cm^{-1} cuando el TG es comparado con las esferas de CNF pura; lo cual también puede relacionarse con los enlaces H no simétricos en el TG (Mondal et al., 2019). Además, cuando se comparan, hay una clara diferencia en las bandas para las CNF y la TG relacionada a las señales de los anillos C-C y C-O-C, lo cuales se observan en el área de las huellas ($< 1400 \text{ cm}^{-1}$) (Prado et al., 2005).

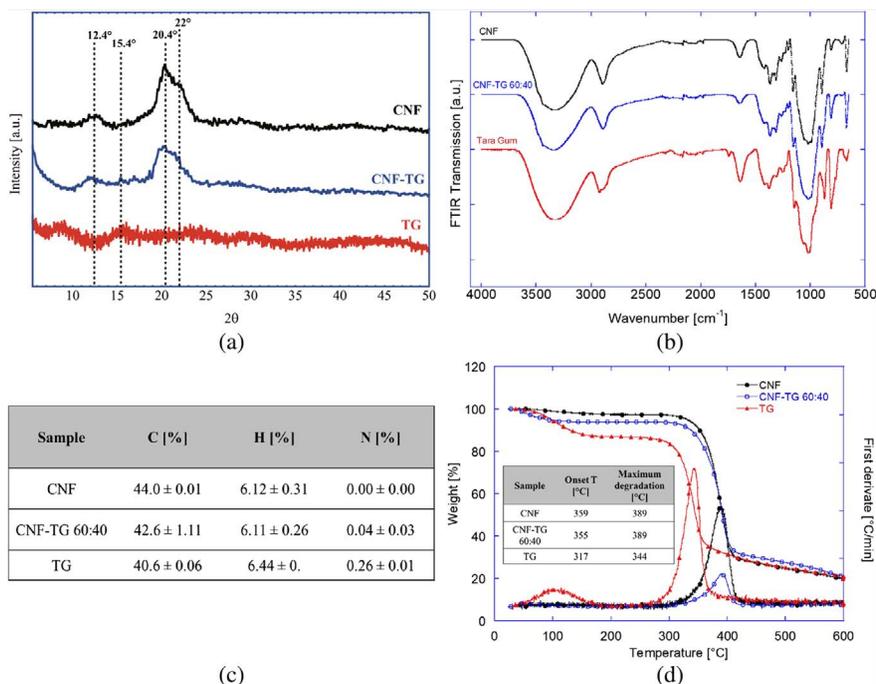


Figura 1. Caracterización de las esferas de CNF, esferas CNF-TG 60:40 y goma de Tara. (a) Espectros DRX de ambas esferas y de la goma de Tara; (b) Espectros FTIR-ATR de ambas esferas y del polvo de goma de Tara; (c) Datos de la composición porcentual de los elementos de las muestras; y (d) Análisis termogravimétrico con los datos extraídos que se muestran en una Tabla

Por el contrario, las diferencias entre las esferas de CNF puras y las esferas del compuesto que contienen un 40 % de goma de tara son menos perceptibles a primera vista. La principal diferencia se observa en 1620 cm^{-1} , ya que la intensidad de la banda se reduce claramente, lo que sugiere una menor adsorción de agua (Fan et al., 2012). Por el contrario, las bandas de

la flexión O-H fuera del plano alrededor de 800 cm^{-1} aumentaron, como prueba de la presencia de TG en las esferas. También se aprecia un ligero cambio en las bandas relacionadas con el estiramiento C-O y C-C (aprox. 1164 a 1005 cm^{-1}), que experimentaron un desplazamiento hipocrómico a medida que aumentaba la presencia de enlaces α . Del mismo modo, en 1466 cm^{-1} , se observó una disminución de la intensidad de la banda cuando se añade TG al CNF, lo que se ha relacionado con la interacción entre estos dos polímeros y la menor libertad de flexión del C-H debido a los enlaces H no convencionales (Chen et al., 2020; Mondal et al., 2019).

La AE (Figura 1c) mostró un aumento del 0.04 % de nitrógeno en las esferas del compuesto una vez añadido el TG, lo que redujo el contenido de carbono en un 1.4 % con respecto a las esferas de CNF puro. En cuanto a las propiedades térmicas (Figura 1d), la máxima degradación, mostrada por el pico en la primera derivada del gráfico, se observó a $344\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el TG. Mientras tanto, no hubo diferencia entre las esferas de CNF y CNF-TG después de la sustitución, y ambas lo presentaron a $389\text{ }^{\circ}\text{C}$, que corresponden a los valores encontrados en la literatura para la degradación de la celulosa ($380\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Larsson et al., 2013). Sin embargo, el CNF tuvo un pico agudo cuando se observó la primera derivada, mientras que el CNF-TG presentó un hombro antes del máximo, como se observó en una matriz de la goma de Tara reforzada con materiales celulósicos (Ma et al., 2016). Sin embargo, el punto de temperatura en el que comienza la degradación térmica (inicio T) disminuyó $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, de $359\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el CNF a $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el CNF-TG60:40. Este aumento podría estar relacionado con la estructura más porosa y con una estructura menos cristalina formada por la celulosa durante la regeneración debido a la interferencia de la goma de Tara (Prasad et al., 2010), lo que lleva a una degradación más rápida, además de estar más cerca de la temperatura de inicio de la goma de Tara a $317\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La morfología de la superficie de las esferas se observó mediante SEM; las imágenes obtenidas (Figura 2) confirman que la regeneración de las fibras es diferente en presencia de goma Tara. Las esferas de CNF puro (Figura 2a) se regeneran en fibras más anchas con un interior en capas, lo que permite una superficie más lisa y continua. Por otra parte, las esferas del compuesto que contienen TG (Figura 2b) parecen formar fibras más

finas que se entrelazan formando una red de fibras. Se espera que esta estructura similar a una red contribuya a un mejor comportamiento de retención de agua debido al aumento de las estructuras porosas y del área superficial (Cao et al., 2013).

Adsorción del azul de metileno

Se comprobó la eficacia de las esferas con todas las diferentes proporciones de sustitución de TG para la eliminación del azul de metileno. Como era de esperar, el aumento de la concentración de goma Tara en las esferas del compuesto mejoró la capacidad de adsorción del hidrogel, ya que se introdujeron en la estructura más superficie y grupos funcionales (como grupos amino y aldehídos) procedentes de las impurezas del TG. Además, había una diferencia visual perceptible con las esferas que contenían TG, ya que presentaban manchas de color saturado, lo que sugería una mayor presencia de TG en dicha área. Esto también se utilizó como una forma visual para evidenciar la presencia de TG en las esferas del compuesto.

Asimismo, la eliminación del colorante fue similar en los experimentos realizados con las esferas que contenían el 30 y el 40 % de TG. Sin embargo, como el contenido sólido de las esferas era significativamente diferente entre ellas, siendo el 40 % más ligero y, por tanto, con mayor capacidad de adsorción, nos centramos en las esferas CNF-TG 60:40 (Figura 3). Las esferas puras de CNF fueron capaces de eliminar el 6.5 % de una solución de 15 ppm utilizando solo 5 esferas (8.0 mg de peso húmedo, o 0.17 mg de base seca), mientras que en el caso de las esferas del compuesto de CNF-TG 60:40, se eliminó el 9.9 % utilizando el mismo número de esferas (0.08 mg de base seca).

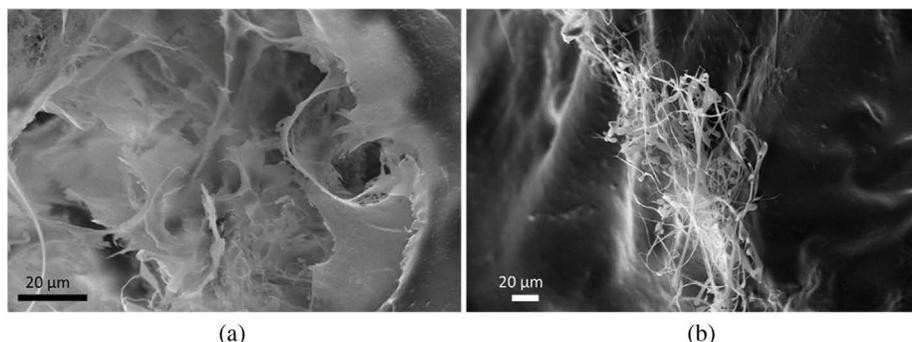


Figura 2. Imágenes SEM de (a) Esferas de CNF y (b) Esferas de CNF-TG 60:40

Se calculó la pseudocinética para explicar mejor el comportamiento y calcular el equilibrio de adsorción (Tabla 1). El mejor ajuste para ambos sistemas fue la pseudocinética de segundo orden que representa la quimisorción y la adsorción (Liu, 2008). Las esferas derivadas de CNF presentaron una q_e de 62.11 mg/g, mientras que las de CNF-TG 60:40 tuvieron una capacidad de adsorción de 200 mg/g. A pesar de que la eficiencia de eliminación fue inferior al 10 %, la capacidad de adsorción obtenida para las esferas de celulosa pura es comparable con los datos reportados en la literatura existente que utiliza celulosa regenerada como adsorbente (Daiet al., 2021). La adsorción mostrada por las esferas del compuesto en la proporción CNF-TG 60:40 fue superior a la adsorción correspondiente de las perlas de celulosa pura.

Cabe considerar que, aunque se colocara el mismo número de esferas, el contenido de sólidos era significativamente inferior en las perlas que contenían goma Tara. Por lo tanto, se realizaron isotermas de adsorción y experimentos con una concentración constante de azul de metileno y variando la masa de las perlas para comprender mejor este fenómeno.

En el caso de las isotermas (Figura 4), se puede observar que cuando se aumenta la concentración hasta 8 ppm, la adsorción aumenta con una tendencia casi lineal tanto en los sistemas de CNF puro como en los compuestos CNF-TG. La adsorción fue similar en el caso de las isotermas con soluciones de 8 y 10 ppm, ya que son estadísticamente similares. Se observó un aumento de la adsorción al aumentar la concentración de la solución a 10 y 15 ppm. En todas las condiciones, las esferas que conte-

nían goma de Tara presentaron la mayor capacidad de adsorción, incluso cuando ambos sistemas de esferas presentaron un porcentaje de adsorción similar. Los datos obtenidos se ajustaron a un modelo de Langmuir (Tabla 2; Figura 4c). El modelado resultante mostró que la capacidad máxima de adsorción de las esferas de CNF fue de 8.28 mg/g con una constante cinética de 0.14 L/mg. Mientras tanto, las esferas de CNF-TG 60:40 mostraron una adsorción máxima superior de 13.7 mg/g pero con una constante similar de 0.18 L/mg, lo que sugiere un mecanismo de adsorción similar para ambos sistemas (Bartczak et al., 2017; Tran et al., 2013). Sin embargo, el máximo obtenido fue inferior al obtenido con el modelo cinético, mostrando un alto impacto en la capacidad de adsorción dependiendo de la masa de sorbente utilizado. Asimismo, dado que se utilizaron hidrogeles sin secar, las capacidades de adsorción aquí presentadas tienen en cuenta tanto la adsorción en la superficie de la fibra como el intercambio osmótico entre las esferas y el medio.

Cuando se aplicó el ajuste de Freundlich (Tabla 2; Figura 4d), $n > 1$ en ambos casos, lo que sugiere la formación de multicapas en la superficie tras la adsorción del colorante (Kardam et al., 2014; Wang et al., 2018). El comportamiento diferente puede atribuirse a la diferencia de estructura en la superficie de las esferas observadas con SEM y a los diferentes grupos funcionales añadidos con el TG (Figura 2).

Por otro lado, en los experimentos con masa variable (Fig. 5), se observó una respuesta casi lineal para las esferas de CNF hasta 600 mg, después de lo cual la capacidad de adsorción disminuyó. Estos resultados sugieren que podrían ser necesarios tiempos más largos para la saturación de la superficie de las esferas que los observados en los experimentos cinéticos e isotérmicos. En el caso de las esferas de CNF-TG 60:40, no se observó una tendencia clara, pero sí una disminución general de la capacidad de adsorción a medida que se incrementaba la masa del sorbente.

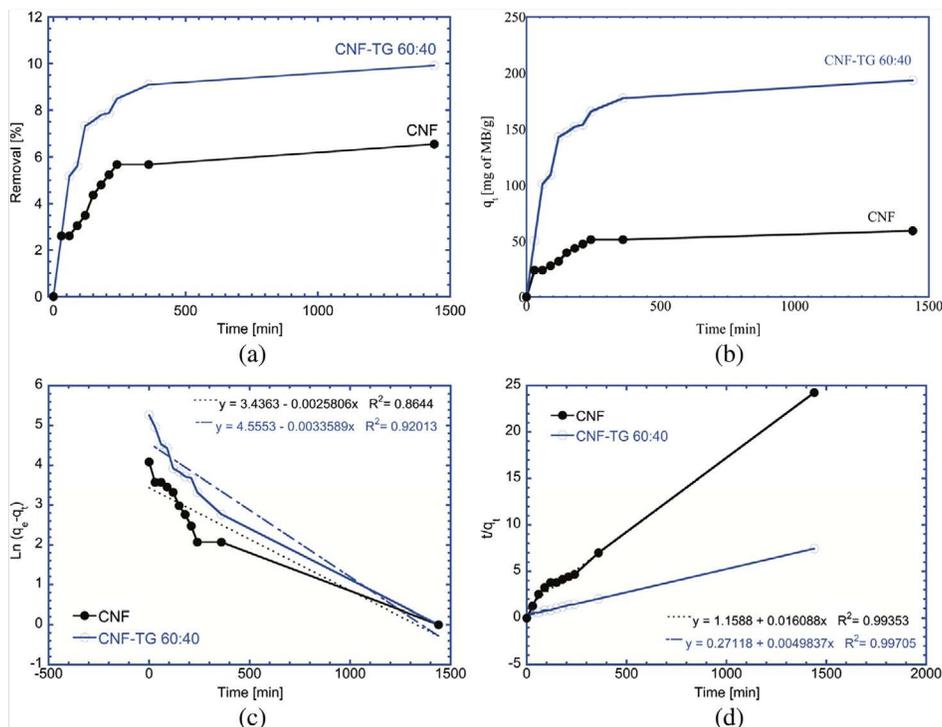


Figura 3. Resultados de los experimentos cinéticos de adsorción de 5 esferas de CNF y esferas CNF-TG 60:40 en una solución de 15 ppm de azul de metileno (MB) correspondiente a la (a) eficiencia de remoción, (b) capacidad de adsorción en mg de colorante por gran de material, así como también el ajuste del modelo pseudo cinético para (c) pseudo primer orden y (d) pseudo segundo orden

Tabla 1 Parámetros para adsorción de azul de metileno (MB) para las esferas de hidrogel

Sistema de adsorción	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
CNF	31.07	0.0026	0.8644	62.11	0.0002	0.9935
CNF-TG 60:40	95.13	0.0034	0.9201	200.0	0.0001	0.9971

Cuando se compara la eficacia de eliminación (Figura 5b), las esferas de CNF fueron capaces de eliminar alrededor del 60 % del colorante azul de metileno, las cuales fueron un 10 % más que las esferas de CNF-TG. Esto es relevante, ya que la eficacia de eliminación es comparable entre ambos tipos de esferas, incluso cuando las esferas que contienen goma Tara tienen un 54 % menos de masa seca en la estructura. Otra observación importante es que cuando se analiza el ajuste exponencial del porcentaje de adsorción, ambos sistemas mostraron tendencias similares, ambos con coeficientes de correlación (R) de 0.92. Estas líneas de tendencia estaban sesgadas principalmente por la capacidad de remoción de los últimos puntos 0.6 a 0.8 g para las CNF y entre 0.7-0.8 g para CNF-TG 60:40, que parecen estar cerca de la capacidad de saturación en ambos sistemas.

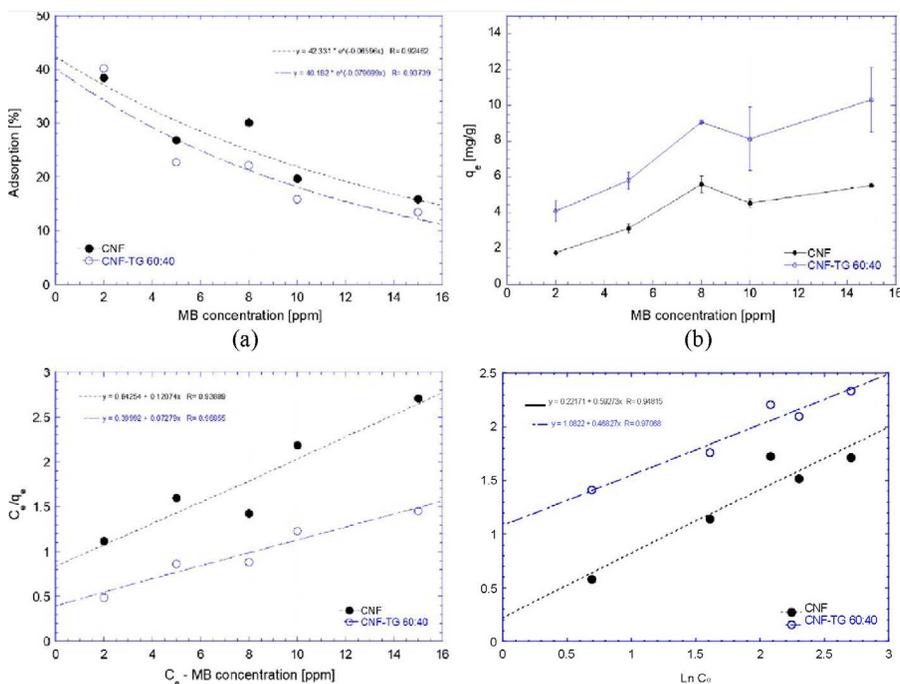


Figura 4. (a) Capacidad de adsorción y (b) porcentaje de remoción de las esferas de CNF y CNF-TG 60:40 obtenidas a una masa constante (200 mg húmedos) para la isoterma en soluciones con 2, 5, 8, 10 y 15 ppm de azul de metileno; (c) ajuste del modelo de Langmuir para los datos, (d) ajuste para el modelo de Freundlich

Tabla 2. Parámetros para los modelos de las isotermas para la adsorción de azul de metileno con esferas de CNF y CNF-TG 60:40

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	n	k_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R^2
CNF	8.28	0.14	0.93	1.68	4.51	0.94
CNF-TG 60:40	13.7	0.18	0.96	2.13	0.92	0.97

Como era de esperar, las interacciones entre las esferas y el azul de metileno aumentaron al incrementar el contenido de goma de Tara presente en las esferas del compuesto. Esto está relacionado con el aumento de grupos funcionales en la goma de Tara, que pueden interactuar mediante interacciones electrostáticas con los grupos catiónicos del azul de metileno (El Qada et al., 2006). Además, el uso de celulosa regenerada también proporciona a la celulosa una superficie plana (110) que es hidrófoba (Yamane et al., 2006); esta superficie también impulsaría la interacción con las moléculas hidrófobas de los contaminantes (Lombardo y Thielemans, 2019).

Asimismo, como demuestran el ajuste de Freundlich y la observación visual, el colorante se agrega a la superficie de la fibra, mientras que también queda atrapado en la fase hidrogel-líquida. Esta última es inducida por una diferencia de concentración entre el agua atrapada en la estructura de las esferas y el agua presente en el medio exterior.

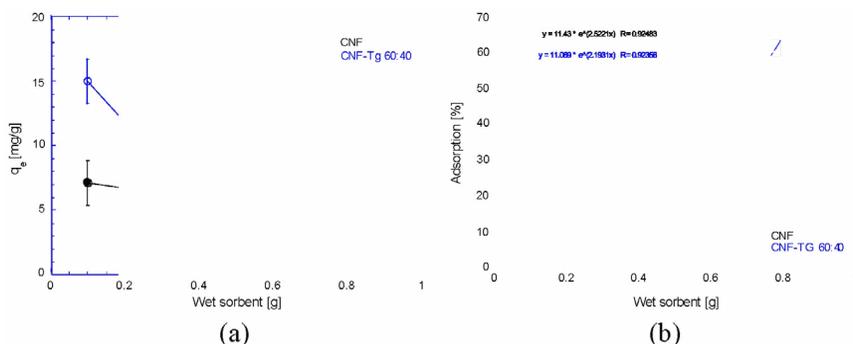


Figura 5. (a) Capacidad de adsorción y (b) porcentaje de remoción utilizando los datos de las isotermas variando la cantidad de adsorbente – esferas de CNF y CNF-TG 60:40– desde 0.1 a 0.8 g en soluciones con 15 ppm de azul de metileno

Además, el bajo contenido en sólidos del CNF-TG 60:40 no impidió que se formara la estructura y su rendimiento fue similar al de las esferas de CNF puro. Con solo 8 mg de masa húmeda se consiguió eliminar alrededor del 50 % del colorante de 15 ppm. Esto abre la posibilidad de generar adsorbentes para el tratamiento del agua utilizando hasta un 40 % de carbohidratos alternativos de bajo coste.

Conclusiones

En este trabajo, hemos sido capaces de generar esferas de celulosa a partir de nanofibrilas de celulosa, en lugar de la tradicional pulpa de molino tratada, diversificando las materias primas al utilizar fuentes alternativas como subproductos de otras operaciones agroindustriales (Gómez-Maldonado et al., 2020). Además, se demostró que hasta un 40 % de la celulosa puede ser sustituida por otros carbohidratos (por ejemplo, goma de Tara).

Cuando se probaron las esferas para adsorber colorantes que comúnmente son desechados, como el azul de metileno, se observó que las esferas que contenían goma de Tara habían mejorado la adsorción en un 39.6 % en los experimentos isotérmicos. Además, cuando se varió la concentración de sorbente, esta mejora del 38 % se mantuvo, lo que sugiere que el mejor rendimiento se mantendrá independientemente de las condiciones.

Por lo tanto, este trabajo demostró que se pueden generar absorbentes innovadores para el tratamiento del agua utilizando diversos materiales lignocelulósicos, aprovechando no solo las nanofibrillas de celulosa, sino también las gomas utilizadas hoy en día para productos de gama baja. Además, el uso de la goma de Tara también podría reducir el precio de los adsorbentes a base de celulosa, ya que las gomas tienen un coste de producción más bajo y, al mismo tiempo, están muy disponibles. Por lo tanto, la sustitución de un alto porcentaje de la masa sólida por estas gomas resultará en una alternativa más barata para el tratamiento del agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al The Bioenergy Center of Auburn University el acceso a su analizador termogravimétrico.

Financiamiento

Este trabajo ha sido financiado por la National Science Foundation CAREER (premio 2119809) a través del programa BMAT de la División de Investigación de Materiales y el programa EPSCoR. También se ha contado con el apoyo del Instituto Nacional de Alimentación y Agricultura del USDA, el programa Hatch (ALA013-17003) y el programa McIntire-Stennis (1022526). Se agradece el apoyo financiero de la Facultad de Ciencias Forestales y de la Fauna Silvestre de la Universidad de Auburn para la realización de este trabajo. Los autores también desean agradecer al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica Prociencia, a través del proyecto no.09-2020-FONDECYT-BM y al Instituto de Investigación Científica (IDIC) de la Universidad de Lima por su apoyo financiero para la estadía de investigación.

Referencias

- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces* (6th ed.). Wiley-Interscience publication.
- Ali, I. (2012). New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews*, 112, 5073–5091. <https://doi.org/10.1021/cr300133d>
- Bartczak, P., Klapiszewski, Ł, Wysokowski, M., et al. (2017). Treatment of model solutions and wastewater containing selected hazardous metal ions using a chitin/lignin hybrid material as an effective sorbent. *Journal of Environmental Management*, 204, 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.059>
- Cai, Z., Sun, Y., Liu, W., et al. (2017). An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 15882–15904. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9003-8>
- Cao, X., Wang, X., Ding, B., Yu, J., & Sun, G. (2013). Novel spider-web-like nanoporous network based on jute cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 2041–2047. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.085>

- Chen, Y., Xu, L., Wang, Y., et al. (2020). Characterization and functional properties of a pectin/tara gum based edible film with ellagitannins from the unripe fruits of *Rubus chingii* Hu. *Food Chemistry*, 325, 126964. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126964>
- Dai, H., Chen, Y., Ma, L., et al. (2021). Direct regeneration of hydrogels based on lemon peel and its isolated microcrystalline cellulose: Characterization and application for methylene blue adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 191, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.063>
- El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2006). Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.015>
- Fan, M., Dai, D., & Huang, B. (2012). *Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres*. *Fourier Transform – Materials Analysis*. <https://doi.org/10.5772/35482>
- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30, 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- Freundlich, H. (1907). *Über die adsorption in Lösungen*. *Zeitschrift Für Phys Chemie*, 57U, 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Gomez-Maldonado, D., Filpponen, I., Johansson, L. S., et al. (2021a). Environmentally dependent adsorption of 2,4-dichlorophenol on cellulose-chitosan self-assembled composites. *Biopolymers*. <https://doi.org/10.1002/bip.23434>
- Gómez-Maldonado D., Hernández-Guerrero M., López-Simeon R., et al. (2020). Lignocellulosic-derived nanostructures from latin american natural resources: Extraction, preparation, and applications. In: *Lignocellulosis*. Elsevier, pp 91–115
- Gong, J., Li, J., Xu, J., et al. (2017). Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Advances*, 7, 33486–33493. <https://doi.org/10.1039/c7ra06222b>
- Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, Gürses MS (2016) Classification of dye and pigments. In: *Dyes and pigments*. Springer, pp 31–45

- Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., et al. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: *A review. Cellulose*, 22, 935–969. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0551-0>
- Kardam, A., Raj, K. R., Srivastava, S., & Srivastava, M. M. (2014). Nanocellulose fibers for biosorption of cadmium, nickel, and lead ions from aqueous solution. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 385–393. <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0634-2>
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., et al. (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie, International Edition*, 50, 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Lang, A. R. (2009). *Dyes and pigments: new research*. Nova Science Publishers.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Larsson, E., Sanchez, C. C., Porsch, C., et al. (2013). Thermoresponsive nanofibrillated cellulose by polyelectrolyte adsorption. *European Polymer Journal*, 49, 2689–2696. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.05.023>
- Liu, Y. (2008). New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320, 275–278. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.032>
- Liu, J., Wang, L., Li, J., et al. (2020). Degradation mechanism of Acacia mangium tannin in NaOH/urea aqueous solution and application of degradation products in phenolic adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 98, 102556. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102556>
- Lombardo, S., & Thielemans, W. (2019). Thermodynamics of adsorption on nanocellulose surfaces. *Cellulose*, 26, 249–279. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-02239-2>
- Long, L. Y., Weng, Y. X., & Wang, Y. Z. (2018). Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. *Polymers (base)*, 8, 1–28. <https://doi.org/10.3390/polym10060623>
- Lopez-Sanchez, P., Schuster, E., Wang, D., et al. (2015). Diffusion of macromolecules in self-assembled cellulose/hemicellulose hydrogels. *Soft Matter*, 11, 4002–4010. <https://doi.org/10.1039/c5sm00103j>

- Luan, Q., Zhang, H., Lei, Y., et al. (2021). Microporous regenerated cellulose-based macrogels for covalent immobilization of enzymes. *Cellulose*, 28, 5735–5744. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03887-7>
- Ma, Q., & Wang, L. (2016). Preparation of a visual pH-sensing film based on tara gum incorporating cellulose and extracts from grape skins. *Sensors Actuators, B Chem*, 235, 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.107>
- Ma, Q., Hu, D., & Wang, L. (2016). Preparation and physical properties of tara gum film reinforced with cellulose nanocrystals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 606–612. <https://doi.org/10.1016/j.ij-bio mac.2016.01.104>
- Mahmoud, H. R., El-Molla, S. A., & Saif, M. (2013). Improvement of physicochemical properties of Fe₂O₃/MgO nanomaterials by hydrothermal treatment for dye removal from industrial wastewater. *Powder Technology*, 249, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.021>
- Mohammed, N., Grishkewich, N., Berry, R. M., & Tam, K. C. (2015). Cellulose nanocrystal–alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions. *Cellulose*, 22, 3725–3738. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0747-3>
- Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Djelad, A., et al. (2020). Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiitechitosan composite beads. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115399. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115399>
- Mondal, H., Karmakar, M., Chattopadhyay, P. K., & Singha, N. R. (2019). Starch-g-tetrapolymer hydrogel via in situ attached monomers for removals of Bi(III) and/or Hg(II) and dye(s): RSM-based optimization. *Carbohydrate Polymers*, 213, 428–440. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.035>
- Ponce, S., Chavarria, M., Norabuena, F., et al. (2020). Cellulose microfibrils obtained from agro-industrial tara waste for dye adsorption in water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231,. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04889-0>
- Prado, B. M., Kim, S., Özen, B. F., & Mauer, L. J. (2005). Differentiation of carbohydrate gums and mixtures using fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53, 2823–2829. <https://doi.org/10.1021/jf0485537>

- Prasad, K., Mine, S., Kaneko, Y., & Kadokawa, J. I. (2010). Preparation of cellulose-based ionic porous material compatibilized with polymeric ionic liquid. *Polymer Bulletin*, *64*, 341–349. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0144-x>
- Qiu, X., & Hu, S. (2013). “Smart” materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications. *Materials (basel)*, *6*, 738–781. <https://doi.org/10.3390/ma6030738>
- Rahimian, R., & Zarinabadi, S. (2020). A review of studies on the removal of methylene blue dye from industrial wastewater using activated carbon adsorbents made from almond bark. *Progress in Chemical and Biochemical Research*, *3*, 251–268.
- Ruan, C., Strømme, M., & Lindh, J. (2016). A green and simple method for preparation of an efficient palladium adsorbent based on cysteine functionalized 2,3-dialdehyde cellulose. *Cellulose*, *23*, 2627–2638. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0976-0>
- Ruan, C. Q., Strømme, M., & Lindh, J. (2018). Preparation of porous 2,3-dialdehyde cellulose beads crosslinked with chitosan and their application in adsorption of Congo red dye. *Carbohydrate Polymers*, *181*, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.072>
- Shore, J. (2002). *Colorants and auxiliaries : organic chemistry and application properties*. Society of Dyers and Colourists.
- Tran, C. D., Duri, S., Delneri, A., & Franko, M. (2013). Chitosan-cellulose composite materials : Preparation, characterization and application for removal of microcystin. *Journal of Hazardous Materials*, *253*, 355–366.
- Trygg, J., & Fardim, P. (2011). Enhancement of cellulose dissolution in water-based solvent via ethanol-hydrochloric acid pretreatment. *Cellulose*, *18*, 987–994. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9550-y>
- Trygg, J., Fardim, P., Gericke, M., et al. (2013). Physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads. *Carbohydrate Polymers*, *93*, 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.085>
- Trygg, J., Yildir, E., Kolakovic, R., et al. (2014). Anionic cellulose beads for drug encapsulation and release. *Cellulose*, *21*, 1945–1955. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0253-z>
- Trygg, J., Yildir, E., Kolakovic, R., et al. (2015). Solid-state properties and controlled release of ranitidine hydrochloride from tailored oxidised

- cellulose beads. *Macromolecular Materials and Engineering*, 300, 210–217. <https://doi.org/10.1002/mame.201400175>
- Wang, D. M., Hao, G., Shi, Q. H., & Sun, Y. (2007). Fabrication and characterization of superporous cellulose bead for high-speed protein chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1146, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.089>
- Wang, J., Wei, L., Ma, Y., et al. (2013). Collagen/cellulose hydrogel beads reconstituted from ionic liquid solution for Cu(II) adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 98, 736–743. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.001>
- Wang, X., Jiang, C., Hou, B., et al. (2018). Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. *Chemosphere*, 206, 587–596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.183>
- Wu, Y., Ding, W., Jia, L., & He, Q. (2015). The rheological properties of tara gum (*Caesalpinia spinosa*). *Food Chemistry*, 168, 366–371. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.083>
- Yamane, C., Aoyagi, T., Ago, M., Sato, K., Okajima, K., & Takahashi, T. (2006). Two different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy. *Polymer Journal*, 38, 819–826. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2005187>
- Zhang, L., Zhou, J., & Zhang, L. (2013). Structure and properties of β -cyclodextrin/cellulose hydrogels prepared in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 94, 386–393. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.12.077>

