



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Forestales -Programa de Magister en Ciencias Forestales

**Producción y caracterización de nanofibras de celulosa
desde diferentes especies de *Eucalyptus* para
biomateriales en base de celulosa**

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias Forestales

MATIAS GONZALO VÁSQUEZ PALACIOS
CONCEPCIÓN-CHILE
2018

Profesor Guía: Regis Teixeira Mendonça
Dpto. de Manejo de Bosques y Medio Ambiente
Facultad de Ciencias Forestales
Universidad de Concepción

Producción y caracterización de nanofibras de celulosa desde diferentes especies de *Eucalyptus* para biomateriales en base de celulosa

Comisión Evaluadora:

Regis Teixeira Mendonça (Profesor guía)
Ingeniero Químico, Dr

Miguel Pereira (Profesor co-guía)
Ingeniero Civil Químico, Dr.

Pablo Reyes
Químico, Dr.

Director de Postgrado:
Regis Teixeira Mendonça
Ingeniero Químico Dr.

Decano Facultad de Ciencias Forestales:
Jorge Cancino Cancino
Ingeniero Forestal, Dr.



AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a en primer lugar a mi familia, mis padres y abuelos y a mi novia Graciela, por el apoyo brindado en todo momento.

A mi profesor guía, Dr. Regis Teixeira Mendonça, por su orientación académica, comprensión y ayuda durante el magíster.

Al proyecto FONDECYT N° 1160306 por el financiamiento entregado para el desarrollo de esta tesis.

Al Proyecto CYTED “Nanocelia” y a la Dirección de Postgrado UdeC por el financiamiento para realizar pasantía de investigación en la Universidad de Girona, España.

Al Dr. Marc Delgado (Universidad de Girona) por la supervisión y apoyo durante la estadía de investigación en España.

Al Dr. Miguel Pereira Soto por su colaboración al permitir realizar análisis de muestra en el Laboratorio de Productos Forestales, además de su buena disposición ante consultas de él y su equipo de trabajo.

A la Facultad de Ciencias Forestales y su equipo de postgrado, por su buena disposición y gestión en tramites generados en el programa.

A todos los colegas del Laboratorio de Recursos Renovables del Centro de Biotecnología, especialmente al equipo que comprende el área de Química de la Madera, Isabel Carrillo, Claudia Vidal, Francisco Vásquez, Carolina Puentes y Juan Pedro Elissetche, por su apoyo y orientación en los trabajos prácticos que se realizaron en esta tesis.

RESUMEN

El género *Eucalyptus* es una importante fuente de fibra para fabricación de papel en el mundo. El interés que se tiene en la madera de *Eucalyptus* es principalmente por las características y propiedades como fuente de celulosa para fabricación de papeles y cartones. Las modificaciones químicas realizadas en la celulosa les otorgan diferentes propiedades y características a estos derivados, permitiendo que esta tenga distintos usos a nivel industrial. Entre los derivados producidos desde celulosa, están las nanofibrillas de celulosa (CNF), que se proponen como un derivado que tiene gran potencial industrial, debido a sus características y propiedades como alta resistencia combinada con su bajo peso molecular. Las características físicas y químicas de las pulpas son importantes cuando se quiere producir nanofibras con características deseadas, ya que el origen de la materia prima afecta las propiedades y características de las nanocelulosa. En este trabajo, se utilizaron cinco especies de eucalipto (*E. globulus*, *E. smithii*, *E. badjensis*, *E. benthamii* y un híbrido de *E. nitens* x *E. globulus*) y se realizaron pulpajes kraft usando distintas concentraciones de alcalí activo (14 a 21%) en el licor de cocción. Con los resultados obtenidos se seleccionaron las pulpas kraft con un número kappa menor a 18 para ser blanqueadas con hipoclorito de sodio. A las pulpas blanqueadas se les determinó blancura, número kappa y viscosidad. En consideración con los resultados obtenidos, fue seleccionada la pulpa de *E. globulus* para ser utilizado en la producción de nanofibras de celulosa. Esta pulpa Kraft blanqueada de *E. globulus* posee una viscosidad de 855 cm³/kg, número kappa de 0,6 y blancura de 91%. Para la producción de nanofibras de celulosa, la pulpa blanqueada fue pretratada mediante la oxidación por TEMPO (tetrametilpiperidina-N-oxilo), con 25 mmol/L de hipoclorito de sodio, para luego ser homogeneizada con 6 ciclos usando un homogeneizador PANDA Plus. Las nanofibras de celulosa obtenidas fueron estudiadas en la aplicación de tratamiento de aguas (adsorción de Cobre II), utilizando dos modificaciones de las nanocelulosas, hidrogeles de nanofibras de celulosa mezclados con alginato de sodio y aerogeles de nanofibras de celulosa modificados con distintas concentraciones de AKD (Alquil dimero ceteno). Los resultados obtenidos mostraron que los aerogeles muestreados presentan mayor capacidad de adsorción de cobre. En conclusión, las pulpas Kraft blanqueadas de diferentes especies de eucaliptos poseen el potencial para la producción de nanofibras de celulosa. Sin embargo, es necesario adecuar las condiciones de pulpaje para cada especie, para así obtener pulpas de celulosa de alta

calidad. Por otra parte, las modificaciones realizadas a las nanofibras de celulosa en la adsorción de cobre (II) demostró que los aerogeles de nanocelulosas tienen una mayor capacidad de adsorción que los hidrogeles de alginato/CNF.



ABSTRACT

The Eucalyptus family is an important source of fiber for paper making in the world. The interest in *Eucalyptus* wood is mainly due to its characteristics and properties as a source of cellulose for the manufacture of paper and cardboard. The chemical modifications made in cellulose will give different properties and characteristics to these derivatives, allowing it to have different industrial uses. Among the derivatives produced from cellulose, are the cellulose nanofibrils (CNF), which are proposed as a derivative that has great industrial potential, due to its characteristics and properties as high strength combined with its low molecular weight. The physical and chemical characteristics of the pulps are important when you want to produce nanofibers with desired characteristics, since the origin of the raw material affects the properties and characteristics of the nanocellulose. In this work, five species of eucalyptus (*E. globulus*, *E. smithii*, *E. badjensis*, *E. benthamii* and a hybrid of *E. nitens* and *E. globulus*) were used and kraft pulp were made using different concentrations of active alkali (14 to 21%) in the cooking liquor. With the results obtained, kraft pulps with a kappa number lower than 18 were selected to be bleached with sodium hypochlorite. Brightness, kappa number and viscosity were determined to the bleached pulps. In consideration of the results obtained, the *E. globulus* pulp was selected to be used in the production of cellulose nanofibers. This bleached Kraft pulp of *E. globulus* has a viscosity of 855 cm³/kg, kappa number of 06 and brightness of 91%. For the production of cellulose nanofibers, the bleached pulp was pretreated by oxidation by TEMPO (tetramethylpiperidine-N-oxyl), with 25 mmol/L of sodium hypochlorite, and then homogenized with 6 cycles using a PANDA Plus homogenizer. The cellulose nanofibers obtained were studied in the water treatment application (Copper II adsorption), using two modifications of the nanocelluloses, cellulose nanofiber hydrogels mixed with sodium alginate and modified cellulose nanofiber aerogels with different concentrations of AKD (Alkyl dimero ketene). The results obtained showed that the sampled aerogels have a higher copper adsorption capacity. In conclusion, bleached Kraft pulps of different *Eucalyptus* species have the potential to produce cellulose nanofibers. However, it is necessary to adapt the pulping conditions for each species, in order to obtain high quality pulp. On the other hand, the modifications made to the cellulose nanofibers in the copper (II) adsorption showed

that the nanocellulose aerogels have a higher adsorption capacity than the alginate / CNF hydrogels.



TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
INDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE TABLAS	xi
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
Propuesta de investigación	7
HIPOTESIS	9
OBJETIVO GENERAL	9
OBJETIVOS ESPECIFICOS	9
Capítulo II: Producción y caracterización de pulpas Kraft blanqueadas desde de diferentes especies de <i>Eucalyptus</i>	10
1. INTRODUCCIÓN.....	10
2. METODOLOGÍA.....	11
2.1. Material vegetal.....	11
2.2. Obtención de pulpa kraft blanqueadas de <i>Eucalyptus</i>	11
2.3. Caracterización de la pulpa kraft blanqueadas	12
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
4. CONCLUSION	17
Capitulo III: Aplicación de nanofibras de celulosa obtenidas desde pulpa kraft blanqueada de eucalipto en adsorción de cobre en solución acuosa.....	18
1. INTRODUCCIÓN.....	18
2. METODOLOGIA.....	19
2.1. Producción de nanofibras de celulosa	19
2.2. Caracterización de nanofibras de celulosa	20
2.3. Preparación de esferas de CNF/alginato	23
2.4. Caracterización física de esferas CNF/alginato	24
2.5. Preparación de aerogeles de CNF modificados con Dimero de alquil ceteno (AKD).....	24
2.6. Caracterización de aerogeles de CNF modificados con AKD	24
2.7. Procedimiento de captación de Cu (II) estático y continuo.	25
2.8. Curvas de saturación: Modelos matemáticos y determinación de parámetros dinámicos.....	26
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
4. CONCLUSION	41

DISCUSIÓN GENERAL	42
CONCLUSIONES	44
REFERENCIAS	45

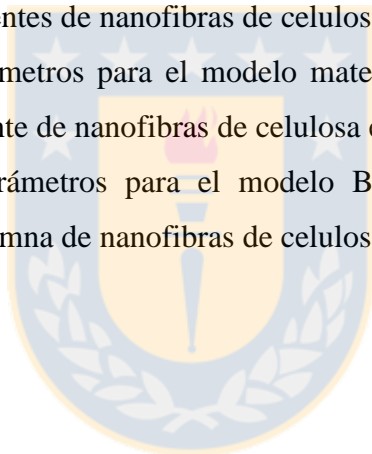


INDICE DE FIGURAS

1. Figura 1 Selectividad de pulpaje kraft de distintas especies de eucaliptos, con diferentes cargas de álcali y sulfidez constante del 30%16
2. Figura 2 Porcentaje de eliminación de cobre con diferente concentración de cobre. Se utilizaron concentraciones de: 15 mg/L; 100 mg/L y 1 g/L. Cantidad de esferas fue de 40. Tiempo de contacto: 60 min. PH inicial: 5.....32
3. Figura 3 Porcentaje de eliminación de cobre con diferente concentración de cobre. Se utilizaron concentraciones de: 15 mg / L; 100 mg / L y 1 g / L. Cuatro muestras de aerogeles CNF con peso seco: 0,021 g \pm 0,001. Tiempo de contacto: 60 min. PH inicial: 5.6.....32
4. Figura 4 Capacidad de adsorción de diferentes muestras de perlas de nanofibras y alginato de celulosa. Tres concentraciones de cobre: 40 esferas. Tiempo de contacto: 60 min. PH inicial: 5.....35
5. Figure 5 Capacidad de adsorción de diferentes muestras de aerogeles de nanofibras de celulosa. Cuatro muestras de aerogeles CNF con peso seco: 0,021 g \pm 0.001. Tiempo de contacto: 60 min. PH inicial: 5.6.....35
6. Figura 6 Curvas de rotura de adsorción de Cu (II) en tres muestras diferentes de aerogeles de CNF y esferas de alginato. Concentraciones iniciales: 0,1 g/L. Un tiempo operacional suficiente para lograr la saturación de las diferentes muestras de aerogeles.....39

INDICE DE TABLAS

1. Tabla 1. Caracterización química de madera de distintas especies de eucalipto.....	14
2. Tabla 2. Caracterización física y química de las pulpas blanqueadas de las distintas especies de eucalipto	16
3. Tabla 3 Propiedades físicas y químicas de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO.....	29
4. Tabla 4 Propiedades físicas de las esferas de alginato / CNF.....	30
5. Tabla 5 Características físicas de los aerogeles de CNF no modificados y modificados con diferentes porcentajes de AKD.....	31
6. Tabla 6 Valor de parámetro de la isoterma de absorción del modelo de Langmuir para la columna de muestras diferentes de nanofibras de celulosa.....	39
7. Tabla 7 Valor de los parámetros para el modelo matemático Yoon y Nelson para la columna de muestra diferente de nanofibras de celulosa en flujo continuo.....	40
8. Tabla 8 Valor de los parámetros para el modelo Bohart-Adams matemático para diferentes muestras de columna de nanofibras de celulosa en flujo continuo.....	40



CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

Las especies del género *Eucalyptus* son latifoliadas ampliamente utilizadas en la industria de la celulosa para producir pulpa grado papel y sus derivados. La madera de *Eucalyptus* presenta características de interés para la industria, debido principalmente a su rápido crecimiento, alto rendimiento de pulpa de celulosa, la forma recta del fuste, amplia adaptabilidad a condiciones ecológicas, fácil manejo de la plantación y las propiedades de la madera que le otorgan múltiples usos (Ramírez et al. 2009). El género está representado por más de 600 especies y variedades, pero no todas son comercialmente utilizadas. Nueve especies del género de *Eucalyptus* y algunos híbridos representan más del 90% de las plantaciones comerciales encontradas en el mundo. Dentro de las especies más ampliamente usadas están *Eucalyptus globulus* Labill, *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh., *Eucalyptus grandis* W.colina ex Maiden, *Eucalyptus saligna* Sm. y *Eucalyptus urophylla* S.R.Blake (Cardwell y Cundall 1976; Ito 1977; Dias y Corrêa 1980; Scallan 1983). La pulpa grado papel es el principal producto obtenido desde la madera y representa casi el 98% de la producción total de pulpas, seguido en menor extensión de la funcionalización para derivados (Laroze y Ortiz, 2007).

Por otra parte, la necesidad de disponer de agua limpia ha llevado a buscar y garantizar agua de calidad para diversos usos. Se buscan nuevas alternativas que ayuden a mitigar el deterioro en la calidad del agua por presencia de contaminantes químicos. Los iones metálicos son compuestos que se pueden encontrar en las aguas y son considerados contaminantes, ya que causan la toxicidad que puede provocar sobre los seres vivos. El grado de toxicidad de los iones metálicos dependerá del metal y del estado de oxidación en que se encuentre. Debido a la gran demanda de metales que han sido utilizados a través de los años por los procesos industriales ha traído como consecuencia la emisión al medio ambiente, ya sea al aire o a las aguas superficiales, pero frecuentemente los contaminantes se encuentren en solución acuosa. Durante los últimos años ha incrementado mucho la presencia de metales pesados en el medio ambiente como consecuencia del gran crecimiento industrial. Así pues, metales como cadmio, zinc, cobre, níquel, plomo, mercurio y cromo han sido detectados disueltos en aguas naturales causadas por los efluentes de aguas residuales de industrias tales como de

recubrimiento de superficies, fabricación de baterías, minería, entre otras (Kadirvelu, 2001;Williams, 1998). Es por esto, que los materiales derivados desde la madera son un atractivo candidato para la innovación y aplicación en necesidades actuales como es la purificación y tratamiento de aguas residuales. Para esto, la madera debe pasar por diferentes procesos de conversión química que permitirán aprovechar las propiedades superiores que presenta las fibras de celulosa.

Los procesos de obtención de pulpa de celulosa se clasifican en mecánicos y químicos. Combinaciones de éstos dan lugar a procedimientos químico-mecánicos o semiquímicos (Biermann 1996). Pero el proceso predominante a nivel mundial es el proceso químico kraft. El objetivo del proceso de pulpaje químico es la liberación de la fibra desde una matriz de madera a través de la deslignificación de astillas. La deslignificación es alcanzada por un tratamiento de elevada temperatura (130-170°C) con reactivos químicos, en el cual la lignina es disuelta en el licor de cocción. Sin embargo, dicho proceso logra remover entre 90-95% del total de la lignina y no es selectivo, ya que puede remover fracciones de hemicelulosas y celulosa, las cuales pueden ser transformadas a una serie de productos de degradación (Ek 2009). El licor del pulpaje está compuesto por hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S), los cuales buscan romper enlaces de la lignina disminuyendo la masa molar y generando fragmentos que se solubilizan en el licor de pulpaje. Las especies reactivas corresponden a los iones hidróxido e hidrosulfuro (OH⁻ y HS⁻, respectivamente) y reaccionan con la lignina, formando tioligninas (Sjöström y Alén 2013). Este tratamiento químico ocasiona la ruptura de los enlaces β-O-4 y la liberación de los grupos metoxilos degradando la lignina en fragmentos más solubles en el licor de pulpaje.

La calidad de la pulpa es primordial y depende de las propiedades de la madera y condiciones de pulpaje y de blanqueo (Jahan et al. 2008). Existen términos usados generalmente cuando se elabora pulpa a partir de procesos químicos que son importantes, como el índice kappa, que es una medida de la lignina contenida en la pulpa. A medida que el número kappa es más alto, significa que hay un mayor contenido de lignina. La viscosidad es una medida de longitud de las cadenas de celulosa (grado de polimerización, DP). La solubilización de las

hemicelulosas se realiza con el método de solubilidad en álcali, que determina el contenido de hemicelulosas residual en la pulpa (Biermann 1996, Sixta et al. 2004, 2008).

La investigación de celulosa en aplicaciones de valor añadido ha generado nuevos productos que se pueden obtener a partir de la pulpa de celulosa, esto se ve reflejado en un aumento en los avances en la producción de nanofibrillas de celulosa (CNF) debido a su alto interés en aplicaciones industriales. Las nanocelulosas, son aquellas fibras de celulosa que poseen un diámetro entre 1-100 nm. Métodos de pretratamiento como, por ejemplo, la oxidación mediada por tetrametilpiperidina-N-oxilo (TEMPO) o hidrólisis enzimática y carboximetilación, que tienen como objetivo facilitar la disgregación de las fibras, permitiendo que las nanofibrillas de celulosas se conviertan en un material más atractivo para el desarrollo de nuevos materiales (Nechporchuk et al 2016). Sin embargo, existen post-tratamientos aplicados a los CNF, principalmente modificaciones químicas superficiales, a diferencia de los pretratamientos que se focalizan en disminuir la demanda de energía. Estos post-tratamientos están enfocados en producir CNF con nuevas propiedades, como, por ejemplo, la utilización de nanofibras de celulosa como mecanismo de filtración.

La producción de nanofibrillas de celulosa (CNF) mediante la fibrilación de las fibras de celulosa a nanoescala requiere de tratamientos mecánicos. Los métodos de producción de CNF son similares a los utilizados en la industria papelera, están la refinación sucesiva, hidrólisis enzimática, nuevamente refinado y finalmente homogenización; la oxidación mediada por TEMPO, seguida por homogenización; carboximetilación seguida de homogenización. Existen estudios que demuestran que dependiendo del origen de la materia prima y el método de producción de nanofibras, las características son distintas. Por lo tanto, el proceso de producción es una combinación de diferentes tratamientos, donde las características de las CNF pueden variar dependiendo de la materia prima y técnicas de obtención de celulosa. Estas diferencias se encuentran a nivel supramolecular y químico, como es la química superficial, cristalinidad y grado de polimerización de la celulosa (Siró y Plackett 2010 y Nechporchuk et al 2016).

El proceso de desestructuración se inicia a partir de las fibras de celulosa hasta conseguir las nanofibras de celulosa, pasando por las macrofibrillas y los haces de nanofibras. Entre los pretratamientos, la oxidación catalizada por TEMPO ha abierto un nuevo campo de conversión química eficiente y selectiva de grupos hidroxilos a grupos aldehídos, cetonas y grupos carboxilos en condiciones suaves (Saito et al. 2007). El mecanismo de oxidación por el cual se rige la reacción TEMPO es la oxidación del carbono 6 (C6) de la cadena de celulosa, acción en conjunto del TEMPO, hipoclorito de sodio (NaClO) y el bromuro de sodio (NaBr). Además, al oxidar los grupos hidroxilos a carboxilos, grupos con mayor volumen específico facilitan la desestructuración de la fibra, debido a repelencia de cargas internas que se generan. Por otra parte, el pretratamiento enzimático se basa en la adición de endo- β -1,4-glucanasas a la suspensión fibrosa con el objetivo de atacar los enlaces β -1,4 correspondientes al carbono 1 de la primera unidad de glucosa y el carbono 4 de la consecutiva unidad de las zonas amorfas de la celulosa (Henriksson et al. 2007). Una vez finalizado el pretratamiento, comienza el proceso de desestructuración mecánica, que se puede realizar mediante tres técnicas diferentes.

El homogeneizador es un equipo que se basa en la inducción del paso de un fluido (suspensión fibrosa) a través de un anillo de compresión con un orificio de dimensiones muy reducidas. La suspensión fibrosa se ve obligada a pasar a través del orificio, debido a una presión ejercida por una bomba y un pistón. Las fuerzas que intervienen en la desestructuración son las del impacto y fricción, en este caso, entre fibras y la pared del conducto, y entre las fibras y el perímetro del orificio del anillo. También existe otro equipo desarrollado por Microfluidics Processors que se basa en el principio operacional de los homogeneizadores pero que, en este caso, la suspensión fibrosa se hace pasar a presión a través de un conducto de forma de Z, lo que genera elevadas fuerzas de fricción. Finalmente, existe un equipo de desestructuración o nanoestructuración, el Grinder, que se basa en el mecanismo de actuación de un refino de piedra convencional de las industrias papeleras, pero con la particularidad que permite un ajuste de mayor presión. (Lavoide et al. 2012; Delgado-Aguilar 2015). Luego de obtenidas las nanocelulosas, diferentes modificaciones se le pueden realizar. Por una parte, las nanocelulosas pueden ser utilizadas directamente en suspensión (hidrogeles) o bien, pueden ser secadas para formar membranas o aerogeles.

Existen dos métodos ampliamente utilizados en la preparación de aerogeles. Estos utilizan la liofilización de suspensiones de nanocelulosas. El primer método es la criogenización, que consiste en colocar el gel acuoso en un molde y sumergirlo en propano líquido a una temperatura de aproximadamente -180°C , y luego transferirlo a un horno de vacío. El segundo método es más simple, y se llama liofilización al vacío. En este caso, el gel acuoso se coloca a temperatura ambiente en un horno de vacío. Ambos métodos de fabricación de aerogeles resulta en una densidad muy baja ($0,02\text{ g/cm}^3$) y una alta porosidad del 98%.

Las propiedades de las nanocelulosas han permitido que su uso sea amplio en variadas matrices de compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos, incluso mediante modificaciones iniciales de las nanocelulosas como son los hidrogeles y aerogeles. Además, su alta relación superficie-volumen permite mejorar interacciones con unión a polímeros, otras nanopartículas, y/o moléculas pequeñas. Las propiedades intrínsecas de las CNF son atractivas para muchas aplicaciones. Particularmente, la gran área superficial, flexibilidad, propiedades de barrera y cristalinidad y la mayor cantidad de grupos hidroxilos. Todas estas propiedades influyen en la interacción, como una suspensión en líquido, como una membrana o como aerogeles. Las propiedades y características de las nanocelulosas dependerán de varios factores. Las características morfológicas de las nanocelulosas, dependerá de la fuente de celulosa y el método de producción. Las nanocelulosas poseen similares características morfológicas, pero varía en las dimensiones de las fibras. Para la observación de la morfología de las nanocelulosas existen técnicas como la microscopía de escaneo de electrón (SEM), transmisión de electrones (TEM) y fuerza atómica (AFM), que son principalmente aprovechadas para medir el diámetro. En diferentes estudios realizados con nanofibras de celulosa, fue posible determinar que existe una relación entre la materia prima, método de producción de nanofibras, influyen en el diámetro final de las nanofibrillas (Paakko et al, 2007; Iwamoo et al 2007; Lavoine et al 2012). Por otra parte, las fibras tienen distintas calidades, longitudes, ángulo de microfibrillas y composición química residual (Lignina y hemicelulosas). En un estudio realizado por Spence et al (2010), se determinó que existe una influencia de la composición química de la materia prima en la producción de nanofibras, concluyendo que la cantidad de lignina contenida en la pulpa produce nanocelulosas con

diámetros más largos. Y en el caso de las hemicelulosas, estas también influyen en la distribución del diámetro, por lo que limitaría la asociación entre las nanofibras de celulosa (Lavoine et al. 2012).

Las propiedades físicas y químicas estructurales de las nanocelulosas influirán en la aplicación mediante revestimiento, membrana y nanocomposites. Dentro de las propiedades estructurales, se ha informado que el grado de polimerización es fuertemente correlacionado con la reacción de aspecto de las nanocelulosas y con su longitud (Iwamoto et al 2007; Zimmermann et al, 2010). La química superficial y área superficial específica de las nanocelulosas son características importantes para los posts tratamientos y aplicaciones. Cuando las nanocelulosas son pre tratadas con oxidación TEMPO, esta se caracteriza mediante la determinación de los grupos carboxilos y aldehídos, mediante el método de titulación por conductividad eléctrica. El contenido de carboxilos y aldehídos en la fibra tienen un fuerte impacto sobre las propiedades de las nanocelulosas y estas se reflejan en las propiedades químicas superficiales, ya que la disposición de estos grupos carboxilos a modificarse permitirá otorgar nuevas propiedades a las nanocelulosas (Syverud et al. 2010).

La funcionalización de la celulosa ha llevado a que sea posible obtenga nuevas propiedades distintas con nuevos propósitos, distintas a las convencionales. Estos derivados de celulosa son ampliamente usados en diferentes sectores industriales como complementaria a la aplicación los cuales pueden ser encontrados en diversas industrias como aditivos en materiales de construcción, en alimentos y en productos farmacéuticos (Granström 2009).

Las nanofibras de celulosa, han sido ampliamente utilizadas como agentes de refuerzo, fabricando geles poliméricos resistentes, pero de alta flexibilidad, enfocados principalmente en aplicaciones biomedicas específicas (De france et al. 2017). Una de las formas de aplicar las nanofibras es mediante la preparación de hidrogeles, que se realiza generalmente por mezcla directa (homogeneización), polimerización in situ, o tratamiento térmico para dar hidrogeles con hasta 2,5% en peso de nanofibras de celulosa.

Los hidrogeles de nanofibras de celulosa tienen un gran potencial de ser aplicados en purificación de aguas. Las nanofibras de celulosa poseen una eficiente remoción de metales

pesados en tratamiento de agua. Ya que, las propiedades tales como su alta área superficial específica, tamaño a nanoescala, baja toxicidad, hidrofiliidad y habilidad de bioadsorción, hacen un atractivo candidato para ser usado como un purificador de agua.

Se han reportado estudios de hidrogeles de nanofibras de celulosa que han sido usados como adsorbente con una alta capacidad de hinchamiento. Yue et al. (2016) elaboró estructuras desde la mezcla de nanofibras de celulosa, alginato y poli vinial alcohol (PVA) que mostraron mayor módulo de almacenamiento y una capacidad de adsorción mayor cuando estaban reticuladas químicamente las CNF.

Por otra parte, los aerogeles son una nueva clase de materiales que tienen interés estimulado en una serie de aplicaciones (catálisis, filtraciones, injertos, amortiguación, almacenamiento de líquidos, etc). y han tenido un enorme aumento en las publicaciones científicas enfocadas en ellas. Y han ganado mucha más atención de investigadores, ya que es un método más fácil de preparar las nanofibras y combinado con otras redes poliméricas o nanomateriales funcionales. Existe variedad en las modificaciones de la superficie antes y posterior a la preparación de los aerogeles. En particular, otorgar propiedades de hidrofobicidad a los aerogeles de nanofibras de celulosa tienen el potencial para la separación de aceites de agua y contaminantes orgánicos (Aulin et al 2010; Xiao et al 2015; Tarres et al 2017). Otros estudios demuestran el potencial de los aerogeles en adsorción de cloroformo, hidrocarburos no polares, disolventes aproticos polares y aceites (Jiang, y Hsieh 2014). Xu et al (2014), demostró la eficacia química de aerogeles de nanofibras de celulosa funcionalizados con amonio en la remoción de iones de cromo (IV) de aguas residuales.

Propuesta de investigación

La demanda por celulosa obtenida desde la conversión química de la madera de *Eucalyptus* está en aumento, debido a su versatilidad para la elaboración de papeles y materiales derivados. La investigación sobre la pulpa grado papel a partir de especies de *Eucalyptus* ha sido ampliamente estudiada, y se ha reportado que las especies del género *Eucalyptus* tienen variaciones en las propiedades y características de la pulpa entre diferentes especies y entre individuos de la misma especie (Kibblewhite et al. 2001; Ona et al. 2001; Kibblewhite et al.

2004, Carrillo et al. 2018). Por otra parte, La producción de CNF, está tomando importancia, debido a las características y propiedades. Hay revisiones de nanocelulosa que tienen publicaciones relacionadas con las propiedades de las nanocelulosas, estrategias de producción y procesamiento, caracterización, rutas para la modificación química de las superficies, biocompatibilidad, toxicidad y otras posibles aplicaciones que se le han descubierto hasta la actualidad a los nanocristales de celulosa y nanofibras de celulosa. En el caso de las latifoliadas, existen estudios que utilizan pulpas kraft blanqueadas para la elaboración de CNF. Además, la obtención de nanofibrillas de celulosa, ha sido muy estudiada, reportes están focalizados en la optimización de los tratamientos químico-mecánicos, para la extracción de celulosa nanofibrilar, fuentes de celulosa, conlleva a obtener nanocelulosas con diferentes características.

Por otra parte, el cobre es un metal que habitualmente es encontrado disuelto en aguas residuales de empresas mineras, y este es capaz de provocar una toxicidad sobre los seres vivos que varía según la cantidad de iones metálicos disueltos. También el cobre es un elemento esencial para los seres humanos, al estar asociado a varias proteínas y enzimas, sin embargo, la ingesta de altas cantidades es suficiente (Mayor a 1,0 mg/L) para provocar desmineralización, causando trastornos como anemia, fatiga de las arterias y decoloración de la piel y cabello. (Acemioglu et al., 2003), En consideración con la limitada información disponible respecto a relacionar las propiedades y características de la pulpa kraft blanqueada obtenida desde diferentes especies de *Eucalyptus*, la amplia gama de aplicaciones no estudiadas de las nanofibras de celulosa y la importancia de la eliminación de metales pesados como el cobre de aguas naturales, se propone determinar la calidad de las pulpas kraft blanqueadas de diferentes especies de *Eucalyptus*. Para posterior a esto, seleccionar aquella pulpa que posea la mejor calidad mediante la determinación de las características físicas y químicas, y así producir nanofibrillas de celulosa que serán ensayadas en adsorción de cobre usando dos modificaciones (hidrogel y aerogel).

HIPOTESIS

Nanofibras de celulosa obtenidas desde pulpa Kraft blanqueada de *Eucalyptus* poseen propiedades físicas y químicas adecuadas para ser utilizadas en la producción de hidrogeles y aerogeles con una alta capacidad de adsorción de cobre en solución acuosa

OBJETIVO GENERAL

Generar pulpa Kraft blanqueada desde distintas especies de *Eucalyptus* y evaluar la potencial aplicación de las nanofibras de celulosa para la producción de biomateriales adsorbentes de cobre.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Producir y caracterizar química y físicamente las pulpas kraft blanqueadas desde distintas especies de *Eucalyptus*.
2. Producir y caracterizar nanofibrillas de celulosa obtenida a partir de pulpa kraft blanqueada de *E. globulus*.
3. Producir y caracterizar química y físicamente hidrogeles y aerogeles de nanofibras obtenidos desde celulosa de pulpa de *E. globulus*
4. Evaluar la capacidad de los hidrogeles y aerogeles de nanofibras obtenidos desde celulosa de pulpa de *E. globulus* para adsorber cobre.

Capítulo II: Producción y caracterización de pulpas Kraft blanqueadas desde de diferentes especies de *Eucalyptus*

1. INTRODUCCIÓN

Las especies del género *Eucalyptus* son latifoliadas ampliamente utilizadas en la industria de la celulosa. La madera de *Eucalyptus* presenta características de interés para la industria, debido principalmente a su rápido crecimiento, alta producción de pulpa de celulosa, la forma recta del fuste, amplia adaptabilidad a condiciones ecológicas, fácil manejo de la plantación y las propiedades de la madera que le otorgan múltiples usos (Ramírez et al. 2009). La utilización de madera de *Eucalyptus sp* para la producción de pulpa está dada principalmente por las características químicas, físicas y anatómicas de la madera que otorgan atractivas propiedades para la fabricación de papeles y derivados. Varios informes han reportado que las características morfológicas, anatómicas y químicas de diferentes especies de eucaliptos varían, y a su vez, esto también se repite en las propiedades en los productos de pulpa y papel. Entre las distintas especies de Eucaliptos, *E. globulus* tiene ventajas superiores frente a otras especies de la familia, porque posee una alta densidad de la madera y la posibilidad de fabricar pulpa Kraft con alto rendimiento y excelente calidad de fibra y propiedades de papel (Carrillo et al. 2017; Kibblewhite et al, 2001, Ramirez et al 2009). Sin embargo, otras especies de eucaliptos también son utilizados en la fabricación de papel. Como es el caso de *E. nitens* y sus híbridos entre *E. globulus* y *E. nitens* (encontrados en Chile), debido a su tolerancia a las heladas. *E. grandis* y sus híbridos con *E. urophylla* en Brasil (Carrillo et al 2017). Pero existen otras especies eucaliptos que no han sido ampliamente estudiadas y que podrían tener un potencial usos en la fabricación de derivados de celulosa.

La pulpa blanqueada de eucalipto ha sido usada principalmente en la fabricación de papel, pero también existen otras aplicaciones como es la conversión química y la formación de derivados de celulosa. Entre los cuales se encuentran la celulosa viscosa, celulosa-acetato, celulosa-xantato, carboximetil celulosa y nanocelulosas (Sixta 2006, Ek et al, 2009; Carrillo et al. 2017). Para este último subproducto, la estructura de la celulosa tiene una influencia significativa en las reacciones químicas necesarias para elaborar nanocelulosas, ya que es de

conocimiento que pulpa kraft blanqueada como las nanocelulosas, se ven influenciadas sus características por la fuente de materia prima y con las condiciones e instrumentos utilizados en su elaboración. Sin embargo, determinar la calidad de la pulpa es una manera simple de conocer el potencial que tiene la pulpa en la producción de derivados de celulosa. Es por esto, que es necesario caracterizar física y químicamente las pulpas Kraft, ya que estas características influirán en las propiedades finales de las nanocelulosa. Por lo tanto, el objetivo de este capítulo es determinar la calidad de las pulpas de diferentes especies de eucaliptos, utilizando las mismas condiciones de procesamiento y blanqueo, para conocer aquellas especies de eucalipto con atributos para la producción de derivados de celulosa mediante una características físicas y químicas.

2. METODOLOGÍA

2.1. Material vegetal

Astillas de *E. globulus*, *E. smithii*, *E. badjensis*, *E. benthamii* y un híbrido de *E. globulus* y *E. nitens* (Hibri *EnxEg*) de 6 años de edad, que provienen de plantaciones de una industria forestal de la Región del Biobío fueron tamizadas para homogenizar la muestra hasta un tamaño de 1,5 x 2,0 x 0,5 cm. Las astillas se secaron en estufa a 50°C por 2 días y se almacenaron para la posterior caracterización química y tratamientos.

Para la caracterización química se pesaron 3 g de madera molida para ser extraídas en extractor Soxhlet con acetona 90% por 16 h. La caracterización de lignina fue por hidrólisis ácida con H₂SO₄ 72%, siguiendo el procedimiento de Mendonça et al. (2008). Al mismo tiempo a las muestras extraídas se les determinaron alfa-celulosa y holocelulosa según Yokoyama et al. (2002) y Yeh et al. (2004).

2.2. Obtención de pulpa kraft blanqueadas de *Eucalyptus*

Los pulpajes kraft de las astillas de eucaliptos se realizaron en un digestor rotatorio (Regmed) que contiene 4 reactores individuales. Se utilizaron 50 gramos de muestras de madera (base seca), en una relación 4:1, con concentraciones de álcali activo (AA) serán de 14, 16, 18 y 20%, y sulfidez de 30%, ambos en base a madera seca y expresado como NaOH. El tiempo de calentamiento hasta la temperatura máxima (165°C) fue de 2,2°C/min y factor H de 800. El material resultante de cada cocción fue disgregado durante 10 min en disgregador modelo

TAPPI y luego clasificado para la remoción de rechazos en clasificador de fibras (REGMED, Brasil), con malla de clasificación de dimensiones 0,2 mm x 20 mm. La pulpa fue centrifugada por 10 min hasta 30-35% de consistencia y luego pesada. El contenido de rechazos y de humedad en la pulpa se determinó para cuantificar el rendimiento clasificado, contenido de rechazos y el rendimiento total. El número kappa se obtuvo basado en la Norma TAPPI T236 om-99.

Luego de los pulpajes en las diferentes condiciones, se realizó un gráfico de rendimiento clasificado y número kappa, para encontrar la condición de pulpaje, donde todas las especies de eucaliptos tengan un número kappa menor a 19. Después de evaluado el criterio anteriormente mencionado, se les realizó un blanqueo ECF. El blanqueo, se realizó en una etapa de blanqueo con clorito de sodio (NaClO_2). Este blanqueo consiste en usar 100 gramos de pulpa base seca y en una bolsa plástica de sellado hermético, agregando 300 mL de clorito de sodio 80g/L y 100 mL de ácido acético glacial. La reacción se realizó en un baño de agua a 90°C, donde la bolsa plástica quedó completamente sumergida durante una hora. Finalizada la reacción, la pulpa resultante fue filtrada y lavada con abundante agua destilada hasta pH neutro.

2.3. Caracterización de la pulpa kraft blanqueadas

2.3.1. Número kappa

Se determinó el número kappa de las pulpas blanqueadas de eucaliptos siguiendo la Norma TAPPI T236 om 99.

2.3.2. Viscosidad intrínseca

La viscosidad se midió con una solución de 0,5% de cupretilendiamida por el método TAPPI T 230 om-82. Para medir la viscosidad, se utilizó un viscosímetro (Standard Test ASTM D-445, IP-71, ISO-3104), con una constante a 40°C de 0,2661.

2.3.3. Determinación de blancura

La blancura de la pulpa se midió usando Fotovolt (Model 577) para esto es necesario la formación de una hoja de prueba usando un embudo Büchner (norma TAPPI T205 cm-88).

2.3.4. Análisis estadísticos

Los datos obtenidos se analizaron con un test de varianza ANOVA y un test de Tukey. Para la evaluación de las características de las pulpas se aplicó un *t*- Test (95% nivel de confianza) para determinar diferencias estadísticamente significativas entre ambas especies.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presenta la caracterización química de las muestras de madera de las distintas especies de eucaliptos. La caracterización se centró en determinar el porcentaje de extractivos, holocelulosa, alfa-celulosa y lignina (soluble e insoluble). Luego, se realizó pulpajes kraft de las diferentes especies de eucalipto, en cinco condiciones de álcali (14,16, 18, 20 y 21% de carga álcali) y las pulpas resultantes de proceso kraft se clasificaron y se les determino el rendimiento. Para conocer el contenido de lignina residual de las pulpas, se les determino el número kappa y se realizó un gráfico de dispersión entre rendimiento clasificado y numero kappa por cada una de las condiciones de carga de álcali por especie de eucalipto. Finalmente, las pulpas obtenidas se les realizó una caracterización fisicoquímica.

Los resultados de la caracterización química de las astillas de las cinco especies de eucaliptos se exponen en la Tabla 1. El contenido de holocelulosa se encontró diferencias significativas entre las distintas especies. El porcentaje fue entre 63 y 73%, siendo *E. globulus* es que posee el mayor valor y *E. benthamii* el menor valor de holocelulosa. En el caso de la alfa celulosa, *E. badjensis* tienen el valor más bajo con 48,5%, mientras que *E. globulus*, posee el mayor valor para alfa celulosa con 53%. La holocelulosa y la alfa-celulosa fueron similares a lo presentado por otros estudios, con valores entre los 60 a 78%, y 45 a 55%, respectivamente (Ramírez et al. 2009, Dutt y Tiagi, 2011, Wenzl 2012, Carrillo et al. 2018). El contenido de lignina total vario entre las diferentes especies de eucaliptos, siendo *E. globulus* es que posee el contenido más bajo de lignina con un 23%, mientras que *E. benthamii* el mayor valor con un 27%. El contenido de extraíbles presentó gran diferencia, siendo *E. benthamii* el que posee un valor de 6,7%, mientras que *E. globulus* fue el que mostro menor valor de extraíbles con un 1,5%. Las otras especies mostraron un valor de Extraíbles de alrededor 2%. Estos valores

se encuentran dentro de lo reportado (Kibblewhite et al. 2000, Pereira 2007 y Mendoza et al 2015).

Tabla 1. Caracterización química de madera de distintas especies de eucalipto.

Muestras	Holocelulosa (%)	α -celulosa (%)	Lignina Total (%)	Extractivos (%)
<i>E. globulus</i>	73,5 ^a \pm 0,5	53,0 ^a \pm 0,1	23,2 ^c \pm 0,1	1,5 ^d \pm 0,1
<i>E. badjensis</i>	69,2 ^{bc} \pm 1,3	48,5 ^b \pm 0,3	25,2 ^b \pm 0,4	2,4 ^c \pm 0,3
<i>E. smithii</i>	70,5 ^b \pm 0,1	53,5 ^a \pm 0,3	25,7 ^b \pm 0,9	2,3 ^c \pm 0,02
<i>Hibr EgxEn</i>	68,4 ^{bc} \pm 0,9	49,9 ^b \pm 0,2	25,7 ^b \pm 0,4	2,0 ^b \pm 0,03
<i>E. benthamii</i>	63,6 ^c \pm 0,7	50,3 ^b \pm 0,1	27,7 ^a \pm 0,7	6,7 ^a \pm 0,1

El resultado de la selectividad de pulpaje probadas se presentan en la figura 1, donde se relaciona el rendimiento de las pulpas clasificadas con el numero kappa respectivo para cada condición probada de álcali (14 a 21%). Para la condición alcalí 21%, todas las especies muestreadas menos *E. benthamii*, presentaron un kappa de 14, con un rendimiento alrededor del 50%. *E. benthamii*, fue el que obtuvo el rendimiento clasificado más bajo para esa condición (45%) y con el numero kappa mayor (18). Los mayores rechazos fueron encontrados en las condiciones de alcalí 14% y se encontraron en el rango de 20-30% del rendimiento total.

La calidad de la pulpa depende de las propiedades de la madera y condiciones de pulpaje y de blanqueo (Jahan et al. 2008). Existen términos usados generalmente cuando se elabora pulpa a partir de procesos químicos que son importantes, como el índice kappa, que es una medida de la lignina contenida en la pulpa. A medida que el número kappa es más alto, significa que hay un mayor contenido de lignina. La viscosidad es una medida de longitud de las cadenas de celulosa (grado de polimerización, DP). Con la finalidad de determinar las diferencias entre las características físicas y químicas de las pulpas, que existen al utilizar las mismas condiciones para todas las muestras, se utilizó como criterio de selección un numero kappa menor a 19, para blanquear las muestras con hipoclorito de sodio. Como se muestra

en la figura 1, todas las muestras alcanzaron un número kappa menor a 19 en la condición de álcali 21%. Solo fue realizada una etapa de blanqueo con hipoclorito de sodio y las pulpas resultantes fueron caracterizadas. Se les determinó el número kappa, viscosidad y blancura, como se muestra en la tabla 2, que es una caracterización típica de las pulpas Kraft blanqueadas de eucaliptos. En el caso de la blancura de las muestras, ninguna de ellas superó un 90%, pero esto se puede superar, realizando más etapas de blanqueo a la pulpa de celulosa. La medición de viscosidad es importante, debido a que el valor obtenido de viscosidad intrínseca, es un requisito esencial para la realización de modificaciones químicas de la pulpa (derivados de celulosa), ya que altos valores de viscosidad intrínseca otorgan alta resistencia y extensibilidad, propiedades físicas importantes en la producción de derivados de celulosa, por lo que es necesario que la viscosidad de la pulpa blanqueada se encuentre con valores superiores a 400 cm³/kg (Sixta et al. 2004). Como se observa en la tabla 2, todas las muestras poseen un valor superior a 400 cm³/kg de viscosidad, donde *E. globulus* tiene el valor más alto con 600 cm³/kg y *E. benthamii* se encontró con la viscosidad más baja con 494 cm³/kg. Estos bajos valores de viscosidad se deben a la severidad de la reacción de pulpaje, ya que, a mayor severidad, el grado de polimerización de la celulosa disminuye.

Para el número kappa, *E. smithii* y *E. badjensis*, muestran los valores de más altos con 3,6 y 3,9. Existen estudios que muestran que hay diferencias entre clones de *E. globulus*, y variación en sus propiedades, utilizando las mismas condiciones de pulpaje. Es por esto por lo que era de esperar que, entre diferentes especies, las características sean distintas. Por otra parte. Estudios que abordan la influencia de las condiciones de pulpaje de eucalipto, concluyen que la reacción a mayor alcalí residual y temperatura s obtienen pulpas más blandas, mientras que a bajo alcalí y temperatura favorece el rendimiento del proceso y la calidad de la pulpa, a excepción de la resistencia al desgarro. Es por esto por lo que la apropiada manipulación de las condiciones de pulpaje permite el logro de una pulpa de calidad adecuada (Colodette et al. 2002; Ramirez 2009; Dutt y Tyagi, 2011).

Con estos resultados de pulpaje y blanqueo de las distintas pulpas kraft blanqueadas de diferentes especies de eucalipto, es posible decir que utilizando un mismo método de pulpaje y blanqueo, es posible observar que se obtienen características físicas y químicas distintas, pero aun *E. globulus* sigue siendo el que posee las mejores características fisicoquímicas.

Pero se espera que reduciendo la severidad de la reacción y mejorando la secuencia de blanqueo, mejoren las características fisicoquímicas de las pulpas

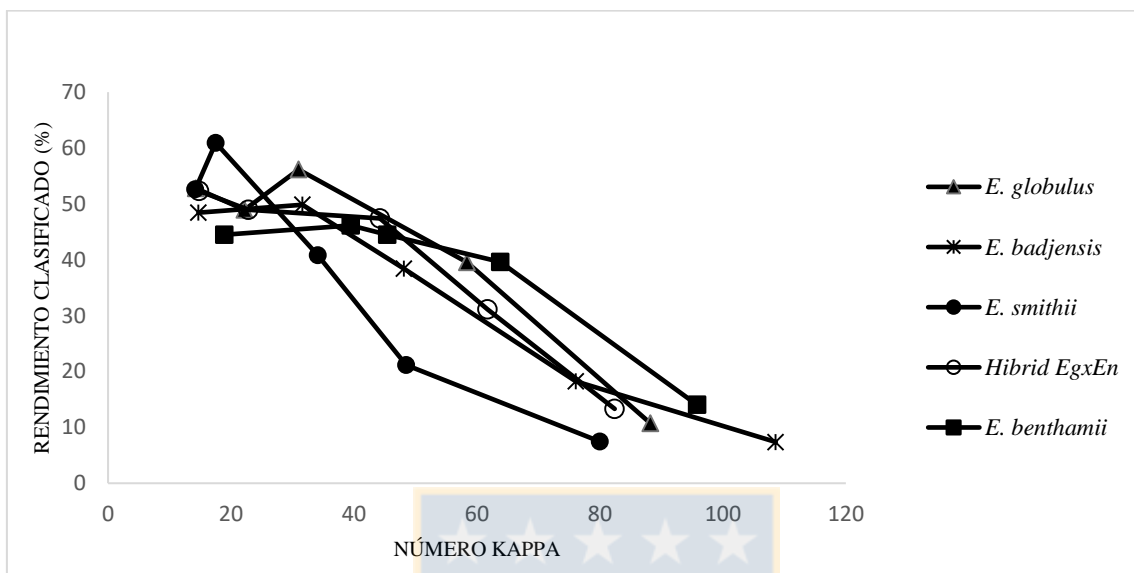


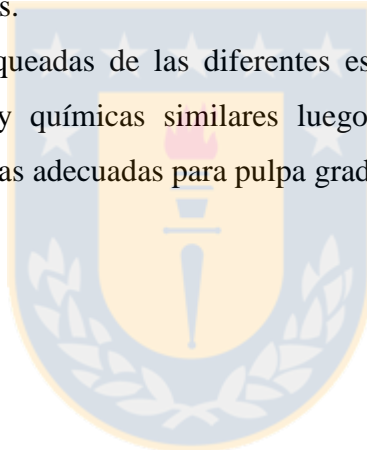
Figura 1 Selectividad de pulpaje kraft de distintas especies de eucaliptos, con diferentes cargas de álcali y sulfidez constante del 30%.

Tabla 2. Caracterización físicas y química de las pulpas blanqueadas de las distintas especies de eucalipto.

Muestras	Viscosidad (cm ³ /kg)	Numero Kappa
<i>E. globulus</i>	600 ^a ± 23	1,8 ^a
<i>E. smithii</i>	550 ^b ± 29	3,9 ^b
<i>E. badjensis</i>	591 ^{ab} ± 25	3,6 ^b
<i>E. benthamii</i>	492 ^b ± 13	1,9 ^a
Hibr EnxEg	555 ^{ab} ± 46	2,1 ^a

4. CONCLUSION

- ✓ Los análisis químicos de la madera de las diferentes especies de eucaliptos no mostraron grandes diferencias en la determinación de holocelulosa, alfa celulosa y lignina total. Sin embargo, en el caso de los extraíbles, *E. benthamii* mostro tener el más alto valor de todas las especies muestreadas.
- ✓ Las condiciones de pulpaje no condicionan obtener las mismas características físicas y químicas de la pulpa. *E. globulus*, demostró ser la especie que posee mayor rendimiento y menor número kappa. Por otra parte, es necesario ajustar las condiciones de tratamiento para cada especie, para así obtener el máximo rendimiento y mejores características.
- ✓ Las pulpas Kraft blanqueadas de las diferentes especies de eucalipto, mostraron características físicas y químicas similares luego del blanqueo, pero no todas alcanzaron características adecuadas para pulpa grado soluble.



Capítulo III: Aplicación de nanofibras de celulosa obtenidas desde pulpa kraft blanqueada de eucalipto en adsorción de cobre en solución acuosa

1. INTRODUCCIÓN

Las nanocelulosas son una clase de material natural, sustentable, que se obtiene derivado desde las fibras de celulosa. En los últimos años, las nanocelulosas han sido aplicadas como adsorbentes ya que estas poseen ventajas de facilitar la adsorción y tener un nanotamaño. El área de superficie específica de las nanofibras de celulosa (CNF) y la naturaleza fibrosa inherente y fácil de funcionalizar su superficie, en conjunto con las propiedades hidrofílicas, bajo costo, buenas propiedades mecánicas, no tóxicas y una fuente sostenible, proporcionan un gran potencial para su uso como un componente funcional implementados en filtros de agua o membranas de filtración (Ma et al. 2011; Carpenter et al 2015). Hay estudios donde informaron que la capacidad de adsorción de cobre, hierro y plata, por parte de nanocristales de celulosa son más altos que los de nanofibras de celulosa (Sehaqui et al. 2014). Sin embargo, la inclusión de grupos de unión a metales tales como grupos carboxilos, fosfatos y amina, en la superficie de la nanofibra de celulosa, aumenta su capacidad de bioadsorción. Liu et al (2015), mostro que nanofibras de celulosa fosforiladas, alcanzan una capacidad de adsorción de cobre de 114 mg/g, esto es casi diez veces más alto que las nanofibras de celulosa no modificadas. Además, hay reportes de una funcionalización cargada positivamente permite dirigir la adsorción a entidades aniónicas tales como cromo (III), cromo (IV) y arsénico (V).

La oxidación TEMPO, ha permitido abrir un campo de eficiencia y química de conversión selectiva para hidroxilos primarios a grupos carboxilatos y pequeñas cantidades de grupos aldehídos en la superficie de las microfibrillas de celulosa. Se ha informado que la adsorción de cobre utilizando nanofibras de celulosa oxidadas por TEMPO aumenta linealmente con el contenido de carboxilatos. Aunque estos estudios previos cubrieron el tema de la adsorción de metales por nanofibras de celulosa TEMPO, los estudios se centraron en su capacidad de

adsorción de metales y comparar en tres distintos tipos de nanocelulosas (Saito y Isogai 2005; Liu et al. 2016).

Es por esto, que este trabajo tiene como objetivo conocer el comportamiento de nanofibras de celulosa oxidadas por TEMPO obtenidas desde pulpa Kraft de *E. globulus*, en adsorción de cobre en solución acuosa utilizando dos modificaciones de nanocelulosas (hidrogeles y aerogeles). Donde los hidrogeles fueron funcionalizadas con alginato de sodio y los aerogeles fueron hidrofobizados usando Alquil dimero ceteno (AKD).

2. METODOLOGIA

2.1. Producción de nanofibras de celulosa

La pulpa blanqueada de *E. globulus* fue proporcionada por la empresa ENCE celulosa y Energía S.A. (España) y se utilizó como materia prima para la producción de CNF. Se trata de una pulpa comúnmente usada en la industria papelera para la fabricación de papel de impresión y escritura, que presenta un número kappa de 0,6, una viscosidad media de 855,2 cm³/kg y un porcentaje de blancura del 91,1% según el proveedor. El grado de oxidación de las CNF se estableció en 25 mmoles/g de fibra. En un experimento típico, se dispersaron 15 g de fibra en agua destilada que contenía TEMPO (0,016 g por g de fibra) y NaBr (0,1 g por g de fibra). La mezcla se agitó durante 15 minutos para asegurar una buena dispersión de todos sus componentes. Luego, la cantidad deseada de NaClO se añadió gota a gota a la suspensión de pulpa manteniendo el pH en 10. Una vez que se añadió todo el NaClO, el pH se mantuvo adicionalmente en 10 por medio de adición de NaOH hasta que no se observó variación de pH. Las fibras oxidadas se filtraron y luego se lavaron con agua destilada. Seguido de esto, se homogeneizaron gradualmente suspensiones de fibra al 1% en un homogeneizador de laboratorio PANDA Plus (Gea Niro Soavi, Italia) siguiendo la secuencia de 3 pasadas a 300 bar y 3 pasadas a 600 bar. La suspensión homogeneizada se almacenó en botellas de plástico a 4°C para su uso posterior. Todos los reactivos requeridos para la oxidación se adquirieron desde Sigma Aldrich (España) y se usaron tal como se recibieron.

2.2. Caracterización de nanofibras de celulosa

2.2.1. Rendimiento de fibrilación

El rendimiento de fibrilación se determinó centrifugando una suspensión al 0,2% peso seco, a 4500 rpm durante 20 minutos para aislar la fracción nanofibrilada (contenida en el sobrenadante) de la no fibrilada y parcialmente fibrilada, retenida en la fracción de sedimento. EL sobrenadante se retiró del recipiente y el sedimento se eco en horno a 105°C hasta peso constante. El rendimiento de la fibrilación se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Rendimiento} = \left(1 - \frac{\text{Peso seco del sedimento}}{\text{Peso de la muestra diluida}} \cdot \% \text{ contenido solido de CNF} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

2.2.2. Grado de polimerización

Para la determinar el grado de polimerización, se consideró comparar la viscosidad del solvente con la viscosidad de la disolución, ya que es posible conocer la aportación a esta propiedad que imparte el soluto. La determinación de la viscosidad se realizó mediante el uso de un viscosímetro de capilar a baja concentración; siendo la viscosidad de la solución cercana a la del solvente. Así, la determinación de la viscosidad consiste en determinar el tiempo necesario para que una solución de celulosa fluya a través del capilar (t) y compararlo con el que corresponde al solvente (t₀). A partir de ambos tiempos y de la concentración de la solución de celulosa, es posible calcular los parámetros del grado de polimerización.

Staudinger determino que la viscosidad reducida es aproximadamente proporcional al peso molecular de un polímero, desarrollando así la siguiente ecuación: $\eta_{\text{reducida}}/c = K \cdot M$, donde K es una constante y M, es peso molecular del polímero. No obstante, para muchas sustancias, la viscosidad reducida varía según la concentración; Staudinger, entonces, propuso una magnitud más apropiada: La viscosidad intrínseca (η), que es independiente de la concentración. La extrapolación, en este caso, de concentración igual a cero (disolución infinita) se hace posible representando gráficamente la viscosidad reducida y la viscosidad inherente ($\eta_{\text{inherente}} = \ln(\eta_{\text{reducido}}/c)$) en función de la concentración. El punto de intersección entre ambas rectas corresponde al valo de la viscosidad intrínseca. A partir del modelo propuesto por Staudinger, Mark-Houwink-Sakurada formularon la siguiente ecuación:

$$\eta = K * M^a \quad (2)$$

Donde η es la viscosidad intrínseca (dL/g), K y a son constantes (2.28 y 0.76 respectivamente), que dependen del sistema polímero-disolvente y M es el peso molecular (Henriksson et al. 2008)

El comportamiento de la ecuación anterior es exponencial, normalmente se aplica logaritmo neperiano para obtener un polinomio de primer orden:

$$\ln(\eta) = \ln(K) + a * \ln(M) \quad (3)$$

Los valores de las constantes dependen directamente del solvente y el soluto utilizados para la determinación de la viscosidad. Así, para determinar la viscosidad, la disolución de las fibras en cupretilendiamina se realizó de acuerdo con la norma UNE 57-039-92.

2.2.3. Water Retention Value

El “water retention value” (WRV) determina la cantidad de agua asociada químicamente a las fibras; se trata de un indicador de la capacidad que tienen de hidratación e hinchamiento. La metodología utilizada para determinar el WRV fue siguiendo la norma TAPPI UM 256. Un determinado volumen de suspensión de CNF, se divide en 2 partes iguales para ser centrifugadas a 2400 RPM durante 30 minutos para eliminar aquella agua no asociada químicamente. Se utilizó una membrana de nitrocelulosa con un diámetro de poro de 0.22 μm (millipore, Barcelona, España) en la parte inferior del tubo de centrifugado para retener las CNF. Una vez centrifugado, solo se retiraron aquellas CNF presentes en la superficie de la membrana. Luego, se determinó el peso y se dejó en una estufa a 105°C hasta peso constante. EL WRV se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\% WRV = \frac{P_h - P_s}{P_s} * 100 \quad (4)$$

Donde, P_h es el peso húmedo (después de centrifugar) y P_s es el peso seco (después del secado).

2.2.4. Determinación del contenido de carboxilos

El contenido de grupos carboxilos en las fibras se determinó mediante una titulación conductimétrica. Una muestra seca (50-100 mg) se suspendió en 15 mL de HCl 0,01M; esta

reacción intercambia los cationes de sodio enlazados a los grupos COO^- por protones (H^+). La suspensión se agitó durante 10 minutos y se determinó la conductividad en atmosfera de nitrógeno. La valoración se llevó a cabo añadiendo 0,1 mL de una solución de NaOH 0,01 M a la suspensión y anotando el valor de conductividad. Esta operación se repite hasta alcanzar una conductividad constante. Con estos valores, se representan gráficamente en la curva de valoración, revelando la presencia de un ácido fuerte (HCl) y un ácido débil, que corresponde al contenido de carboxilos. El volumen de NaOH se calculó de la curva de valoración y se aplicó a la siguiente ecuación:

$$cc = 162 \cdot (V_2 - V_1) \cdot C \cdot [w - (V_2 - V_1) \cdot C]^{-1} \quad (5)$$

Donde, V_1 y V_2 son los volúmenes equivalentes de NaOH (L), C es la concentración de NaOH (M) y w es el peso de muestra (g). Los resultados indican el contenido de grupos carboxilos en mmol de grupos COOH por gramos de CNF.

2.2.5. Demanda catiónica

La demanda catiónica de las CNF se llevó a cabo en un detector de cargas Mütek PCD 04. Primero, 0,04g de CNF seca, se disolvieron en un litro de agua destilada y fueron desintegradas en un pulper durante 10 minutos a 3000 RPM. Luego se tomó una alícuota de 10 mL y se mezclaron con 25 mL de polyDADMAC durante 5 minutos bajo agitación magnética. Seguido de esto, la muestra fue centrifugada durante 90 minutos a 4000 RPM. Pasado este tiempo, se tomaron 10 mL del sobrenadante y se adicionaron en el valorador Mütek. Se utilizó un polímero aniónico (Pes-Na) para la valoración, llevando el potencial hasta 0 mV. El volumen de polímero aniónico consumido se utilizó para calcular la demanda catiónica mediante la siguiente ecuación:

$$C_m = \frac{C_{pes-Na} \cdot V_{pes-Na}}{V_m} \quad (6)$$

Donde C_m es la concentración de la muestra (g/L), C_{pes-Na} es la concentración del polímero aniónico (Pes-Na), V_m es el volumen de muestra y V_{pes-Na} es el volumen de polímero aniónico.

2.2.6. Diámetro y superficie específica

La superficie específica y el diámetro de las CNF se determinaron a partir de la demanda catiónica y el contenido de carboxilos, según lo descrito por Tarrés et al. (2016). La estimación de la superficie específica se realizó teniendo en cuenta dos supuestos: i) la adsorción de superficie de poli-DADMAC tuvo lugar en forma de una monocapa y ii) la cadena poli-DADMAC tiene una geometría cilíndrica. La superficie de poli-DADMAC se estimó inicialmente calculando la superficie del monómero y su grado de polimerización, teniendo en cuenta las distancias de enlace y asumiendo un monómero cilíndrico ($535.87 \text{ nm}^2/\text{g}$, que es igual a $4.87 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2/\mu\text{eq-g}$).

Además, utilizando los valores obtenidos para la demanda catiónica y el contenido de carboxilos, fue posible calcular el área de superficie teórico de las CNF, mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_{CNF} = (CD - CC) \cdot S_{Poly-DADMAC} \quad (7)$$

Donde, CD es demanda catiónica, CC es contenido de carboxilos (ambos expresados en $\mu\text{eq-g} / \text{g}$) y S es la superficie específica de Poly-DADMAC, en $\text{nm}^2 / \mu\text{eq-g}$. Y finalmente, suponiendo que las nanofibras son cilindros perfectos y que la densidad de celulosa es de $1,5 \text{ g/cm}^3$, se estimó el diámetro.

2.3. Preparación de esferas de CNF/alginato

Para la formación de las esferas de CNF / alginato, se usaron tres consistencias distintas de CNF: 0.2, 0.5 y 0.8% en peso. En este experimento, se mezclaron 25 ml de suspensión de CNF con 25 ml de solución de alginato sódico al 1% en peso y se mantuvieron bajo agitación suave. La suspensión resultante se bombeó por medio de una bomba peristáltica que trabaja a $15.75 \text{ ml} / \text{h}$ de flujo continuo y está equipada con una punta de micropipeta en la salida. Las gotitas se recogieron en un tanque agitado que contenía 100 ml de solución de CaCl_2 0.5 M. Debido al intercambio iónico entre los cationes Na^+ y Ca^{2+} , se formaron esferas cuando ambas soluciones entraron en contacto. Las esferas formadas se mantuvieron bajo agitación en la solución de CaCl_2 durante 24 h para asegurar un endurecimiento adecuado. Luego, las esferas se filtraron y enjuagaron varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de cloruro de calcio de su superficie. Este proceso se llevó a cabo cuatro veces en la medida en

que se obtuvo la referencia (sin CNF) y las esferas con la solución de 0,2, 0,5 y 0,8% en peso de CNF. Todo el proceso se puede observar en la Figura 4.

2.4. Caracterización física de esferas CNF/alginato

Las esferas obtenidas se caracterizaron en términos de morfología, densidad y contenido de agua. El contenido de agua se midió mediante métodos gravimétricos: 40 esferas se suspendieron en agua durante 24 horas y luego se filtraron hasta que no se observó deshidratación. Las esferas se pesaron y luego se secaron en un horno a 105 ° C hasta peso constante. Las esferas secas fueron pesadas de nuevo. Esta metodología proporcionó la cantidad de agua por gramo seco de CNF / alginato, así como la cantidad de agua por esfera. El diámetro promedio de la esfera se determinó midiendo el diámetro de 40 esferas con un calibre Vernier con una resolución de 0,1 mm. La densidad de las esferas húmedas se determinó dividiendo el peso húmedo por el volumen promedio de las esferas.

2.5. Preparación de aerogeles de CNF modificados con Dimero de alquil ceteno (AKD)

Las nanofibras de celulosa se modificaron mediante la adición de AKD en suspensiones de 0,5% en peso de CNF con agitación suave durante 10 minutos. La cantidad de AKD se estableció en 0,5, 1,0 y 2,0% en peso, como se detalla en un trabajo previo (Tarrés et al., 2016). Las suspensiones resultantes se vertieron en placas metálicas y se congelaron a -80 ° C durante 3 h. Luego, las suspensiones congeladas se liofilizaron en un liofilizador hasta peso constante y, una vez que se sublimó toda el agua, los aerogeles obtenidos se curaron a 110 ° C durante 10 min para promover la esterificación en la superficie de las cadenas de celulosa. Finalmente, los aerogeles parcialmente modificados se molieron para ser usados en los distintos experimentos.

2.6. Caracterización de aerogeles de CNF modificados con AKD

Los aerogeles fueron caracterizados en términos de porosidad y ángulo de contacto, para ser usados en la determinación de capacidad de adsorción en condiciones estáticas y dinámicas. El grado de modificación se evaluó mediante mediciones del ángulo de contacto del agua (WCA). WCA se midió utilizando un analizador de forma de gota DSSA25 de Krüss GmbH (Alemania) ayudado por Krüss Advanced Software. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente con una frecuencia de dos mediciones por segundo. El tiempo total de prueba fue

de 60 s para cada aerogel. La porosidad expresada como porcentaje de espacio vacío se obtuvo a partir de un cálculo que incluye la densidad, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\%P = 100 \cdot \left(1 - \frac{P_{muestra}}{P_{celulosa}}\right) \quad (8)$$

Donde $P_{muestra}$ es la densidad del papel y $P_{celulosa}$ es la densidad de la celulosa, estimada en $1,50 \text{ g/cm}^3$.

2.7. Procedimiento de captación de Cu (II) estático y continuo.

Los experimentos discontinuos se realizaron a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ en tubos de vidrio con tapón que contenían 15 ml de diferentes soluciones acuosas de Cu (II). Los tubos se agitaron a 25 rpm en un mezclador giratorio (Cenco Instrument) durante una hora. Luego, las perlas y los aerogeles se filtraron a través de un papel de filtro de celulosa de $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore) y se midió el pH de la solución. La concentración de cobre inicial y final en los filtrados antes y después de la sorción, previamente acidificada, se determinaron mediante espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) en un espectrómetro de absorción Varian SpectrAA 220FS. El cobre eliminado en la fase sólida se obtuvo a partir de la diferencia entre la concentración de metal inicial y final en la solución. Por lo tanto, la cantidad relativa de cobre que se eliminó se calculó de acuerdo con la ecuación 5.

$$\%R = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \cdot 100 \quad (9)$$

donde C_i y C_{eq} son la concentración de metal de equilibrio inicial y final en solución, respectivamente.

Con el fin de investigar la influencia del contenido de NFC en la eliminación de cobre, se calculó la capacidad de adsorción del metal, esta ecuación 6 determinada a través de:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{W} \quad (10)$$

Donde V (mL) es volumen de adsorción, C_i (mmol / L) concentración inicial de metal, C_f concentración final de metal y W representan número de cuentas, en el caso de esferas y masa (g), en el caso de aerogeles.

La concentración inicial de metal fue de 15 mg / L, 0,1 g / L y 1 g / L y se determinó la influencia del contenido de NFC en las perlas de alginato, y se investigó la concentración absorbida de cobre por parte de los aerogeles NFC / AKD.

Se analizaron esferas de alginato de calcio que contenían diferentes porcentajes de suspensiones de NFC dentro del rango 0,2 – 0,8% (p / v) y aerogeles NFC que contenían diferentes porcentajes de AKD dentro de 0,5-2%. Los experimentos se llevaron a cabo en tres concentraciones diferentes de solución de Cu (II) (15 mg / L, 100 mg / L y 1000 mg / L) sobre esferas de alginato que contenían 0,0, 0,2, 0,5 y 0,8% en peso de CNF y también en aerogeles parcialmente modificadas con 0,5, 1,0 y 2,0% en peso de AKD. En el caso de las esferas, la cantidad se estableció en 40 perlas y en el caso de los aerogeles, se colocaron $2 \pm 0,1$ mg en los tubos. El pH inicial de las diferentes soluciones no se ajustó, lo que arrojó un valor de 5. Además, se llevaron a cabo experimentos continuos en una columna de vidrio con una altura de lecho de 10 cm y volumen de trabajo de 0,7854 ml / cm empaquetados con las esferas o aerogeles resultantes. La cantidad de esferas se estableció en 350 y se estableció una masa total de 0,375 g para los experimentos realizados con aerogeles. La presión máxima de trabajo de las columnas seleccionadas fue de 600 psi. El caudal se ajustó a 15,75 mL / h y la concentración de entrada de Cu (II) a 100 mg / L. La temperatura se mantuvo a 20 ± 1 ° C. El muestreo se realizó a través de un colector de fracciones automático, que recoge la solución de salida cada 30 minutos en tubos de ensayo para su posterior análisis por FAAS. El tiempo de adelanto se estableció cuando la concentración del efluente era superior a 1 mg / L y el tiempo de saturación cuando la concentración era superior al 90% de la concentración de metal de entrada.

2.8. Curvas de saturación: Modelos matemáticos y determinación de parámetros dinámicos

La forma general de predecir la curva de rotura es resolver un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que consisten en una ecuación de conservación de masa macroscópica, ecuación de tasa de absorción y ecuación de isoterma. Hay tres medios fundamentales para

formular una isoterma: el equilibrio dinámico entre fases y especies, y la teoría del potencial de adsorción. Uno tiene que determinar la mejor isoterma adecuada experimentalmente. La isoterma Langmuir supone: (1) el proceso de adsorción tiene lugar como adsorción monocapa (adsorción química), (2) la superficie del sedimento adsorbente o cada sitio de adsorción es homogénea, y (3) el calor de adsorción no varía con la cobertura. En términos de la isoterma de Langmuir, la adsorción tiene lugar cuando una molécula de soluto libre se une con un sitio de adsorción no ocupado y cada molécula adsorbida tiene el mismo porcentaje de desorción. El modelo de Langmuir se puede obtener de forma lineal, donde la ecuación es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (11)$$

Donde $b = \frac{k_a}{k_d}$

Donde q_e es el valor de q en equilibrio, q_m es la capacidad máxima de adsorción, C_e es la concentración de adsorbato en fase líquida en equilibrio, y b es la constante de Langmuir. Donde k_a se refiere al coeficiente de velocidad de adsorción del modelo cinético de Langmuir, y k_d es el coeficiente de la tasa de desorción (Azizian, 2004).

A su vez, el desarrollo de modelos que describan las curvas de rotura de procesos de adsorción en flujo continuo suele ser difícil. Debido al cambio que experimenta la concentración de la solución al desplazarse por el interior de la columna empaquetada, ya que el proceso no opera en estado estacionario (Calero et al. 2009). Además de todos los fenómenos habituales que suceden en las columnas, como son la difusión dentro de ella, en este caso hay que tener en cuenta que en las columnas tienen lugar diferentes procesos que pueden originar aún más dificultad en la descripción de la curva de rotura, como son las distintas adiciones de AKD a las nanofibras de celulosa. Sin embargo, en este trabajo se ha utilizado el modelo matemático de Yoon-Nelson para describir los datos experimentales. Yoon y Nelson desarrollaron un modelo relativamente simple orientado en la adsorción de vapores o gases en carbón activo. Este modelo asume que la disminución de la probabilidad de cada molécula de ser adsorbida es proporcional a su adsorción y la probabilidad de avance de las moléculas en el adsorbente (Xu et al. 2013). El modelo de Yoon-Nelson se presenta en la siguiente ecuación.

$$\frac{C_i}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (12)$$

Donde C_i corresponde a la concentración inicial, C a la concentración en un determinado tiempo, $K_{YN}(h^{-1})$ a la constante de proporcionalidad de Yoon-Nelson, y τ (h) hace referencia al tiempo requerido para retener el 50% de la adsorción inicial.

Para calcular los parámetros del modelo, este se ha linealizado desde la ecuación anterior.

$$\ln\left(\frac{C}{C_i - C}\right) = k_{YN}\tau - k_{YN}t \quad (13)$$

Esta ecuación genera una regresión lineal para permitir obtener el valor matemático constante de Yoon-Nelson (K_{YN}) y el tiempo requerido para la adsorción del 50% del soluto inicial (τ) (Yoon y James, 1984; Pujol, 2015).

Bohart-Adams es otro modelo matemático ampliamente utilizado para dimensionar absorbentes de camas fijas, es una de esas expresiones analíticas que se predice bajo la suposición de una isoterma rectangular, hipotetizaron que la tasa de absorción del adsorbente es proporcional a la concentración del soluto existente en el fluido a granel y la capacidad de adsorción residual (Chu 2010; Xu et al., 2013). Un papel fundamental del modelo es adecuarlo a las curvas de saturación de las camas de laboratorio, extraer los parámetros del modelo y usarlos para diseñar el tratamiento adsorbente industrial. Con parámetros calibrados correctamente, el diseño de la cama puede proceder con confianza. Este modelo describe la relación entre las concentraciones de soluto en el efluente (C) y en la entrada (C_i) a lo largo del tiempo. Además, supone que la tasa de adsorción es proporcional tanto a la capacidad residual del sólido como a la concentración de la sustancia absorbida (Chu 2010), Al igual que el modelo de Yoon y Nelson, este se puede simplificar mediante la siguiente ecuación linealizada.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_b} - 1\right) = k_{ab}C_i t - (k_{ab}N_0Z)/v \quad (14)$$

donde k_{ab} es la constante cinética en $L / mg \cdot \min$, N_0 es la capacidad de sorción volumétrica

máxima en mg / L, C_b es la concentración de soluto en el tiempo de interrupción el efluente en mg / L, C_i es la concentración de metal de entrada en mg / L, v es la velocidad de flujo lineal en cm / min Z es la profundidad del lecho de la columna en cm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el experimento de tratamiento de agua, la nanofibra de celulosa se usó a través de dos modificaciones iniciales. Una modificación fue el uso de hidrogeles con tres suspensiones diferentes en la formación de perlas de sodio alginato. Al mismo tiempo, los hidrogeles de CNF se mezclaron con tres porcentajes diferentes de AKD y luego las muestras se liofilizaron para formar aerogeles. Las muestras de aerogeles se trituraron y tamizaron para obtener una partícula de tamaño uniforme de aerogeles para realizar la prueba.

Tabla 3 Propiedades físicas y químicas de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO.

Muestra	CNF-TEMPO 25
Contenido de carboxilos ($\mu\text{eq-g/g}$)	1837 ± 99
Demanda catiónica ($\mu\text{eq-g/g}$)	2678 ± 201
Superficie específica (m^2/g)	409
Diametro (nm)	6,5
Rendimiento de fibrilación (%)	$97,8 \pm 0,9$
WRV ($\text{g H}_2\text{O/g}$)	$16,3 \pm 1,1$
Grado de polimerización (-)	203 ± 2

Para la prueba, la nanofibra celulosa TEMPO 25 se les realizó una caracterización química y física (Tabla 1), todas las características y propiedades están de acuerdo con lo informado anteriormente (Delgado-Aguilar 2015, Serra et al., 2017). El contenido de carboxilo y la demanda catiónica son propiedades químicas de importancia para esta prueba, debido a que la oxidación de TEMPO permite obtener un grupo carboxilo alto para la cadena de celulosa con respecto al blanqueo de pulpa kraft y cuando se agrega más NaClO durante la oxidación mediada por TEMPO, que también provoca un aumento en la demanda catiónica de la suspensión, eso es una ventaja a la adsorción de iones. Por un lado, la oxidación mediada por TEMPO permite fibras altamente individualizadas que se traducen en una gran superficie

específica que expone la mayoría de los grupos hidroxilo en la superficie de la fibra de celulosa. En las propiedades físicas, el alto rendimiento del porcentaje de fibrilación de CNF-T25 demuestra que la cantidad de grupos carboxilo en la celulosa determina la extensión de la liberación de microfibrillas desde la estructura principal de las fibras de celulosa durante la etapa de tratamiento mecánico. Se espera que las diluciones de CNF con alto contenido de carboxilo presenten altos grados de fibrilación. La transmitancia de CNF fue del 98%, esta alta transmitancia depende del diámetro de la fibra con la suspensión de agua. En este caso, el diámetro de CNF-T25 es menor en la nanoescala (6,5 nm). La alta densidad de grupos carboxilo en las muestras, produce repulsión entre las fibras suspendidas en agua, lo que resulta en dispersiones casi transparentes de CNF con bajas propiedades de dispersión de la luz. El valor de retenciones de agua (WRV) determina la capacidad de la fibra para absorber agua e hincharse. Este parámetro aumenta con el área de superficie específica en fibras. En este caso, el WRV aumenta más del 200%, respecto del blanqueamiento de la pasta Kraft. Las propiedades químicas y físicas de CNF-TEMPO-25 con alto contenido de carboxilo y alto valor de área de superficie específica, permite que el CNF sea un candidato excelente para aplicar en áreas como el tratamiento de agua. El grupo hidroxilo y carboxilo disponible en la superficie de la celulosa y la alta demanda catiónica de CNF-T25 pueden ser aplicados para la adsorción de metales pesados en el agua. En este trabajo, se ensayaron diferentes mezclas de suspensión de CNF con alginato de sodio en forma de perlas con diferente concentración de cobre.

Tabla 4 Propiedades físicas de las esferas de alginato / CNF

Muestras	Contenido de agua (% ± SD)	Densidad de esferas (g/mL± SD)	Diámetro de esferas (mm ± SD)
CNF 0,2% + Alginato 1%	94,83 ± 0,20	0,7513 ± 0,05	3,00 ± 0,17
CNF 0,5% + Alginato 1%	96,37 ± 0,04	0,9291 ± 0,01	3,56 ± 0,07
CNF 0,8% + Alginato 1%	95,34 ± 0,18	1,0601 ± 0,05	3,72 ± 0,42
Alginato 1%	95,35 ± 2,20	0,9533 ± 0	2,44 ± 0,03

La Tabla 4 muestra una caracterización física del alginato sódico con CNF en forma de perlas. Como control se utilizó alginato de sodio al 1% y también se usó la forma en que se

prepararon las cuentas de alginato / CNF. El diámetro de las perlas es el parámetro que tuvo diferencia, el contenido de CNF 0,2% en la matriz de alginato, aumentó un 23% y el CNF aumentó 0,8% 52%, con respecto a las perlas de alginato. El contenido de agua fue el mismo para todas las muestras y la densidad de perlas fue similar entre el alginato al 1% y el contenido de CNF 0,5 y 0,8% en perlas de alginato, en el caso de CNF 0,2% la densidad disminuyó 20%. Park et al. (2015) demostraron que la oxidación mediada por TEMPO con celulosa mejoraba la estabilidad mecánica y química de las perlas de alginato de sodio. Esto podría hacer que la celulosa participe en la reacción de reticulación y coopera bien con alginato de sodio para actuar como un marco estructural.

Para determinar la incidencia de la adición de suspensión de CNF sobre la matriz de alginato de sodio, se añadió una relación de mezcla de 1: 1 de suspensión de CNF / alginato en la formación de perlas en tres soluciones de cobre diferentes. La Figura 2 muestra un porcentaje de eliminación de cobre en concentración: 15 mg / L, 100 mg / L y 1000 mg / L. Para cobre 15 mg / L, la adsorción fue de aproximadamente 60% para todas las muestras. Cuando la concentración fue de 1000 mg / L a medida que aumenta la concentración de CNF en la matriz de alginato de sodio, el porcentaje de eliminación de cobre mejoró un 60%, respecto de las perlas de alginato de sodio en un 1%. La capacidad de adsorción (q) se presenta en la figura 3. Con el fin de verificar el efecto de la encapsulación en la eliminación de Cu (II), se comparó el resultado obtenido de la capacidad de adsorción. El valor máximo de adsorción fue para CNF 0,8% (0,12 mg Cu (II) / perla) y la absorción resultante para perlas de alginato de sodio fue 0,08 mg Cu (II) / perlas en la misma concentración de cobre. Al mismo tiempo, con 1000 mg / l de concentración de cobre, todas las muestras con suspensión de CNF añadidas a la matriz de alginato de sodio mejoraron la capacidad de adsorción de las perlas.

Tabla 5 Características físicas de los aerogeles de CNF no modificados y modificados con diferentes porcentajes de AKD.

Muestra	Angulo de contacto (H₂O) (°)	Porosidad (%)
CNF-TEMPO	0	98,13
CNF-AKD 0,5%	98,12	99,02
CNF-AKD 1%	106,12	98,89
CNF-AKD 2%	109,75	98,67

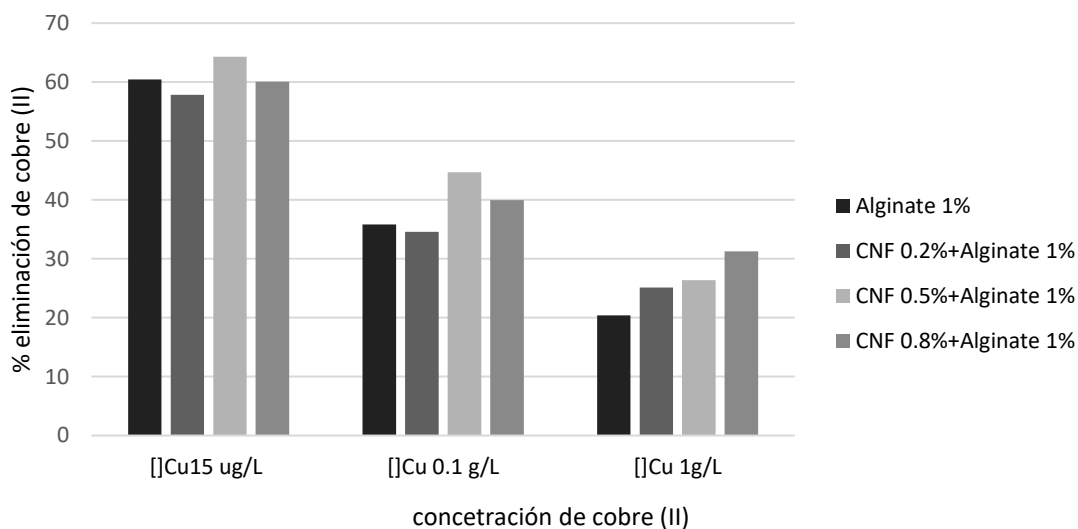


Figura 2 Porcentaje de eliminación de cobre con diferente concentración de cobre. Se utilizaron concentraciones de: 15 mg/L; 100 mg/L y 1 g/L. Cantidad de esferas fue de 40. Tiempo de contacto: 60 min. PH inicial: 5

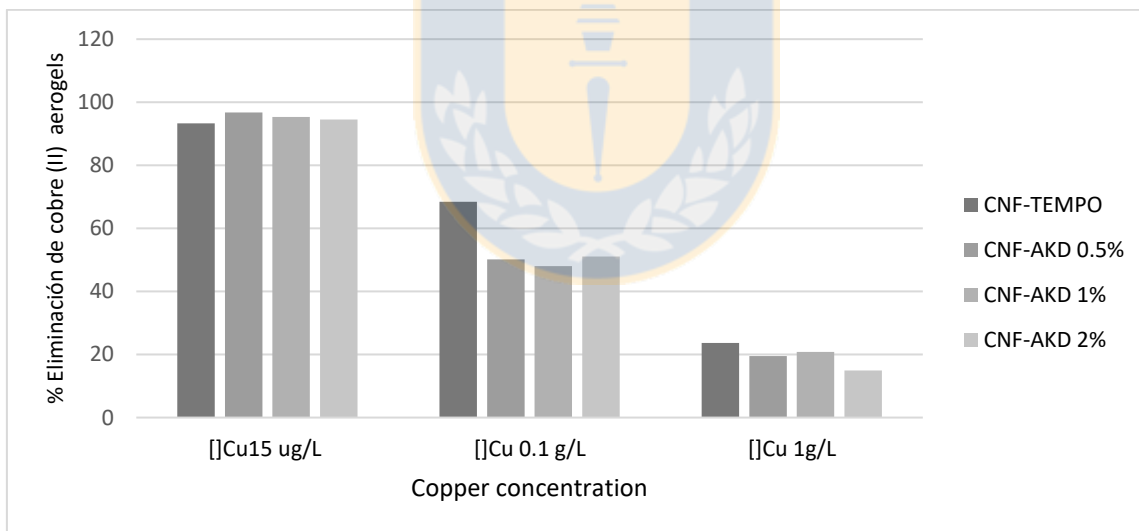


Figura 3 Porcentaje de eliminación de cobre con diferente concentración de cobre. Se utilizaron concentraciones de: 15 mg / L; 100 mg / L y 1 g / L. Cuatro muestras de aerogeles CNF con peso seco: 0,021 g ± 0,001. Tiempo de contacto: 60 min. PH inicial: 5.6

Las muestras de aerogeles de CNF modificadas con AKD se les determino la porosidad y ángulo de contacto con el agua. Todos los aerogeles presentaron porosidades entre 98-99%, como se refleja en la tabla 5. Que es un rango de acuerdo con las porosidades informadas para los aerogeles de nanofibras de celulosa, modificados o no (Aulin et al., 2010; Zhang et al 2014 y Tarres et al., 2016). Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron para evaluar cuantitativamente el grado de hidrofobización de los aerogeles obtenidos. En este sentido, la tabla 3 muestra el cambio del ángulo de contacto del agua destilada a medida que aumenta la cantidad de AKD. Esto también informado por Tarres et al. (2016).

Las muestras de aerogeles se trituraron y tamizaron con 560 μm de porosidad, para homogeneizar el tamaño de partículas de aerogel de CNF. Para realizar la prueba de captación de metal, al igual que el caso de las perlas de CNF/alginato. La prueba de captación de metal, se llevó a cabo mediante el mismo procedimiento de concentraciones de cobre (15 mg / L, 100 mg / L y 1000 mg / L). La Figura 3 muestra el porcentaje de eliminación de cobre con cada tipo de aerogel. Baja concentración de cobre (15 mg / L), el porcentaje de eliminación de cobre de todas las muestras de aerogeles fue cercano al 100%, mientras que la solución de alginato de sodio tuvo un 60% de eliminación de cobre, esto fue significativamente menor. Otra diferencia se encontró en la concentración de cobre de 100 mg / L, donde los aerogeles modificados con AKD eliminaron un 15% más que el alginato de sodio. Se encontraron aumentos de 30% en la eliminación de cobre con aerogeles de CNF sin modificación en la misma concentración. En una mayor concentración de cobre (1000 mg / L), no se encontró una diferencia significativa en el porcentaje de eliminación de cobre entre el alginato de sodio y los aerogeles de CNF. En el estudiado de He et al. (2014), los aerogeles de la nanofibra de celulosa modificada con amonio se probaron en la adsorción de metales en agua. Manifestaron que la adsorción de Cr (VI) era la eficiencia del uso de aerogeles. También muestra que la eliminación de Cr (VI) usando los aerogeles modificados y no modificados aumenta bruscamente en los primeros 20 minutos, lo que indica que hay muchos sitios de fácil acceso disponibles para una adsorción rápida. También muestra que la concentración de celulosa tiene grupos funcionales más activos en el sistema que atrapó más metal de iones del agua. Los aerogeles funcionalizados con amonio presentaron adsorción de iones metálicos del agua entre 95 y 99% en una concentración de 100 mg / l de Cr (VI).

La capacidad de adsorción fue la medición de parámetros que presentó diferencias significativas, respecto al alginato de sodio cuando la concentración de cobre fue de 100 mg / L (Figura 4). La figura 5 muestra que la cantidad de AKD añadida a la suspensión de CNF disminuye la capacidad de adsorción al aumentar la concentración de AKD, Aerogeles modificados con 2% de AKD, reduciendo la capacidad de adsorción del 35% con respecto a los aerogeles sin modificación. Esto puede explicarse porque la cantidad de AKD aumentó, la capacidad de adsorción de agua se redujo y la capacidad para formar enlaces entre el grupo carboxilo y el metal iónico disminuyó (Tarres et al., 2016). Al mismo tiempo, parte de la superficie específica de la celulosa se utiliza para los enlaces con las moléculas de AKD.

Liu et al 2016, estudio la superficie de adsorción y ensamblaje de iones de Cu(II) sobre nanofibras de celulosa. EL trabajo utilizó dos tipos de nanofibras de celulosa oxidadas por TEMPO. Estas fueron 6 mmol/L y 15 mmol/L de hipoclorito de sodio, obteniendo resultados de capacidad de adsorción máximo de 60 mg/g. A su vez, concluyó que a mayor concentración de hipoclorito de sodio en la oxidación de la celulosa en la fabricación de nanofibras, aumenta la capacidad de adsorción. Esta diferencia en la adsorción es debido principalmente a la variación en el contenido de grupos carboxilos por unidad de área superficial específica, y la adsorción de cobre por unidad de área superficial específica. Alta capacidad de adsorción de cobre, se obtiene con nanofibras oxidadas con alto contenido de carboxilatos que esta representado por una gran área de superficie específica. Por lo tanto la diferencia en la adsorción de cobre por parte de los aerogeles de nanofibras, se puede deber a la disponibilidad de carboxilatos para formar enlaces con las moléculas de cobre.

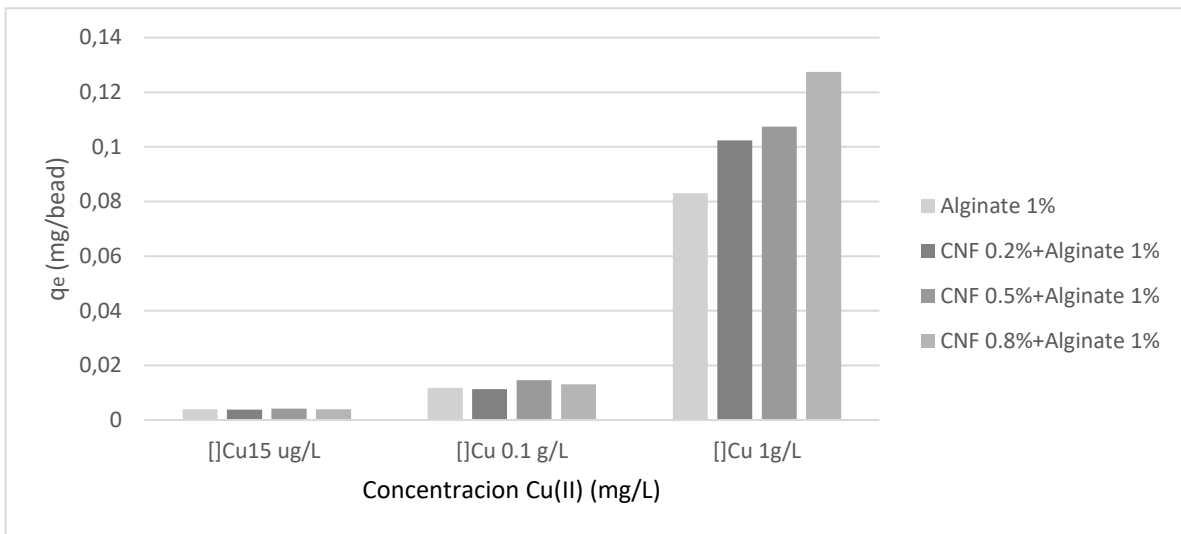


Figura 4 Capacidad de adsorción de diferentes muestras de perlas de nanofibras y alginato de celulosa. Tres concentraciones de cobre: 40 bolas. Tiempo de contacto: 60 min. PH inicial: 5

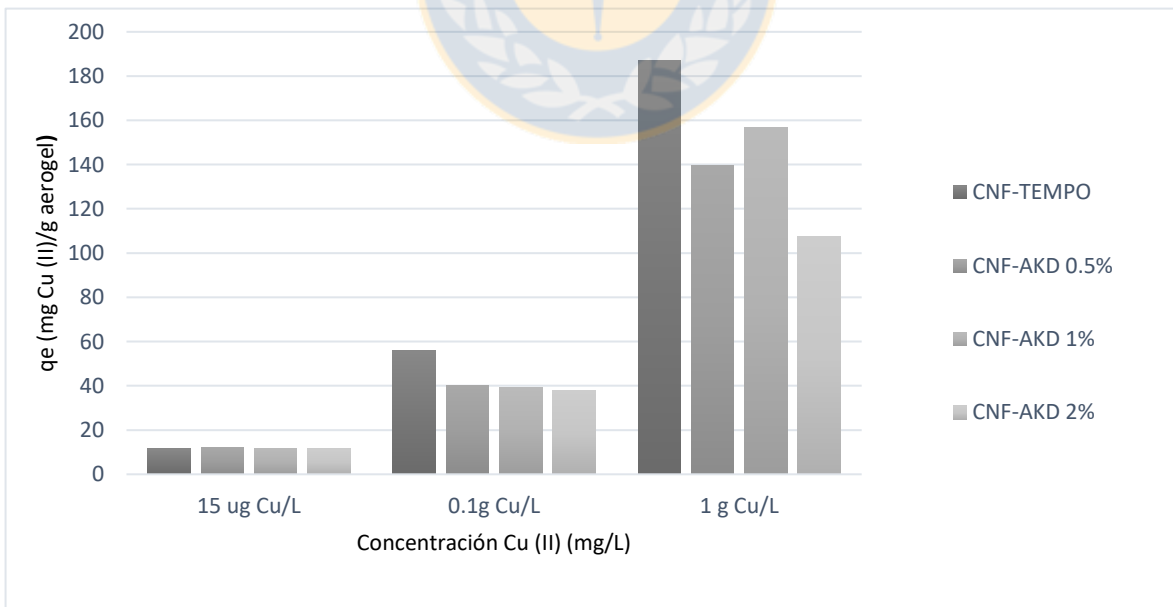


Figura 5 Capacidad de adsorción de diferentes muestras de aerogeles de nanofibras de celulosa. Cuatro muestras de aerogeles CNF con peso seco: 0.021 g ± 0.001. Tiempo de contacto: 60 min. PH inicial: 5.6

Los modelos matemáticos son útiles para entender la dinámica de la filtración en un flujo continuo en columna y para los estudios de diseño y optimización, ya que ayudan a reducir los experimentos repetitivos y que consumen mucho tiempo. El comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo se describe en términos del perfil de concentración-tiempo del efluente, es decir, la curva de rotura. La forma de esta curva está determinada por la forma de la isoterma de equilibrio e influenciada por los procesos de transporte individuales en la columna y el adsorbente (Chu 2010). Por otro lado, los modelos simplificados son útiles cuando se desea desarrollar una herramienta práctica que pueda capturar cuantitativamente los efectos de las variables principales del sistema sobre la dinámica de la columna.

La Figura 6 muestra las curvas de rotura experimentales (puntos) para una solución que contiene 100 mg / L de cobre obtenido en cuatro diferentes aerogeles de celulosa modificados con AKD. Los aerogeles no modificados no se experimentaron, al colocar el efluente, después de un tiempo, la columna de aerogeles gelificó, impidiendo el flujo continuo del efluente. En la Figura 6, se muestran las curvas de saturación de las diferentes muestras de aerogeles. Se muestra que el tiempo de saturación de la columna de aerogeles está influenciado por el porcentaje de AKD contenido en la muestra. Para la columna CNF / AKD al 0,5%, el tiempo de saturación experimental fue de 500 min, mientras que la columna CNF / AKD al 2% fue solo de 300 min. Para realizar los experimentos de columna, se utilizó la misma cantidad de masa para las tres muestras de aerogeles ($0,3 \text{ g} \pm 0,029$). En el caso de las perlas de alginato, la masa seca utilizada fue de 0,15 g, esto se debe al tamaño de la columna utilizada y a la diferencia de densidad entre las perlas de alginato y los aerogeles de la celulosa. A pesar de usar una masa menor en el caso de las perlas de alginato, es posible ver que el tiempo de saturación de la columna es superior a los aerogeles de celulosa. Pero los aerogeles CNF contra las esferas de alginato tienen la ventaja de tener una baja densidad y una capacidad de adsorción de cobre por gramo de aerogeles superiores. Es por qué tener una baja densidad permite aerogeles en un área más pequeña, es una mayor masa de aerogel con la capacidad de adsorber metales.

Basado en los supuestos del modelo langmuir. La Tabla 6 muestra los valores obtenidos para las muestras de columna de nanofibras de celulosa con diferentes porcentajes de AKD. El análisis utilizó una solución de cobre de 100 mg / L. Se observa que el porcentaje de AKD, dentro de la capacidad máxima que tiene la columna en condiciones favorables que postula el modelo Langmuir, la columna con AKD 1% fue la que obtuvo el valor más alto para la capacidad máxima de adsorción en columna con 300,32 mg / g. El valor más bajo de capacidad de adsorción máxima fue para la columna de AKD 0,5%. A su vez, esta columna obtuvo la constante de langmuir más baja de $4,70e-05$. Esto puede deberse al hecho de que 0,5% de AKD no proporciona suficiente hidrofobicidad a nanofibras para adsorber cobre. Como es una constante tan pequeña, esto significa que la constante de disociación es mayor que la constante de adsorción, por lo que sería un proceso de adsorción reversible. En el caso de las columnas AKD 1 y 2%, la constante langmuir no mostró diferencias significativas. En el caso de las bolas de alginato al 1%, se muestra que tanto su capacidad máxima de adsorción como la constante langmuir son más altas que las columnas CNF.

En la tabla 7, se presentan los coeficientes de regresión del modelo de ajuste linealizado de Yoon y Nelson. Los parámetros medidos fueron la constante de proporcionalidad y los valores de tiempo calculados de acuerdo con el modelo y los valores de tiempo de adsorción del 50% obtenidos experimentalmente. Se observa en la tabla que los valores de T_{cal} son más altos que los obtenidos experimentalmente T_{50} . En el caso de los valores de la constante cinética de Yoon y Nelson, de la tabla 7, se puede ver que al aumentar el porcentaje de AKD en las nanofibras de celulosa, indica que la cinética de adsorción es mayor. Es decir, cuanto mayor es la cantidad de AKD en la columna, la cinética de adsorción es más rápida y que la columna con 0.5% de AKD es la que obtiene el valor constante más bajo, por lo tanto, es la columna que adsorbe cobre más lenta en un flujo continuo. A su vez, se observa en el caso de las columnas de AKD 1 y 2%, la constante cinética de adsorción no presentó diferencias significativas, por lo que utilizar 1 o 2% de AKD en una columna de nanofibras no afecta la velocidad de adsorción. Por otro lado, se observa que la constante Yoon y Nelson de la columna de alginato presentó el valor más bajo, por lo que se puede concluir que las columnas de nanofibras de celulosa se adsorben más lento que las bolas de alginato.

Como se mencionó anteriormente, el modelo de Adams-bohart se usa principalmente para describir la parte inicial de la curva de rotura. Por lo tanto, los datos experimentales obtenidos en los experimentos de adsorción en tres columnas de las diferentes muestras de nanofibras de celulosa se ajustaron al modelo y se presentaron en la ecuación (14). Este modelo permite tener una relación entre la altura de la columna y el tiempo que lleva alcanzar la concentración de punto de corte (C_b). Usando una concentración de cobre inicial de 100 mg / L. A partir de la curva de saturación, los valores de capacidad de adsorción por unidad de volumen (N_0) y la constante de Bohart-Adams (K_{ba}) se obtienen para una concentración dada de ruptura. En este caso, se consideró la concentración de ruptura, cuando la concentración de cobre en la columna era 10% de la concentración inicial de cobre. En la tabla 8, se muestran los parámetros obtenidos del modelo de Bohart-Adams. Se observa que el tiempo de descanso de cada columna experimentada fue diferente y se muestra en el caso de las columnas con diferente porcentaje de AKD, que a una menor concentración de AKD en la columna, el tiempo de descanso es más largo, utiliza la misma cama profundidad. Esta misma tendencia también se refleja en la capacidad de adsorción por unidad de volumen de la columna (N_0), donde se ve que la cantidad de AKD en las nanofibras de celulosa afecta la capacidad volumétrica de la columna. La constante cinética de Bohart-Adams explica lo rápido de la adsorción del metal en la columna. Debido a que cuanto mayor sea el valor de la constante de Bohart-Adams, más rápida será la adsorción. Para las columnas de nanofibras de celulosa, se observa que en un porcentaje menor de AKD, el 0,5% de la tasa de adsorción es la más lenta de las columnas muestreadas. Lo mismo ocurre con la columna AKD 1%. La columna de nanofibras con 2% de AKD fue la que obtuvo el valor más alto de la constante de Bohart-Adams, es decir, esta columna fue la que adsorbió los metales más rápidamente. En el caso de la columna de alginato al 1%, las bolas de alginato se adsorben más rápidamente, pero tienen una capacidad de adsorción por unidad de volumen y tiempo de ruptura, menor que las columnas de nanofibras de celulosa.

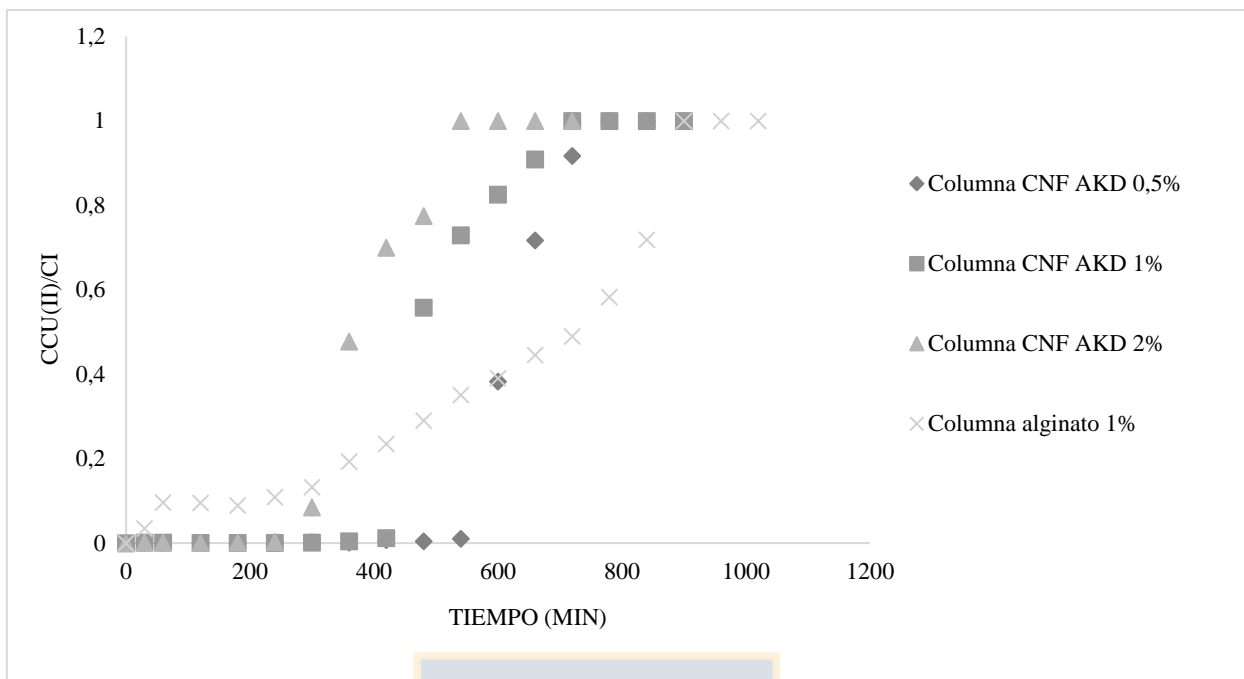


Figura 6 Curva de rotura de adsorción de Cu (II) en tres muestras diferentes de aerogel de CNF y esferas de alginato. Concentraciones iniciales: 0.1 g / L. Un tiempo operacional suficiente para lograr la saturación de las diferentes muestras de aerogel.

Tabla 6 Valor de parámetro de la isoterma de absorción del modelo de Langmuir para la columna de muestras diferentes de nanofibras de celulosa.

Columnas	b (L mg ⁻¹)	q_m (mg/g)	R^2
CNF-AKD 0,5%	4,70E-05	180,69	0,8685
CNF-AKD 1%	1,14E-04	300,32	0,7012
CNF-AKD 2%	1,20E-04	208,48	0,8562
Alginato 1%	2,66E-04	478,64	0,8750

Tabla 7 Valor de los parámetros para el modelo matemático Yoon y Nesol, para la columna de muestra diferente de nanofibras de celulosa en flujo continuo

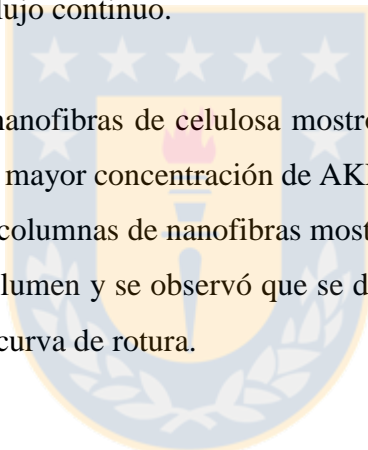
Columnas	K_{YN} (min^{-1})	$T_{\%50}$ (min)	T_{CAL} (min)	R^2
CNF-AKD 0,5%	1,10E-04	375	554,36	0,684
CNF-AKD 1%	7,10E-05	345	469,75	0,8989
CNF-AKD 2%	7,49E-05	255	353,89	0,9284
Alginato 1%	4,66E-06	450	632,85	0,6943

Tabla 8 Valor de los parámetros para el modelo Bohart-Adams matemático, para diferentes muestras de columna de nanofibras de celulosa en flujo continuo.

Columnas	K_{BA} ($\text{cm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	N_0 (mg cm^{-3})	$T_{\%10 \text{ break}}$ (min)	R^2
CNF-AKD 0,5%	3,14E-05	4,94E+05	540	0,684
CNF-AKD 1%	8,67E-05	2,69E+05	420	0,3075
CNF-AKD 2%	2,02E-04	4,88E+04	280	0,6136
Alginato 1%	4,98E-03	2,84E+03	60	0,6271

4. CONCLUSION

- ✓ Las esferas de alginato con diferentes concentraciones de nanofibras no mostraron ser un potencial candidato en la adsorción de metales, en comparación con las esferas de alginato. Sin embargo, al usar aerogeles triturados de nanofibras de celulosa inmovilizados en columna, estos mostraron tener un alto potencial en la adsorción de metales en solución acuosa.
- ✓ Los modelos matemáticos usados para determinar diferencias entre las distintas columnas de nanofibras de celulosa modificadas con AKD mostraron que la modificación con 1% de AKD, fue la que presento mejor capacidad de adsorción en comparación con las otras muestras. Sin embargo, ninguna de estas columnas supero la capacidad de adsorción de las esferas del alginato en flujo continuo.
- ✓ La adición de AKD a las nanofibras de celulosa mostró que incide en la velocidad de adsorción, mostrando que a mayor concentración de AKD, mas rápida es la adsorción de metales. Por otra parte, las columnas de nanofibras mostraron tener mayor capacidad de adsorción por unidad de volumen y se observó que se demoran más en llegar al tiempo de quiebre en el gráfico de curva de rotura.



DISCUSIÓN GENERAL

La pulpa kraft de eucalipto es una materia prima que se utiliza en la producción de nanofibras de celulosa con un potencial de escalamiento industrial y amplia gama de aplicaciones de gran interés de diferentes industrias. Para la producción de nanofibras de celulosa, la materia prima necesaria para obtener las características deseadas debe ser bien seleccionada, para así obtener buenas propiedades en su aplicación final. Existen estudios que demuestran que la materia prima en la elaboración de nanofibras de celulosa, incide en sus propiedades y características finales (Lavoine et al, 2012). Como se muestra en la tabla 3. Se observa que las características físicas y químicas de las pulpas kraft de eucaliptos son distintas, y estas por lo tanto afectarán en las características de las nanofibras de celulosa.

En este trabajo, para la producción de nanofibras, se utilizó una pulpa kraft de *Eucalyptus globulus*. Las características físicas y químicas de esta pulpa kraft (κ 0,6; blancura 91,1%; viscosidad 855,2 cm³/kg) es mejor que las pulpas obtenidas en este trabajo. Pero como se discutió anteriormente, para alcanzar mejores características, solo se debe implementar más etapas de blanqueo. Sin embargo, la viscosidad de las pulpas Kraft de las diferentes especies de eucalipto, es significativamente menor que la viscosidad de la pulpa Kraft de *Eucalyptus globulus* utilizada para la producción de fibra. Como se mencionó anteriormente, la viscosidad es una característica física que incide en las propiedades mecánicas del papel, pero como no hay estudios relacionados a la implicancia de la viscosidad de las pulpas en las propiedades mecánicas de las nanofibras de celulosa, no podemos afirmar que este efecto también se produzca.

Por otra parte, desde un punto de vista químico, aunque las pulpas kraft de las distintas especies de eucalipto, alcancen la misma caracterización de la pulpa Kraft de *E. globulus*, estas no obtendrán iguales nanofibras de celulosa. Como lo demostró Carrillo et al. (2018), las distintas especies de eucalipto poseen diferencias en el grado de cristalinidad de la celulosa, una característica de la celulosa que incide en el proceso de producción de nanofibras, debido a que las regiones cristalinas, no se desfibrilan y no forman nanofibras, sino que nanocristales de celulosa. Como en el caso del estudio de Jin et al (2016), donde

observaron que las distintas concentraciones alcalí en la elaboración de nanocristales de celulosa, afecta el tamaño de los cristales e incide en las características de las nanocelulosas. Diferentes muestras de eucaliptos elaboran diferentes productos con distintos requerimientos para la fabricación de pulpa para papel y derivados de celulosa, ya que la reactividad y la estructura supramolecular están relacionadas (Fink et al 1995, Carrillo et al 2018). Para el proceso de oxidación TEMPO, en el pretratamiento de la celulosa en la producción de nanofibras, la reactividad, que mide la disponibilidad de los grupos hidroxilos a ser modificados, juega un rol fundamental, porque considerando que, a menor grado de cristalinidad y menor tamaño del cristal, la celulosa en la elaboración de derivados es más reactiva, el proceso de carboxilación de la celulosa en el pretratamiento es más eficiente.



CONCLUSIONES

- ✓ Las distintas especies de *Eucalyptus* mostraron tener distinta composición química y diferentes características físicas y químicas de las pulpas, destacándose *E. globulus*, por ser la especie que obtuvo las características adecuadas para la producción de pulpa Kraft y un excelente candidato en la elaboración de nanofibras de celulosa.
- ✓ Los aerogeles de nanofibras de celulosa, mostraron ser mejores adsorbentes de cobre en solución acuosa que la utilización de hidrogeles. Entre los aerogeles modificados con AKD, considerando los valores obtenidos desde los modelamientos matemáticos, los aerogeles modificados con 1% AKD, obtuvieron las mejores propiedades en la adsorción de cobre.



REFERENCIAS

- Acemioglu, B., Samil, A., Alma, M. H., Gundogan, R. Copper(II) Removal from Aqueous Solution by Organosolv Lignin and Its Recovery. *Journal of applied polymer science*. 2003. 89, 1537–1541.
- Aulin, C.; Netrval, J.; Wågberg, L.; Lindström, T. Aerogels from Nanofibrillated Cellulose with Tunable Oleophobicity. *Soft Matter* 2010, 6, 3298–3305.
- Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, 276,1, 47-52.
- Biermann C. Handbook of pulping and papermaking. Academic press. San Diego. 1996, 55-136.
- Calero, M.; Hernáinz, F.; Blázquez, G.; Tenorio, G. y Martín-Lara, M. A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 171, 886-893.
- Cardwell, R y Cundall, S. The effect of pulping process variables on pulp characteristics and physical properties. *Appita*. 1976, 349–355
- Carpenter, A. W., de Lannoy, C. F., & Wiesner, M. R. (2015). Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. *Environmental science & technology*. 2015, 49, 5277-528
- Carrillo, I.; Mendonça, R.; Ago, M.; & Rojas, J. Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species. *Cellulose*. 2018, 25, 1011-1029.
- Chu, K. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 177, 1006-1012.
- Chu, K.; Hashim, M. Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: column breakthrough characteristics. *Journal of Environmental Sciences*. 2007, 19, 928-932.
- Colodette, J.; Gomide, J.; Girard, R.; Jääskeläinen, A.; Argyropoulos, D. Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability. *Tappi Journal*. 2002, 1, 14-20.
- De France, K.; Hoare, T.; Cranston, E. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose. *Chemistry of Materials*. 2017, 29, 4609-4631.

- Delgado Aguilar, M. Nanotecnología en el sector papelero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refinado enzimático. 2015.
- Delgado-Aguilar, M.; Tovar, I.; Tarre´s, Q.; Alcala,´ M.; Pelach, M.; Mutje, P Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications. *BioResources* 2015, 10, 5345–5355
- Dias, R. y Corrêa, S. Contribuição para o efeito das variáveis do cozimento em propriedades da polpa de *E. grandis*. *O Papel*. 1980, 141–154.
- Dutt, D.; Tyagi, G. Comparison of various Eucalyptus species for their morphological, 518 chemical, pulp and paper making characteristics. *Indian J Chem Technol*. 2011, 18:145-151
- Ek, Monica, ed. *Pulping chemistry and technology*. Vol. 2. Walter de Gruyter, 2009.
- Eriksson, H. Cellulose reactivity: difference between sulfite and PHK dissolving pulps. 2014.
- Fink, H.P.; Walenta, E.; Kunze, J.; Mann, G.; In: J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams and L. Piculell, eds. *Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications*. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd. 1995, 523-528.
- Fujisawa, S.; Okita, Y.; Fukuzumi, H.; Saito, T.; Isogai, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. *Carbohydrate Polymers*. 2011, 84, 579-583.
- Granström M. *Cellulose derivatives: synthesis, properties and applications*. Laboratory of Organic Chemistry, Departamento de Chemistry, Faculty of Science, University of Helsinki. Finland. 2009.
- He, X.; Cheng, L.; Wang, Y.; Zhao, J.; Zhang, W.; Lu, C. Aerogels from quaternary ammonium-functionalized cellulose nanofibers for rapid removal of Cr (VI) from water. *Carbohydrate polymers*. 2014, 111, 683-687.
- Heidarian, P.; Behzad, T.; Karimi, K. Isolation and characterization of bagasse cellulose nanofibrils by optimized sulfur-free chemical delignification. *Wood Sci Technol*. 2016, 50, 1071–1088.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., & Lindström, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*. 2007, 43, 3434-3441.

- Hubbe, Martin A., et al. "Cellulosic nanocomposites: a review." *BioResources* 3.3. 2008, 929-980.
- Instituto forestal (INFOR). *el sector forestal chileno*. 2015, 4-19.
- Ito, M. *The refining of eucalyptus fibre*. O papel. 1977, 99–113
- Iwamoto, S.; Kai, W.; Isogai, A.; Iwata, T. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*. 2009, 10, 2571–2576.
- Iwamoto, S.; Nakagaito, A.; Yano, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*. 2007, 89, 461–466.
- Jahan, M.; Mun, S. Isolation and characterization of lignin from tropical and temperate hardwood. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*. 2010, 271-280.
- Jiang, F.; Hsieh, Y.-L. Amphiphilic Superabsorbent Cellulose Nanofibril Aerogels. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2 , 6337–6342.
- Jin, E.; Guo, J.; Yang, F.; Zhu, Y.; Song, J.; Jin, Y.; Rojas, O. On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II. *Carbohydrate polymers*. 2016 143, 327-335.
- Kadirvelu, K. T. Removal of heavy metal from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*. 2001, 76, 63-65.
- Kibblenwhite, R.; Riddell, M. Within-tree variation of some wood and kraft fibre properties of *Eucalyptus fastigata* and *E. nitens*. *Appita journal*. 2001, 136-143.
- Kibblewhite R.; Johnson B.; Shelbourne C. Kraft pulp qualities of *Eucalyptus nitens*, *E. globulus*, and *E. maidenii*, at ages 8 and 11 years. *NZJ For Sci* 2001, 30, 447-45
- Kibblewhite, R.; Evans, R.; Riddell M.; Shelbourne, C. Changes in density and wood-fibre properties with height position in 15/16-year-old *Eucalyptus nitens* and *E. fastigata*. *Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry*. 2004, 240.
- Klemm, D; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. General considerations on structure and reactivity of cellulose. 2004, 9-29.
- Koh, H. Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse (Doctoral dissertation, UTAR). 2013

- Köpcke, V.; Ibarra, D.; Ek, M. Increasing accessibility and reactivity of paper grade pulp by enzymatic treatment for use as dissolving pulp. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2008, 363-368.
- Köpcke, V.; Ibarra, D.; Larsson, P.; Ek, M. Optimization of treatments for the conversion of eucalyptus kraft pulp to dissolving pulp. *Polymers from Renewable Resources*. 2010, 17.
- Laroze, A.; Ortiz, G. Evolución de la producción de celulosa en Chile (1990-2006). Ministerio de Agricultura (ODEPA). 2007, Véase en: <http://www.odepa.gob.cl/publicaciones/articulos/evolucion-de-la-produccion-de-celulosa-en-chile-1990-2006-2>.
- Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J. Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*. 2012, 90, 735-764.
- Leschinsky, M.; Zuckerstätter, G.; Weber, H.; Patt, R.; Sixta, H. Effect of autohydrolysis of Eucalyptus globulus wood on lignin structure. Part 1: Comparison of different lignin fractions formed during water prehydrolysis. 2008, 645-652.
- Liu, P.; Borrell, P.; Božič, M.; Kokol, V.; Oksman, K.; Mathew, A. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ from industrial effluents. *Journal of hazardous materials*. 2015, 294, 177-185.
- Liu, P.; Oksman, K.; Mathew, A. Surface adsorption and self-assembly of Cu (II) ions on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers in aqueous media. *Journal of colloid and interface science*. 2016, 464, 175-182.
- Ma, H.; Hsiao, B.; Chu, B. Ultrafine cellulose nanofibers as efficient adsorbents for removal of UO₂²⁺ in water. *ACS Macro Letters*. 2011, 1, 213-216.
- Martínez, P. Caracterización química y estructural de hemicelulosas de genotipos de Eucalyptus globulus contrastantes en densidad y rendimiento pulpable (Doctoral dissertation, Universidad de Concepción. Facultad de Ciencias Forestales). 2013
- Mendonça, R.; Jara, J.; González, V.; Elissetche, J.; Freer, J. Evaluation of the white-rot fungi *Ganoderma australe* and *Ceriporiopsis subvermisporea* in biotechnological applications. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*. 2008, 1323.

- Mendoza, M.; Gómez, M.; Navarrete, L.; Herrera, R. Chemistry characterization of *Eucalyptus nitens*, from 8 years old coming from a commercial plantation. *Mexican Journal of Materials Science and Engineering*. 2015, 2, 38-44.
- Nechyporchuk, O.; Belgacem, M. N.; Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. *Industrial Crops and Products*. 2016, 93, 2-25.
- Ona, T.; Sonoda, T.; Ito, K.; Shibata, M.; Tamai, Y.; Kojima, Y.; Yoshizawa, N. Investigation of relationships between cell and pulp properties in *Eucalyptus* by examination of within-tree property variations. *Wood Science and Technology*. 2001, 229-243.
- P. Liu, K. Oksman and A. P. Mathew, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, 464, 175–182.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Park, M.; Lee, D.; Hyun, J. Nanocellulose-alginate hydrogel for cell encapsulation. *Carbohydrate polymers*. 2015, 116, 223-228.
- Pereira, H. Variability in the chemical composition of plantation eucalypts (*Eucalyptus globulus* Labill.). *Wood and Fiber Science*. 2007, 20, 82-90.
- Plackett, D. V.; Letchford, K.; Jackson, J. K.; Burt, H. M. A Review of Nanocellulose as a Novel Vehicle for Drug Delivery. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2014, 29 (1), 105–118
- Polymers*, 79(4), 1086–1093.
- Pujol Oriola, D. Eliminació d'ions metàl·lics d'aigües residuals d'una indústria de recobriment de superfícies mitjançant residus vegetals. 2015
- Ramirez, M.; Rodriguez, J.; Balocchi, C.; Peredo, M.; Elissetche, J.; Mendonça, R.; Valenzuela, S. Chemical composition and wood anatomy of *Eucalyptus globulus* clones: variations and relationships with pulpability and handsheet properties. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2009, 43-58.
- Saheb, N.; Jog, P. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in Polymer Technology*. 1999, 351-363.
- Saito, T.; Isogai, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*. 2005, 61, 183-190.
- Saito, T.; Isogai, A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*. 2004, 5, 1983–1989.

- Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. 2007, 8, 2485-2491.
- Scallan, A. The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review. *Tappi J.* 1983, 73–75
- Sehaqui, H.; de Larraya, U.; Liu, P.; Pfenninger, N.; Mathew, A.; Zimmermann, T.; Tingaut, P. Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment. *Cellulose*. 2014, 21, 2831-2844.
- Serra Bruns, A.; González Tovar, I.; Oliver-Ortega, H.; Tarrés Farrés, J.; Delgado Aguilar, M.; Mutjé Pujol, P. Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: Effect on Properties and Cost. *Polymers*, 2017, 9,. 557-571.
- Siró, I.; Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*. 2010, 17, 459-494.
- Sixta, H. Comparative evaluation of TCF bleached hardwood dissolving pulps. *Lenzing Ver.* 2000, 119-128.
- Sixta, H. Pulp properties and applications. *Handbook of pulp*. 2006, 1009-1067
- Sixta, H.; Harms, H.; Dapia, S.; Parajo, C.; Puls, J.; Saake, B.; Röder, T. Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability. *Cellulose*. 2004, 73-83.
- Sixta, H.; Iakovlev, M.; Testova, L.; Roselli, A.; Hummel, M.; Borrega, M.; Schottenberger, H. Novel concepts of dissolving pulp production. *Cellulose*. 2013, 1547- 1561.
- Sixta, H.; Potthast, A.; Krottschek, A. Chemical Pulping Prozesse: Sections 4.1–4.2. 5. *Handbook of pulp*. 2008, 109-229.
- Sjöström, E.; Alén, R. Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking. *Springer Science & Business Media*. 2013.
- Spence, K.; Venditti, R.; Rojas, J.; Habibi, Y.; Pawlak, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose*. 2010 17, 835–848.
- Syverud, K.; Khanari, K.; Chinga-Carrasco, G.; Yu, Y.; Stenius, P. Films made of cellulose nanofibrils: Surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy. *Journal of Nanoparticle Research*. 2010, 13, 773–782.

- Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M.; González, I.; Mutje, P.; Rodríguez, A. Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries. *Cellulose*. 2016, 23:837–852.
- Tarrés, Q.; Oliver-Ortega, H.; Llop, M.; Pèlach, M.; Delgado-Aguilar, M.; Mutje, P. Effective and simple methodology to produce nanocellulose-based aerogels for selective oil removal. *Cellulose*. 2016, 23, 3077-3088.
- Williams, C. A. Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Research*. 1998, 32, 216–224.
- X. He, L. Cheng, Y. Wang, J. Zhao, W. Zhang and C. Lu, *Carbohydr. Polym.*, 2014, 111, 683–687.
- Xiao, S.; Gao, R.; Lu, Y.; Li, J.; Sun, Q. Fabrication and Characterization of Nanofibrillated Cellulose and Its Aerogels from Natural Pine Needles. *Carbohydr. Polym.* 2015, 119, 202–209.
- Xu, Z.; Cai, J.G.; Pan, B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. 2013, 14, 155-176.
- Yeh, T-F.; Chang, H-M.; Kadla, J. Rapid Prediction of Solid Wood Lignin Content Using Transmittance Near- Infrared Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004, 1435-1439.
- Yokoyama, T.; Kadla, J.; Chang, H-M. Microanalytical Method for the Characterization of Fiber Components and Morphology of Woody Plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002 1040-1044.
- Yoon, Y.H., James, H.N., 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *The American Industrial Hygiene Association*
- Yue, Y.; Han, J.; Han, G.; French, A. D.; Qi, Y.; Wu, Q. Cellulose Nanofibers Reinforced Sodium Alginate-Polyvinyl Alcohol Hydrogels: Core-Shell Structure Formation and Property Characterization. *Carbohydr. Polym.* 2016, 147, 155–164.
- Zhang, Z.; Se`be, G.; Rentsch, D.; Zimmermann, T.; Tingaut P. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chem Mater*. 2014, 26:2659–2668
- Zimmermann, T.; Bordeanu, N.; Strub, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate*. 2010.