

**DESARROLLO DE UN HEMISINTÉTICO DE CELULOSA Y SU IMPLEMENTACIÓN
COMO MATRIZ DE INTERCAMBIO IÓNICO.**

Kevin Eduardo Bernal Leyton

UNIVERSIDAD ICESI
FACULTAD DE INGENIERÍA, DISEÑO Y CIENCIAS APLICADAS

Programa de Química

Cali, Valle del Cauca

2024

**DESAROLLO DE UN HEMISINTÉTICO DE CELULOSA Y SU IMPLEMENTACIÓN
COMO MATRIZ DE INTERCAMBIO IÓNICO.**

Kevin Eduardo Bernal Leyton

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
QUÍMICO

Directora:

Nora Elena Valderruten Posso, PhD.

Cali, Valle del Cauca

2024

DESARROLLO DE UN HEMISINTÉTICO DE CELULOSA Y SU IMPLEMENTACIÓN COMO MATRIZ DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Kevin Bernal¹ & Nora E. Valderruten²

^{1,2}Departamento de Ciencias Farmacéuticas y Químicas, Facultad de Ingeniería, Diseño y Ciencias Aplicadas, Universidad Icesi, Cali, Colombia

Resumen

En el presente estudio se realizó la funcionalización de la celulosa, obtenida a partir de cáscaras de naranja, empleando métodos químicos con el fin de emplearla para la deionización de medios electrolíticos controlados. Para ello se exploraron dos rutas de funcionalización: la primera buscaba la sulfonación del polímero utilizando ácido sulfúrico fumante y la segunda la oxidación de los alcoholes primarios de la celulosa, utilizando permanganato de potasio, para la obtención de grupos carboxilato. Las muestras obtenidas se estudiaron mediante espectroscopia FTIR y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para corroborar los cambios físicos y químicos antes y después del proceso de funcionalización. Los productos obtenidos de la funcionalización se emplearon en la deionización de medios acuosos con CaCl_2 y MgCl_2 disueltos en concentraciones de 0.01, 0.025 y 0.050 M. Se calculó la capacidad de intercambio catiónico de la resina obteniendo un valor de 1.6 meq/ml y los resultados de las mediciones indicaron una disminución de hasta un 50% de la concentración los cationes evaluados en las soluciones.

1. Introducción

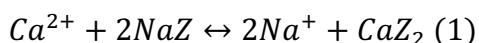
En la actualidad, la implementación de productos de origen petroquímico ha supuesto cuestionamientos acerca del impacto que tienen sobre el medio ambiente una vez ha culminado su vida útil. En Colombia, se han puesto en marcha políticas públicas que regulan el consumo de plástico y establecen condiciones para la gestión de estos desechos. Todo esto con el fin de mitigar el impacto que tienen estos residuos, debido a la alta tasa de incidencia como contaminantes de nuestros ecosistemas¹. Sin embargo, para el caso de las resinas iónicas, no se aplican protocolos correctos de disposición final como los establecidos alrededor del mundo en diferentes naciones. Países como EEUU, Japón y Alemania realizan tratamientos de combustión para destruir la estructura de estos compuestos a altas temperaturas, mientras que Francia y Corea mezclan las cenizas del proceso de combustión con vidrio fundido produciendo la vitrificación de los desechos². Este tipo de residuos contamina nuestro entorno de forma significativa, al carecer de procesos de redireccionamiento a otros procesos industriales o de producción de agregados

funcionales que contribuyan a disminuir la cantidad de productos de desecho. Finalmente, este tipo de resinas se encuentran en todos los procesos de tratamiento de aguas para obtener agua desionizada con aplicaciones industriales y/o de metodologías de investigación/desarrollo, lo que hace que su uso sea inamovible pero que acarree altos niveles de contaminación³. A partir de ello, se ha planteado ¿Cómo obtener un material con alta capacidad de intercambio iónico y bajo impacto ambiental?

En otros términos, las resinas de intercambio iónico convencional también hacen parte de los residuos sólidos urbanos (RUS) que, para la región de Latinoamérica y el Caribe, en 2016 produjeron 231 millones de toneladas de residuos y tienen proyecciones de crecimiento hacia el 2030 de un 25% y hacia el 2050 de un 59%⁴. En Colombia estas resinas entran en la clasificación de “plásticos convencionales” que anualmente generan 1.25 millones de toneladas de residuos, donde el 74% terminan siendo parte de los rellenos sanitarios de las regiones⁵.

La demanda de nuevos materiales con características biodegradables, bajo costo y menor impacto ambiental ha impulsado a la comunidad científica a la búsqueda de alternativas más amigables con el ambiente. Es por ello que dentro de estas alternativas se encuentra el uso de residuos lignocelulósicos para la obtención de resinas de intercambio iónico, aprovechando un recurso renovable, fácil de degradar y reutilizable, dándole una segunda vía de implementación en un sector con amplio potencial industrial⁶. Finalmente, el objeto de esta investigación está basado en la obtención de un análogo a las resinas de intercambio iónico convencionales por medio de hemisíntesis química, suponiendo una alternativa sostenible a la producción de materiales poliméricos convencionales, a la contaminación generada por este tipo de residuos y a los requerimientos industriales actuales, basados en sus beneficios económicos y en la protección del medio ambiente.

El proceso de intercambio iónico tiene como objetivo eliminar la mayor cantidad de iones del agua, con el fin de que pueda ser usada a nivel industrial, actividades de investigación y consumo humano. Este proceso implica la transferencia de los iones de la fase líquida hacia un sólido insoluble que genera un efecto de electro-atracción hacia estas especies del medio⁷. Para ello, se implementan materiales denominados “zeolitas” o “resinas”, estas últimas de tipo polimérico, que son las encargadas de realizar la captación selectiva de los iones en solución. Este tipo de materiales surgieron a mediados del siglo XIX enfocados en la agricultura, buscando ablandar las aguas utilizadas para el riego, siendo la reacción característica principal la de las zeolitas⁸ como se ejemplifica en la ecuación 1.



Una de las resinas de intercambio iónico más estudiadas está fundamentada en el desarrollo de un copolímero del estireno y el divinilbenceno. En esta resina el divinilbenceno forma entrecruzamientos entre las cadenas del estireno polimerizado como se ve en la figura 1; actualmente es un material que sigue en constante mejoramiento de sus propiedades donde la variación de los parámetros de síntesis pueda influir, por ejemplo, en el tamaño de partícula obtenida y este a su vez, en la capacidad retención de iones en mEq/g⁹.

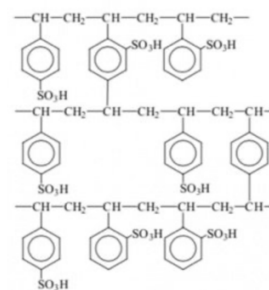


Figura 1. Resina de estireno divinilbenceno¹⁰.

La celulosa es el biopolímero más abundante de la naturaleza con 1.5×10^{12} toneladas anuales de biomasa producidas a nivel mundial¹¹. Es un polisacárido de cadena lineal de glucosa unido por enlaces glucosídicos entre los carbonos 1 y 4 con formula molecular ($C_6H_{10}O_5$), como se ve en la figura 2. El polímero lineal de celulosa genera una estructura cristalina soportada por las fuerzas de Van de Waals y por los enlaces de hidrógeno formados intra e intermolecular¹².

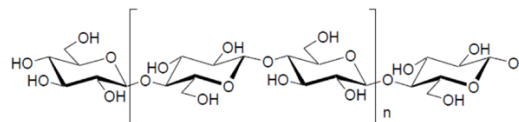


Figura 2. Estructura molecular del polímero de celulosa¹³.

Estructuralmente, las fibras dentro de la pared vegetal de las plantas generan un arreglo longitudinal de cristales con partes amorfas que los mantienen unidos formando fibras elementales (nanofibrillas). Estas a su

vez se empaquetan para formar largas unidades llamadas celulosa microfibrilada (microfibrillas) con diámetro de 20 a 50 nm y varias micras de longitud como se ve en la figura 3. Finalmente, las microfibrillas se empaquetan de manera unidireccional para formar las fibras de celulosa en la pared celular con un ancho de 5 a 20 μm y una longitud de 0.5 μm hasta varios milímetros.

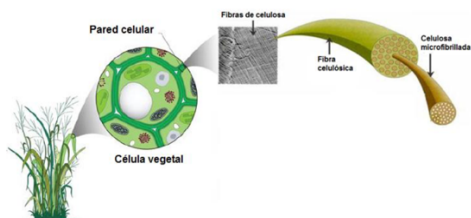


Figura 3. Estructura de las fibras celulósicas¹⁴.

Es importante considerar la estructura y la composición porcentual de la celulosa dentro de la planta, dado que con esta información se establecen los procesos requeridos para la extracción de este material. Adicional a la celulosa, dentro de las fibras vegetales se encuentra la lignina y la hemicelulosa cuyos porcentajes dependen del origen de la biomasa¹⁵. Se ha reportado que el contenido de estos tres componentes para el caso de las cascavas de naranja se presenta con intervalos entre el 35 – 50 % de celulosa, 15 – 25 % de hemicelulosa y 20 – 25 % de lignina. La hemicelulosa es un polímero heterogéneo ramificado usualmente compuesto por diferentes azúcares como L-arabinosa, D-galactosa, D-glucosa, D-manosa y D-xylosa y algunos ácidos orgánicos como el ácido acético, ácido glucurónico, entre otros, siendo una barrera física que reduce la accesibilidad a las fibras celulósicas¹⁶. Así mismo, la lignina está formada por unidades de fenilpropano enlazadas en una compleja y larga estructura. Este es un compuesto fenólico biosintetizado formado por el acoplamiento oxidativo de alcoholes *p*-hidroxicinamílicos y compuestos relacionados como monolignoles de

guaiacilo (G), siringilo (S) y *p*-hidroxifenilpropanol (H)^{17,18} reticulados por una variedad de enlaces que incluyen los β -O-aryl éter (β -O-4), 4-O-5 (bifenil éter) y enlaces carbono-carbono como 1,2-diaril propano (β -1), resinol (5-5), bifenilo (5-5') y fenilcumarano (β -5/ α -O-4)¹⁸. La lignina cumple funciones estructurales de rigidez sobre las fibras vegetales que se presenta como una barrera a las fibras poliméricas de la celulosa. Debido a su estructura la lignina es extremadamente resistente a la degradación enzimática, lo que la hace también una barrera física para la difusión de agua y es la responsable de la rigidez de las fibras¹⁹. En la figura 4 se evidencia una aproximación de la distribución espacial de los tres polímeros en las matrices hemicelulósicas.

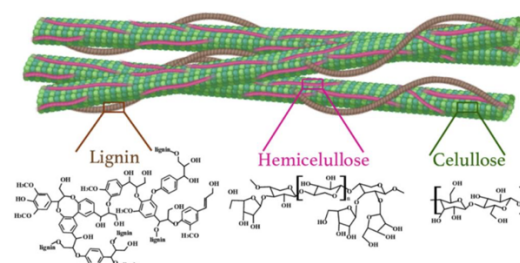


Figura 4. Estructura y composición de la matriz hemicelulósica²⁰.

Para la obtención de las fibras de celulosa es posible utilizar diferentes métodos, siendo los más destacados las metodologías de hidrólisis química que buscan romper la estructura de la biomasa lignocelulósica y dejar únicamente las fibras en suspensión, como se ve en la figura 5. El efecto del pretratamiento químico tiene como objetivo incrementar el área superficial interna por hinchamiento y descomposición de la matriz ligno-hemi-celulósica, disminuyendo su grado de polimerización permitiendo la obtención de las fibras de celulosa²¹. El uso de tratamientos de blanqueo busca descomponer las unidades remanentes de lignina residual, que no fueron eliminadas en

la hidrólisis, para obtener un producto blanco y un bajo nivel de impurezas²². Finalmente, el objetivo de realizar una hidrólisis ácida posterior es disminuir el tamaño de la celulosa aislada a una escala de nanomaterial. La hidrólisis ácida descompone las partes amorfas e irregulares de las fibras celulósicas liberando las regiones cristalinas y, por el mismo efecto, aumenta el grado de cristalinidad de las muestras²³.

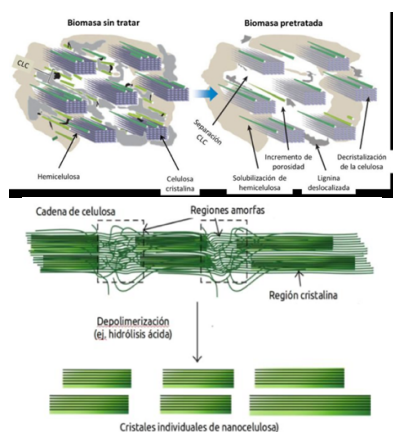


Figura 5. Efecto de los tratamientos químicos sobre las fibras de celulosa^{24,25}.

La hemisíntesis química se basa en producir moléculas complejas a partir de compuestos más simples, es decir, desarrollar nuevas moléculas a partir de modificaciones realizadas sobre otras ya existentes²⁶. Durante el desarrollo de las resinas de intercambio iónico se implementó también celulosa para estudiar la síntesis de diferentes estructuras provenientes de este compuesto, con el fin de evaluar su capacidad de intercambio. Sin embargo, los tratamientos efectuados sobre su funcionalización no fueron desarrollados a profundidad, lo que no ha generado avances o estudios posteriores sobre su potencial uso como matriz de intercambio iónico²⁶. A partir de ello, se ha propuesto transformar la celulosa mediante la conversión del alcohol primario en un grupo alquilsulfonato o carboxilato que le confiera la capacidad de intervenir en los procesos de deionización como una matriz de intercambio

iónico. Los sulfonatos se forman haciendo reaccionar un alcohol con un ácido sulfónico apropiado²⁷. Para efectos de nuestra investigación, se espera utilizar una especie como el ácido sulfúrico fumante, basado en el mecanismo de reacción SN2 para la adición de este grupo. Para el caso de una matriz de intercambio iónico funcionalizada con un grupo carboxilato²⁸ se empleará un agente oxidante fuerte como el permanganato de potasio para llevar el alcohol primario de la celulosa hasta ácido carboxílico.

2. Metodología

2.1 Reactivos

Se utilizó hidróxido de sodio NaOH (grado reactivo, Merck), Peróxido de hidrogeno (H₂O₂, grado comercial, 50%, Agenquímicos Cali), Cloruro de Calcio (CaCl₂) y Cloruro de magnesio (MgCl₂) (grado reactivo, Merck) y Permanganato de potasio (grado reactivo Merck).

2.2 Desarrollo experimental

2.2.1 Preparación física de las muestras

Las cáscaras de naranja se secaron en un horno de convección forzada a 105°C durante 12 horas con el fin de remover toda el agua. Posteriormente, se molieron las cáscaras para disminuir el tamaño de partícula y aumentar el área superficial de contacto para el tratamiento químico.

2.2.2 Pre-tratamiento químico

Se sometieron las cáscaras de naranja molidas a hidrólisis alcalina en proporción material vegetal/solvente 1:10 con hidróxido de sodio (NaOH) al 5% p/v, por 4 horas a 90 °C. Posteriormente, se filtró el producto y se lavó con agua tipo 2 para eliminar las trazas de hidróxido de sodio remanentes en el sólido. Finalmente, se blanqueó la celulosa obtenida con peróxido de hidrogeno al 30% v/v en proporción muestra/solvente 1:2 por 2 horas a 50 °C.

2.1.3 Funcionalización

La sulfonación se llevó a cabo con ácido sulfúrico fumante en proporción muestra/solvente 1:50 por 2 horas a 50°C.

La oxidación se llevó a cabo con permanganato de potasio 100 mmol/L en presencia de ácido sulfúrico 1 N, pH entre 3-4 en proporción muestra/solvente 1:50 por 2 horas a 50°C.

2.2.3 Evaluación de la funcionalización

Se prepararon 3 soluciones con concentraciones de 0.01, 0.02 y 0.05 M de Cloruro de Calcio y Cloruro de magnesio con 0.1, 0.25 y 0.50 gramos de celulosa durante 1 hora a temperatura ambiente bajo agitación constante para evaluar su capacidad de intercambio iónico.

2.3 Instrumentación

Espectroscopía de infrarrojo

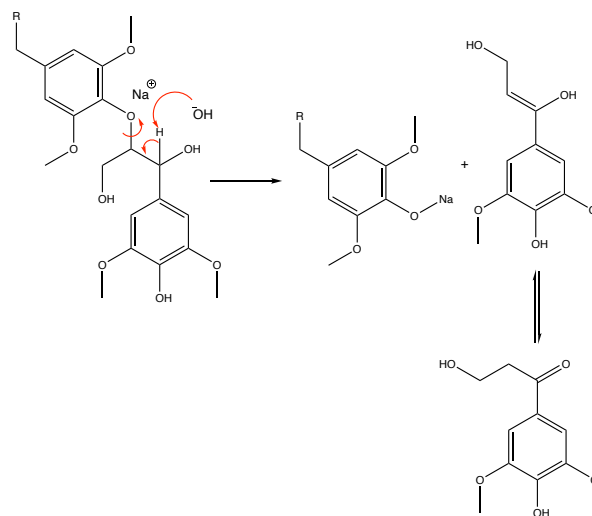
El análisis mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo medio (IR) se realizó en el equipo FT-IR Nicolet 6700 Thermoscientific perteneciente al laboratorio de instrumentación química (LIQ) de la universidad Icesi con el método de transmisión ESP.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis mediante la técnica de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en el equipo Q2000 TA Instruments perteneciente al laboratorio de instrumentación química (LIQ) de la universidad Icesi mediante el método de velocidad de calentamiento 10°C/min. Rampa 1: 20 a 150 °C. Rampa 2: 150 a 20 °C. Rampa 3: 20 a 350 °C.

3. Resultados y análisis.

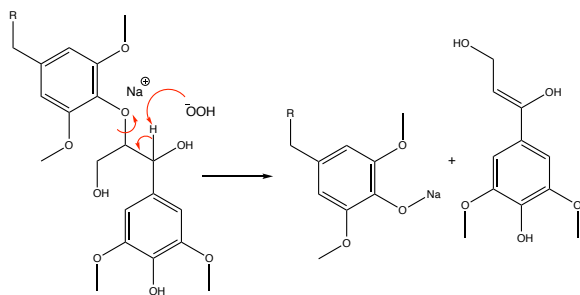
Al reducir la humedad de las cascaras de naranja por medio del secado en horno, se sometió la biomasa al proceso hidrólisis básica para la remoción de la lignina. La hidrólisis alcalina a temperaturas altas rompe los enlaces de éter arílico β -O-4 no condensados, que son relativamente más fáciles de escindir en comparación con los enlaces condensados como los enlaces carbono-carbono²⁹. La interacción del ion sodio con el oxígeno en β -O-4, seguida de la abstracción de hidrógeno en el carbono α por el ion hidróxido, se sugiere como un mecanismo de descomposición³⁰. La propiedad donadora de electrones de los grupos metoxilo de los monómeros adyacentes, repelen cargas similares y desestabilizan las estructuras de resonancia. Por lo tanto, es probable que este mecanismo de reacción para romper los enlaces β -O-4 esté presente en ligninas de tipo S con más grupos metoxilo (Esquema 1).



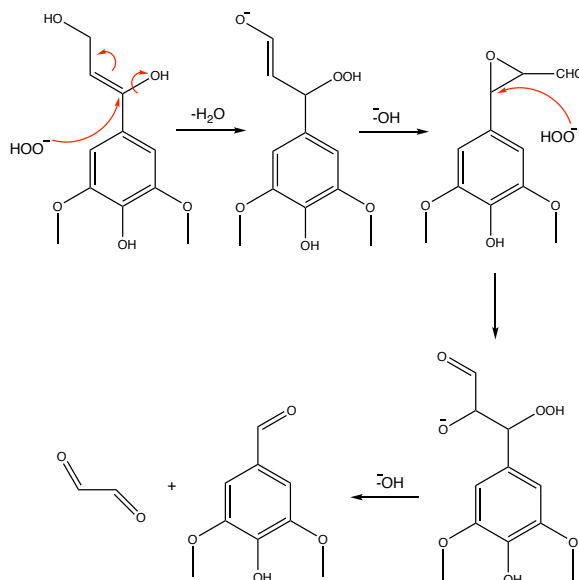
Esquema 1. Mecanismo de despolimerización de lignina en los enlaces β -O-4 con NaOH.

Después de someter 100 gramos de cáscaras de naranja al pretratamiento alcalino para remover los compuestos lignocelulósicos, fue posible obtener entre 25 y 35 gramos de celulosa con una coloración marrón. Sin embargo, la coloración del producto resultante indicaba que aún contaba con residuos de lignina en su estructura. La absorbancia de luz visible en la pasta resultante está asociada principalmente con estructuras cromóforas que contienen dobles enlaces conjugados en sus constituyentes, componentes derivados de la lignina y los subproductos remanentes de su despolimerización. La celulosa es inherentemente blanca, obtener un producto blanquecino es indicativo de un grado más alto de pureza en términos de fibras únicamente celulósicas³¹. A partir de ello, se realizó el proceso de blanqueamiento de la celulosa con el fin de remover la mayor cantidad de lignina remanente y se realizó un barrido en un espectrofotómetro UV-Vis para comprobar la disminución de la absorción de luz por las estructuras cromóforas.

El proceso de blanqueo con peróxido de hidrógeno utiliza las especies reactivas de oxígeno que este libera en su descomposición para despolimerizar la lignina, atacando los enlaces aril-éter y aril-carbono (Esquemas 2 y 3) generando estructuras más simples y solubles que pueden ser removidas en la filtración del producto obtenido³².



Esquema 2. Mecanismo de despolimerización de lignina en los enlaces β - O -4 con H_2O_2 .



Esquema 3. Mecanismo de descomposición de un subproducto de la despolimerización de lignina con H_2O_2 .

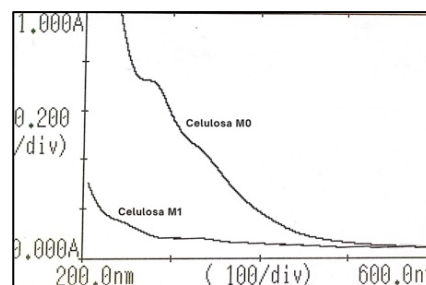


Figura 6. Barrido UV-VIS Celulosa (M0) sin blanqueamiento y Celulosa (M1) blanqueada.

En la figura 6 se observa el barrido realizado por UV-Vis desde 200 hasta 600 nm a las muestras M0 y M1. M0 muestra una mayor absorbancia en un amplio rango de longitudes de onda mientras que la absorbancia de M1 es significativamente menor debido al proceso de blanqueamiento. La muestra M1 presentaba una coloración blanquecina y una forma cristalina al ser observada a través de un microscopio óptico como se muestra en la figura 7.

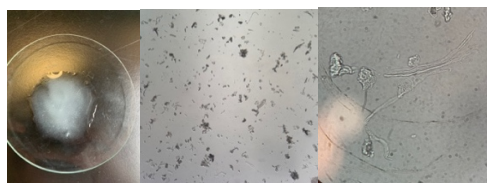
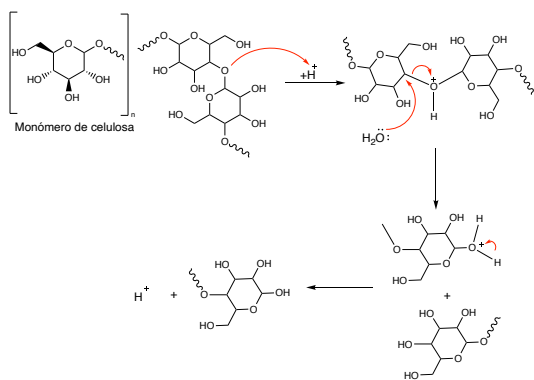


Figura 7 . Microscopía de Celulosa (M1) a 4x y 40x.

Se sometió una parte de las muestras a una hidrólisis ácida (Esquema 4) buscando aumentar el grado de cristalinidad por la eliminación de las partes amorfas de las fibras³³, así como reducir el área superficial para el posterior proceso de funcionalización de la estructura.



Esquema 4. Mecanismo de hidrólisis ácida de la celulosa.

Con el fin de conocer si el producto blanquecino obtenido correspondía a la celulosa y si la hidrólisis ácida afectó la cristalinidad de la muestra se realizó un análisis por Espectroscopía FT-IR. Los espectros obtenidos se muestran a continuación.

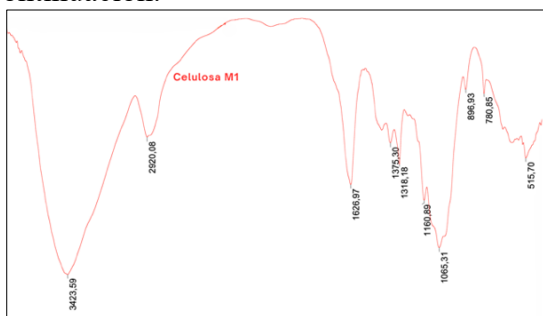


Figura 8. Espectro FT-IR de Celulosa (M1).

Al analizar el espectro de Infrarrojo de la Figura 8, correspondiente a la muestra M1, es posible evidenciar las bandas características de la celulosa. Entre ellas están el estiramiento del OH a 4000–2990 cm^{-1} , la flexión del OH del agua adsorbida a 1626 o 1640 cm^{-1} , el estiramiento del CH a 2920 cm^{-1} y la vibración de deformación del CH a 1375 cm^{-1} .

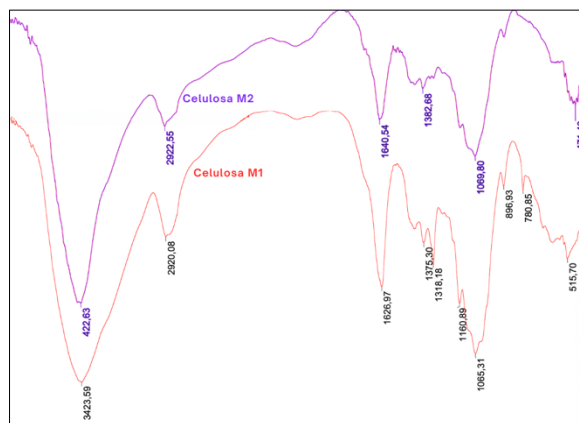
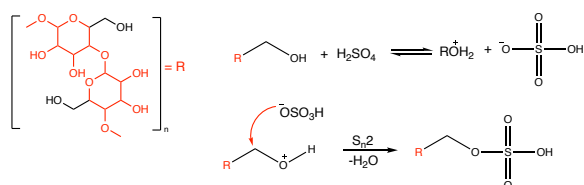


Figura 9. Espectro FT-IR de Celulosa sin tratamiento ácido (M1) y Celulosa tratada con ácido (M2).

Ahora bien, en la figura 9 se comparan los espectros de FTIR de las muestras M1 y M2 con el fin de evidenciar los cambios generados en la celulosa por el tratamiento ácido. Las bandas a 4000–2990 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} y 900 cm^{-1} son especialmente sensibles tanto al grado de cristalinidad de las muestras como a la cantidad de regiones cristalinas y amorfas de la estructura³⁴. En la muestra M1 podemos evidenciar que existe una banda asociada a la región amorfa de la celulosa entre 896 y 900 cm^{-1} , así como una banda en 1375 cm^{-1} asociada a la región cristalina de la misma. Al someter las muestras al tratamiento ácido se produce una disminución significativa de la región amorfa de las estructuras dado que en el espectro de M2 se pierde la señal en 896 cm^{-1} . Sin embargo, también se evidencia una disminución en la intensidad de la banda en 1375 cm^{-1} posiblemente debido a un tratamiento ácido muy intenso que hidrolizó la parte cristalina. Estos resultados indican que la hidrólisis ácida tiene una incidencia directa sobre el grado de cristalinidad de las muestras, pero si el tratamiento es muy agresivo afecta también las partes cristalinas de la celulosa.

Posteriormente, se realizó la funcionalización de la muestra M1. Se evaluaron dos rutas de síntesis para obtener un hemisintético de celulosa, la primera con un grupo sulfonato (SO_3^-), para obtener una matriz ácida fuerte, y la segunda con un grupo carboxilato (COO^-), para obtener una matriz ácida débil. La ruta escogida para la obtención del grupo sulfonato consistió en utilizar ácido sulfúrico fumante que indujera una reacción $\text{S}_\text{N}2$ sobre el carbono alfa del alcohol primario (Esquema 5)³⁵.



Esquema 5. Mecanismo de reacción para la sulfonación del carbono alfa del alcohol primario de la celulosa.

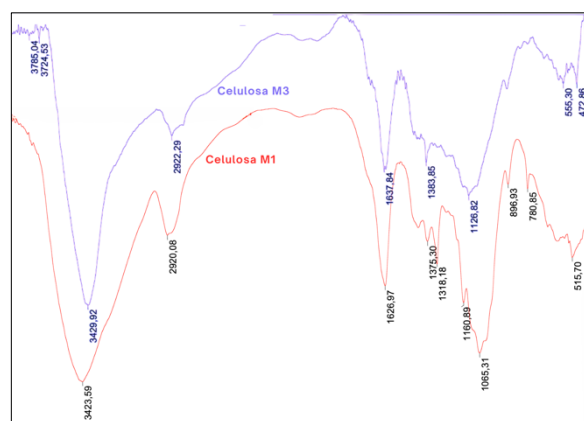
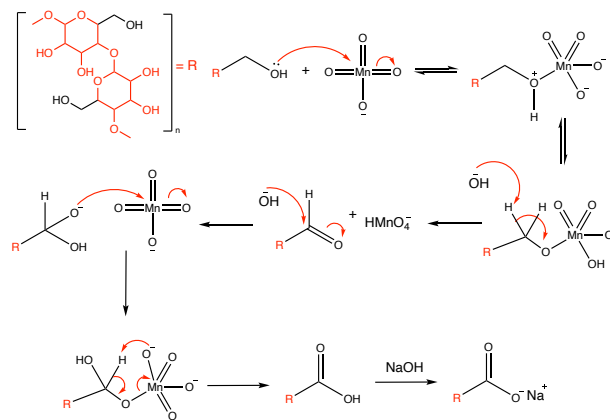


Figura 10. Espectro FT-IR de Celulosa (M1) y Celulosa tratada con ácido sulfúrico fumante (M3).

Al analizar los espectros resultantes del proceso de sulfonación, se esperaba observar una banda un estiramiento asimétrico del enlace S(=O)_2 alrededor de 1355 cm^{-1} , un estiramiento asimétrico del mismo enlace alrededor de 1170 y un estiramiento del enlace C-S-O entre 1000 y 769 cm^{-1} . Sin embargo, el espectro no muestra las bandas correspondientes a la adición del grupo funcional sulfonato a la estructura de las fibras. Por otro lado, los espectros FT-IR de M1 y M3 son similares, con ligeros cambios en los desplazamientos de las bandas

características de la celulosa en el espectro M1. Esto sugiere cambios físicos en la estructura producto de la degradación de las cadenas. Entre ellos, la banda asociada a la parte cristalina de M1 en 896 cm^{-1} disminuye en el espectro de M3 y se observa una banda más estrecha en la zona de $4000\text{--}2990 \text{ cm}^{-1}$ que puede ser atribuida a una disminución de los enlaces de hidrógeno en la estructura, así como a un mayor grado de cristalinidad por la disminución de grupos -OH disponibles para formar estos puentes. Cabe destacar que M3 mostró mayor capacidad de hidratación comparada con la muestra M1. El tratamiento ácido cambió la estructura de la celulosa de tipo I, como se encuentra en las fibras de forma nativa, a tipo II. Esto genera un cambio conformacional de los puentes de hidrógeno de la estructura, pasando de un arreglo paralelo en la tipo I a antiparalelo en la tipo II, repercutiendo directamente en la densidad del empaquetamiento de las fibras³⁶ y permitiendo que el agua, por ejemplo, pueda formar puentes de hidrógeno con la estructura permitiendo su hidratación.

La funcionalización de la celulosa con un grupo carboxilato se realizó con permanganato de potasio. En este caso se buscaba oxidar el alcohol primario hasta ácido carboxílico (Esquema 6).



Esquema 6. Mecanismo de reacción para la oxidación del alcohol primario de la celulosa.

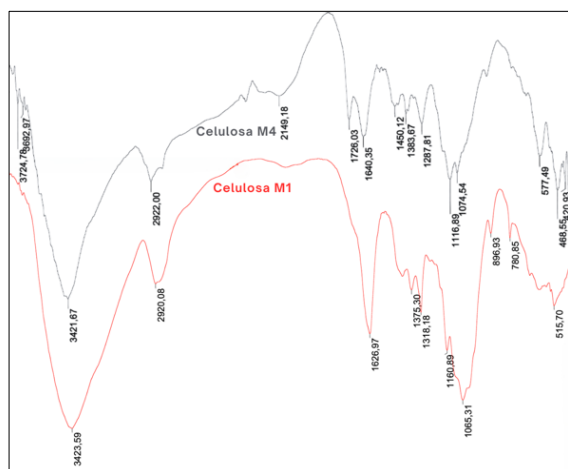


Figura 11. Espectro FT-IR de Celulosa (M1) y Celulosa tratada con permanganato de potasio (M4).

La figura 11 muestra el espectro obtenido para M1 y M4, se observa que M4 mantiene las bandas características del estiramiento del OH a $4000\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$, el estiramiento del CH a 2920 cm^{-1} y la vibración de deformación del CH a 1375 cm^{-1} , pero se observa la aparición de nuevas señales en la M4 entre 1800 y 1400 cm^{-1} . Las bandas producto de la oxidación se observan en 1726 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} y corresponden al estiramiento asimétrico del enlace C=O del grupo carboxilato resultante y una banda más débil de estiramiento simétrico alrededor de 1450 cm^{-1} . A partir de ello, se determinó que la muestra M4 fue funcionalizada con un grupo carboxilato que también cambió su capacidad de hidratación en comparación con M1.

Con el fin de conocer los cambios sobre la estabilidad térmica del material obtenido, las muestras M1, M3 y M4 fueron analizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). A través de esta técnica también fue posible evidenciar el efecto de los tratamientos químicos sobre el grado de cristalinidad de la muestra y la variación de la temperatura de degradación.

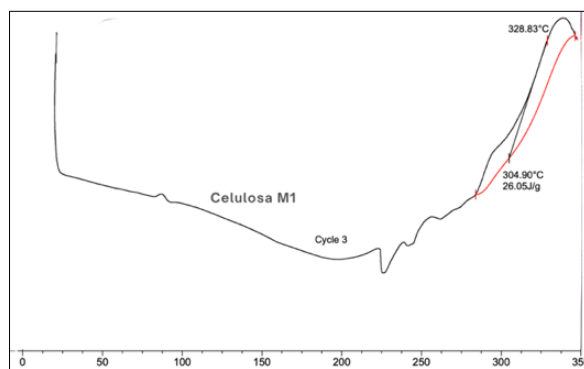


Figura 12. Termograma DSC de Celulosa (M1).

En la figura 12 se muestra el termograma obtenido del segundo ciclo de calentamiento de la muestra M1. El termograma presenta una exoterma de 26.05 J/g antes de comenzar su degradación térmica entre 320 y $340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Recordemos que M1 no es una muestra hidrolizada por lo que estructuralmente aún cuenta con partes amorfas en combinación con las partes cristalinas. La respuesta estructural de la muestra es la degradación de las partes amorfas que al ser regiones menos organizadas, y más susceptibles térmicamente, se descomponen liberando esta energía al medio.

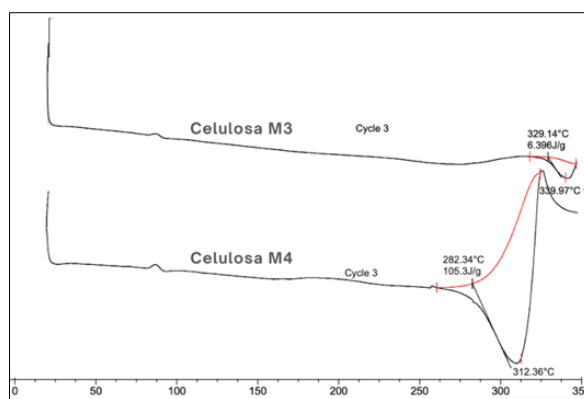


Figura 13. Termograma DSC de Celulosa (M3) y (M4).

En la figura 13 se muestran los termogramas obtenidos para las muestras M3 y M4, productos de las reacciones de funcionalización, bajo las mismas condiciones de calentamiento. M3 proveniente de la funcionalización con ácido

sulfúrico fumante muestra una endoterma con una energía de 6.396 J/g y una posterior degradación térmica. Esta baja energía absorbida por la muestra pone en evidencia la degradación de las partes amorfas por el tratamiento químico eliminando la exoterma observada para M1 a 305 °C. Sin embargo, demuestra que existen estructuras más pequeñas, como la celulosa microcristalina, que absorben una cantidad de energía menor generando pirólisis de la estructura antes de su degradación. Por el contrario, para M4 la endoterma crece y absorbe un valor de 105.3 J/g que podría ser atribuido a la adición del grupo funcional carboxilato que requiere una mayor energía para su descomposición. A través de DSC fue posible determinar la estabilidad térmica de las muestras que depende tanto del grado de cristalinidad como de la composición química.

Finalizada la caracterización química de las muestras crudas de celulosa y las funcionalizadas, se realizó la evaluación de la capacidad de desionización de un medio controlado con M4, dado que esta muestra fue la única modificada exitosamente con un grupo carboxilato, como se confirmó a través de los análisis de FTIR y DSC.

Se emplearon cantidades de 0,1, 0,25 y 0,5 gramos de M4 para desionizar soluciones de concentración conocida de CaCl_2 y MgCl_2 y evaluar su capacidad de intercambio iónico. En las tablas 1-3 se presentan los resultados experimentales obtenidos utilizando soluciones de CaCl_2 para los parámetros de conductividad y concentración en ppm. Las tablas 4-6 presentan los resultados obtenidos para las soluciones de MgCl_2 . Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

Tabla 1. Promedio de las mediciones de la reducción de conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) para CaCl_2 .

[CaCl_2]	Conductividad Inicial	0,1 g de Celulosa	0,25 g de Celulosa	0,5 g de Celulosa
0,010 M	2562	2230	1704	1145
0,025 M	4476	3916	3320	2870
0,050 M	6894	6026	5600	4659

Tabla 2. Promedio de las mediciones de la reducción de la concentración de iones en PPM.

[CaCl_2]	PPM Inicial	0,1 g de Celulosa	0,25 g de Celulosa	0,5 g de Celulosa
0,010 M	1281	1112	935	670
0,025 M	2238	1998	1687	1219
0,050 M	3544	3110	2659	2180

Tabla 3. Promedio de desviaciones estándar para CaCl_2 .

[CaCl_2]	0,1 g de Celulosa	0,25 g de Celulosa	0,50 g de Celulosa
0,010 M	49,50	75,66	145,66
0,025 M	45,94	81,32	89,80
0,050 M	59,40	84,85	97,58

Tabla 4. Promedio de evaluación máxima con 0,5 g de celulosa en CaCl_2 .

[CaCl_2]	% disminución en conductividad	[CaCl_2]	% de desionización
0,010 M	55%	0,010 M	48%
0,025 M	35%	0,025 M	46%
0,050 M	32%	0,050 M	38%
Promedio	41%	Promedio	44%

Los resultados evidencian una disminución significativa de los parámetros medidos para las soluciones de CaCl_2 . En la tabla 4 y 8 se representó el promedio de disminución en los porcentajes de conductividad y desionización. Para los ensayos realizados con 0,5 g de celulosa, siendo esta la cantidad máxima de muestra evaluada, se pone en evidencia que, dependiendo de la solución, hay variaciones sobre la remoción de iones en el medio. Este comportamiento se atribuye a que la capacidad de intercambio iónico de la

celulosa se puede saturar al aumentar la concentración de los iones Ca^{2+} de las soluciones. Sin embargo, es posible disminuir significativamente la concentración de iones en el medio.

Tabla 5. Promedio de las mediciones de la reducción de conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$ para MgCl_2 .

[MgCl₂]	Conductividad Inicial	0,1 g de Celulosa	0,25 g de Celulosa	0,5 g de Celulosa
0,010 M	2058	1612	1304	1085
0,025 M	4270	3620	3120	2638
0,050 M	6504	5803	5370	4659

Tabla 6. Promedio de las mediciones de la reducción de la concentración de iones en PPM para MgCl_2 .

[MgCl₂]	PPM Inicial	0,1 g de Celulosa	0,25 g de Celulosa	0,5 g de Celulosa
0,010 M	1029	898	670	465
0,025 M	2085	1874	1543	1123
0,050 M	3244	3010	2559	2180

Tabla 7. Promedio de desviaciones estándar para MgCl_2 .

[MgCl₂]	0,1 g de celulosa	0,25 g de celulosa	0,50 g de celulosa
0,010 M	60,81	89,80	104,65
0,025 M	45,96	83,44	89,80
0,050 M	59,62	89,10	97,58

Tabla 8. Promedio de evaluación máxima con 0,5 g de celulosa en MgCl_2 .

[MgCl₂]	% disminución en conductividad	[MgCl₂]	% de desionización
0,010 M	47%	0,010 M	55%
0,025 M	38%	0,025 M	46%
0,050 M	28%	0,050 M	32%
Promedio	38%	Promedio	44%

Para el caso de las soluciones de MgCl_2 se presentó un comportamiento similar al de CaCl_2 , con variaciones en los parámetros iniciales de las soluciones. La conductividad molar del MgCl_2 ($53,1 \Lambda^0 + (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$) es menor que la del CaCl_2 ($59,5 \Lambda^0 + (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$) ³⁷; Sin embargo, esto no repercute sobre el comportamiento de la celulosa. Como se observa en la tabla 6 la concentración de iones en las soluciones de MgCl_2 también disminuye significativamente, pero se ve limitada a medida que aumenta la concentración de la sal en la solución.

Las gráficas 14 y 15 muestran una tendencia lineal en el proceso de reducción de los iones de Ca^{+2} y Mg^{+2} que se encontraban en las soluciones. Sin embargo, se presentó una caída en el porcentaje de reducción de estas especies cuando se evaluaron cantidades de 0,25 g y 0,5 g de celulosa. Las tablas 3 y 7 también muestran un incremento en la variabilidad de las mediciones realizadas aumentando la desviación que existe entre los datos obtenidos. Este comportamiento se asocia a que la resina de intercambio iónico, M4, no solamente atrapa los iones por las interacciones electrostáticas con el grupo carboxilato, sino que también flocula reteniendo parte del agua del medio. Debido a que se realizaron las evaluaciones a volumen constante de 20 mL por muestra, al utilizar estas cantidades de celulosa en las soluciones el incremento del tamaño de la resina por la absorción de agua limitó las mediciones por el volumen de agua absorbido del medio.

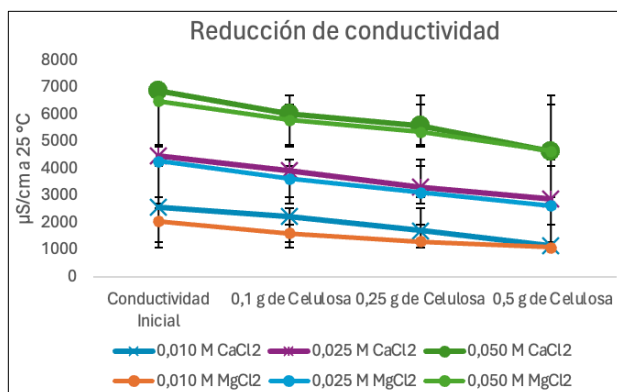


Figura 14. Gráfico de reducción de conductividad.

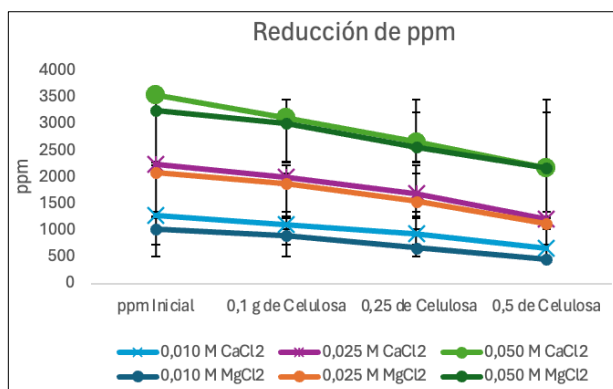


Figura 15. Gráfico de reducción de conductividad.

Las resinas de intercambio iónico que se encuentran en el mercado varían en cuanto a la concentración de iones que pueden remover en Meq/L, Meq/ml o Meq/g. Algunas resinas vendidas por casas comerciales como, por ejemplo, Thermo Scientific Diaion™ pueden tener capacidades de intercambio entre 1 hasta 4,4 meq/ml, mientras que las de Lanlang Corp TC008FGF tienen una capacidad de intercambio iónico de 4,4 meq/g o 2,0 meq/ml. Para corroborar el comportamiento de la resina M4 se calculó un valor aproximado de su capacidad de intercambio iónico.

Partimos de los datos presentados en la tabla 1 para CaCl₂: concentración inicial 3544 ppm, concentración final después del proceso de desionización de 2180 ppm y la masa de la resina implementada de 0.5 g.

Con el peso molecular del CaCl₂ (110,98 g/mol) pasamos de ppm a Molaridad y calculamos el cambio de las moles de la solución evaluada de 20 mL.

$$\begin{aligned}\Delta \text{moles de CaCl}_2 &= \text{moles iniciales} - \text{moles final} \\ \Delta \text{moles de CaCl}_2 &= 6.4 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-4} \\ \Delta \text{moles de CaCl}_2 &= 2.4 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

Como CaCl₂ aporta 2 equivalentes por mol debido al ion Ca²⁺ tendríamos:

$$\begin{aligned}\text{Equivalentes eliminados de Ca}^{2+} &= 2.4 \times 10^{-4} \times 2 \\ \text{Equivalentes eliminados de Ca}^{2+} &= 4.8 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

Para calcular la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se calcula el volumen de la resina asumiendo la densidad de la celulosa como 1.5 g/ml³⁸:

$$CIC = \frac{\text{Equivalentes eliminados}}{\text{Volumen de la resina M4}}$$

$$CIC = \frac{4.8 \times 10^{-4} \text{ eq}}{0,3 \text{ mL}}$$

$$CIC = 0.0016 \frac{\text{eq}}{\text{ml}} \approx 1.6 \text{ meq/ml}$$

Teniendo esto en cuenta, tanto teóricamente como experimentalmente, la resina funciona y refleja una capacidad media de intercambio iónico comparada con la que se encuentra en diferentes matrices comerciales. Esta capacidad electrostática acompañada con la propiedad que le confiere su capacidad de hinchamiento, demuestra que es efectiva para el proceso de deionización de un medio electrolítico.

Conclusiones

Se aisló celulosa de las cáscaras de naranja y se logró evidenciar la influencia de los tratamientos químicos sobre el grado de cristalinidad de las muestras a través de las técnicas FT-IR y DSC. A su vez, los termogramas de DSC demostraron la estabilidad térmica del material obtenido modificado y sin modificar. La reacción con ácido sulfúrico fumante únicamente cambió la morfología de las fibras disminuyendo su tamaño sin producir cambios químicos en la estructura de la celulosa. Sin embargo, las muestras tratadas con el agente oxidante dieron como resultado un hemisintético de celulosa con un grupo carboxilato que tenía la capacidad de desionizar medios electrolíticos. Finalmente, al evaluar el proceso de desionización, se redujo hasta 50% de la concentración de los iones y sus parámetros de conductividad. A partir de ello, también fue así posible calcular la capacidad de intercambio iónico del material obtenido con un valor de 1.6 meq/ml similar a las capacidades de intercambio de las resinas encontradas en el mercado.

Referencias

1. Nicolás, J. Evaluación teórica de la implementación conceptual de procesos de degradación química del PET en estado post-consumidor dentro del contexto colombiano. Repositorio uniandes (2021).
2. Wojtaszek, M. & Wasielewski, R. The use of waste ion exchange resins as components of the coal charge for the production of metallurgical coke. *Fuel* **286**, 119249 (2021).
3. Descripción: Evaluación de factibilidad de reutilización de resinas de intercambio iónico en el proceso de mezcla asfáltica y mortero de cemento hidráulico. <http://bibliotecavirtualoducal.uc.cl/vu> find/Record/oai:localhost:11634-2505.
4. Carolina, Osorio M. Estudio del manejo de residuos plásticos en Colombia. Repositorio Tecnológico de Antioquia (2020).
5. Greenpeace Colombia. <https://www.greenpeace.org/colombia/tag/plasticos/>.
6. Nuñez, J. E., Colpas, F. & Taron, A. Aprovechamiento de residuos maderosos para la obtención de resinas de intercambio iónico Exploitation of waste woody for obtaining ion exchange resins. *Temas agrarios* **22**, 54–61 (2017).
7. JC. Oruna. Vista de Obtención de agua ultrapura en la industria mediante intercambio iónico. Revista Universidad Ricardo Palma (2012), <http://revistas.urp.edu.pe/index.php/Paradigmas/article/view/553/554>.
8. Guerello, L. Resinas de Intercambio Iónico. Su aplicación a la Química Orgánica e Inorgánica. Servicio Geológico Minero Argentino SEGEMAR (1967).
9. Synthesis of acid resins: influence of the synthesis parameters on their exchange capacity. doi:10.23850/22565035.4767.
10. Poli(estireno-divinilbenceno), 1 % entrecruzado, malla 200-400, Thermo Scientific Chemicals | Fisher Scientific. <https://www.fishersci.es/shop/products/poly-styrene-divinylbenzene-1-cross-linked-200-400-mesh-thermo-scientific/11318968>.
11. Martínez Romero, A., & Leyva Galán, A. La biomasa de los cultivos en el ecosistema. Sus beneficios agroecológicos. *Cultivos tropicales*, 35(1), 11-20 (2014).
12. Bashline, L., Li, S. & Gu, Y. The trafficking of the cellulose synthase

- complex in higher plants. *Ann Bot* **114**, 1059 (2014).
13. Berghoff, C. F. Desarrollo y caracterización de matrices compuestas quitosano/polímero sintético para regeneración de tejido óseo. (2011) doi:10.35537/10915/2769.
14. Barriá Contreras C.A. Índice de cristalinidad de la celulosa en madera sometida a tensión: comparación de diferentes métodos de medición usando DRX y análisis del comportamiento de los ordenamientos atómicos o fases de la celulosa. Repositorio Universidad Bío-Bío. http://werken.ubiobio.cl/208df2131114dab621197c3dcb072261/php/resumen_total.php?numero=68148 (2022).
15. Li, M., Wang, L. J., Li, D., Cheng, Y. L. & Adhikari, B. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp. *Carbohydr Polym* **102**, 136–143 (2014).
16. Prinsen, P., Gutiérrez, D. A. & Del Río, J. C. Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas Repositorio Consejo Superior de Investigaciones Científicas (2010).
17. Bernardi, M., Tangorra, R. R., Palmisano, P. & Bogliano, A. Chemicals From Renewable Sources. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (2016) doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.11722-6.
18. Patil, N. D., Tanguy, N. R. & Yan, N. Lignin Interunit Linkages and Model Compounds. *Lignin in Polymer Composites* 27–47 (2016) doi:10.1016/B978-0-323-35565-0.00003-5.
19. Chávez-Sifontes, M. & Domine, M. E. Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial lignin, structure and applications: depolymerization methods for obtaining aromatic derivatives of industrial interest. *Av. cien. ing* **4**, 15–46 (2013).
20. Evaluación de lignina como precursor para el desarrollo de electrodos de supercondensadores. <https://repository.upb.edu.co/handle/20.500.11912/8466>.
21. Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. & Levin, D. B. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnol Adv* **29**, 675–685 (2011).
22. Canché-Escamilla, G., De Los Santos-Hernández, J. M., Andrade-Canto, S. & Gómez-Cruz, R. Obtención de Celulosa a Partir de los Desechos Agrícolas del Banano. *Información tecnológica* **16**, 83–88 (2005).
23. Pires, W., Neto, F., Alves Silvério, H., Oliveira Dantas, N. & Pasquini, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Ind Crops Prod* **42**, 480–488 (2013).
24. Chundawat, S. P. S. *et al.* Multi-scale visualization and characterization of lignocellulosic plant cell wall deconstruction during thermochemical pretreatment. *Energy Environ Sci* **4**, 973–984 (2011).
25. Saba, N. & Jawaid, M. Recent advances in nanocellulose-based polymer nanocomposites. *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications* 89–112 (2017)

- doi:10.1016/B978-0-08-100957-4.00004-8.
26. P. Wyatt, S. Warren. Organic Synthesis: Strategy and Control - Paul Wyatt, Stuart Warren - Google Libros (2007).
<https://books.google.com.mx/books?id=6r64XbnWNSUC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>.
 27. Elder, D. P., Snodin NCE Pharmaceutical Development, D. J. & Drug, P. Drug substances presented as sulfonic acid salts: overview of utility, safety and regulation. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **61**, 269–278 (2009).
 28. Kunin, R. & Barry, R. E. Carboxylic, Weak Acid Type, Cation Exchange Resin. *Ind Eng Chem* **41**, 1269–1272 (2002).
 29. Jung, W., Savithri, D., Sharma-Shivappa, R. & Kolar, P. Changes in Lignin Chemistry of Switchgrass due to Delignification by Sodium Hydroxide Pretreatment. *Energies* **2018**, Vol. 11, Page 376 **11**, 376 (2018).
 30. Patil, V., Adhikari, S., Cross, P. & Jahromi, H. Progress in the solvent depolymerization of lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **133**, 110359 (2020).
 31. Grupo Editorial Editec - Blanqueo de la celulosa: El proceso clave - Servicio de Prensa Forestal (2014).
<https://www.iciforestal.com.uy/la-region/1724-blanqueo-de-la-celulosa-el-proceso-clave>.
 32. Kumar, A. *et al.* Effect of hydrogen peroxide on the depolymerization of prot lignin. *Ind Crops Prod* **150**, 112355 (2020).
 33. Listyanda, R. F., Kusmono, Wildan, M. W. & Ilman, M. N. Extraction and characterization of nanocrystalline cellulose (NCC) from ramie fiber by sulphuric acid hydrolysis. *AIP Conf Proc* **2217**, (2020).
 34. Oh, S. Y., Yoo, D. Il, Shin, Y. & Seo, G. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr Res* **340**, 417–428 (2005).
 35. Paulson, M. H. Sulfation and sulfonation. *J Am Oil Chem Soc* **29**, 556–560 (1952).
 36. Nagarajan, S., Skillen, N. C., Irvine, J. T. S., Lawton, L. A. & Robertson, P. K. J. Cellulose II as bioethanol feedstock and its advantages over native cellulose. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **77**, 182–192 (2017).
 37. Sato, Y. *et al.* Density and Electrical Conductivity of Molten MgCl₂-CaCl₂ Binary Melt. *ECS Proceedings Volumes* **1999–41**, 313 (1999).
 38. Sun, C. True Density of Microcrystalline Cellulose. *J Pharm Sci* **94**, 2132–2134 (2005).

AVAL PARA LA ENTREGA DE PDG II

Firma del Tutor:

Nora E. Valderruten

Nora Elena Valderruten Posso
CC: 66857919 (Cali)

Firma del estudiante

Kevin Bernal

Kevin Eduardo Bernal Leyton
CC: 1005863158 (Cali)