

CZU: 54:504

DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p26-31

**CHIMIE VERDE CU ADSORBANȚI PE BAZĂ DE CELULOZĂ:
FORMULĂRI PROIECTATE ÎN LABORATOR VS. VALORIFICAREA UNOR DEȘEURI**

**GREEN CHEMISTRY WITH CELLULOSE-BASED ADSORBENTS:
LABORATORY-DESIGNED FORMULATIONS VS. WASTE HARNESSING**

*Enache Andra-Cristina, dr., AC, Institutul de Chimie Macromoleculară
„Petru Poni”, Iași, Romania*

*Cojocaru Corneliu, dr., CSI, Institutul de Chimie Macromoleculară
„Petru Poni”, Iași, Romania*

*Samoila Petrisor, dr., CSIII, Institutul de Chimie Macromoleculară
„Petru Poni”, Iași, Romania*

*Enache Andra-Cristina, PhD, Research Assistant, “Petru Poni”
Institute of Macromolecular Chemistry, Iași, Romania,*

ORCID: 0000-0001-5417-2658, humelnicu.andra@icmpp.ro

*Cojocaru Corneliu, PhD, Senior Researcher I, “Petru Poni”
Institute of Macromolecular Chemistry, Iași, Romania,*

ORCID: 0000-0002-3651-6178

*Samoila Petrisor, PhD, Senior Researcher III, “Petru Poni”
Institute of Macromolecular Chemistry, Iași, Romania,*

ORCID: 0000-0003-1782-720X

Rezumat. Acest studiu comparativ prezintă performanțele diversilor adsorbanti orientați către principiile chimiei "verzi", cu accent pe adsorbția de poluanți organici solubili din apele uzate și minimizarea generării suplimentare de substanțe toxice. În acest sens, sunt comparate două categorii de materiale pe bază de celuloză: (1) compozite sferice de carboximetilceluloză (CMC) sintetizate în laborator și (2) bioadsorbanti proveniți din deșeuri de biomasă (coji de nuci și fistic). Acești adsorbanti au fost investigați în procese de adsorbție a unor coloranți cationici precum albastru de metilen, violet de gețiană și verde de briliant, utilizați pe scară largă în industria textilă și cea farmaceutică.

Cuvinte cheie: celuloză, reticulare ionică, compozite, deșeuri de biomasă, bioadsorbanti, coloranți cationici

Abstract. This comparative study presents the performance of various adsorbents oriented towards the principles of "green" chemistry, with a focus on adsorbing soluble organic pollutants from wastewater and minimizing the additional generation of toxic substances. In this regard, two categories of cellulose-based materials are compared: (1) spherical carboxymethyl cellulose (CMC) composites synthesized in the laboratory and (2) bioadsorbents derived from biomass waste (walnut and pistachio shells). These adsorbents have been investigated in the adsorption processes of cationic dyes such as methylene blue, crystal violet, and brilliant green, which are widely used in the textile and pharmaceutical industries.

Keywords: cellulose, ionic crosslinking, composites, biomass waste, bioadsorbents, cationic dyes

Introducere

Criza globală iminentă a apei este actualmente conturată de sintagma „Apă prea puțină, prea multă și prea murdară”, așa cum este definită în raportul UN-Water din 2023 [16, p.16]. În ciuda eforturilor depuse în ultimii ani, se estimează că doar jumătate din volumul total al apei uzate este

supusă diferitelor tratamente și numai 11% din acest volum este destinat reutilizării [8, p.244]. Prin urmare, o cantitate semnificativă de apă uzată rămâne netratată și este deversată direct în mediu, prezentând un risc crescut pentru sănătatea umană și pentru ecosistemele naturale [10, p.4]. În contextul acestei crize, este crucială crearea de surse alternative de apă potabilă și reducerea poluării prin gestionarea eficientă a apelor uzate.

Coloranții sintetici reprezintă un factor de poluare îngrijorător, fiind compuși organici persistenți și non-biodegradabili eliberați direct în cursurile de apă [3, p.1; 9, p.2]. Aceștia sunt utilizați extensiv în industrii precum textile, produse farmaceutice, cosmetice, alimentară, hârtie, plastic și vopsea [15, p.4-5]. Se estimează că doar industria textilă deversează anual 10^6 kg de coloranți în fluxurile de apă [12, p.321], amplificând impactul negativ asupra sănătății, prin creșterea morbidității și mortalității [11, p.11; 13]. Coloranții cationici au tendința de a fi mai nocivi decât coloranții anionici (valori tinctoriale ridicate (1 mg/L) [7, p.1], potențial cancerigen crescut în condiții anaerobe [2, p.1], tendință de acumulare), constituind, de asemenea, o amenințare pentru mediu și viața acvatică [9, p.6].

Pentru a încuraja reutilizarea apelor uzate, este esențial să se găsească metode de tratare adecvate, ecologice, fiabile și rentabile pentru poluanții prezenți. În cazul coloranților sintetici, caracterizați prin rezistență chimică crescută, metodele biologice se dovedesc ineficiente, impunându-se utilizarea unor tehnologii avansate. Adsorbția la interfața solid-lichid, recomandată de Agenția pentru Protecția Mediului din Statele Unite (USEPA), se remarcă prin eficiența crescută, universalitatea și posibilitatea de recuperare și reutilizare a materialelor adsorbante [14, p.9051].

Explorând conceptul central al chimiei "verzi" [1, p.3], această cercetare propune utilizarea de adsorbanti care, pe lângă adsorbția coloranților cationici, să contribuie și la minimizarea sau eliminarea generării altor substanțe toxice. Prin urmare, se abordează o investigație comparativă a adsorbantilor pe bază de celuloză, cea mai răspândită polizaharidă naturală, sub două forme principale: (1) adsorbanti pe bază de carboximetilceluloză (CMC) proiectați în laborator – durabili, rentabili, netoxici și cu valoare adăugată ridicată, sub formă de compozite magnetice sferice [5]; (2) bioadsorbanti derivați din deșeuri agricole, precum cojile de nuci [6] și cojile de fistic [4], sub formă de granule milimetrice – o alternativă ecologică și economică pentru tratarea apelor contaminate. Acești adsorbanti au fost investigați în procese de adsorbție a unor coloranți cationici bine cunoscuți, cum ar fi albastru de metilen, violet de gențiană și verde de briliant, frecvent utilizați în industria textilă și farmaceutică.

Rezultate și discuții

În contextul cerințelor imperative ale aplicațiilor de mediu, se impune respectarea unor criterii fundamentale, cum ar fi utilizarea de materiale naturale, biocompatibile și ne-toxice, prevenirea scurgerilor de substanțe chimice, optimizarea capacităților de adsorbție a poluanților, precum și facilitarea proceselor de recuperare și reutilizare a adsorbantilor. În lumina acestor considerente, au fost analizate două sisteme adsorbante pragmatice și eficiente din perspectiva costurilor, așa cum sunt ilustrate în Fig. 1: compozite sferice pe bază de carboximetilceluloză (CMC) proiectate în laborator și granule derivate din deșeuri de biomasă (coji de nuci și coji de fistic) supuse unor metode de tratament prietenoase cu mediul.

Datorită proprietăților sale ecologice și abundenței de grupări funcționale reactive – COO^- , carboximetilceluloza (CMC) a fost utilizată ca matrice polimerică pentru prepararea adsorbantilor sferici, caracterizați prin costuri reduse, durabilitate, rentabilitate și lipsa toxicității (Fig.1). Acești

adsorbantii au fost valorificați prin consolidarea stabilității hidrodinamice, minimizarea costurilor și evitarea utilizării de compuși chimici toxici, utilizând procedee de reticulare ionică instantanee a CMC cu cationi de fier; utilizarea dodecil sulfatului de sodiu (SDS) ca agent de spumare și uscarea prin liofilizare pentru a îmbunătăți capacitatea de adsorbție; facilitarea recuperării adsorbantului prin separare magnetică prin introducerea feritei de mangan ($MnFe_2O_4$) în matricea polimerică.

În scopul furnizării unor alternative practice, eficiente și economic viabile pentru îndepărtarea coloranților cationici din apele uzate, s-a propus, de asemenea, obținerea de adsorbantii derivând din deșeuri de biomasă, precum cojile de nuci și de fistic. În plus, prezența diverselor grupări funcționale datorate conținutului de celuloză (hidroxil) și lignină (hidroxil, carbonil, metoxil și carboxil) facilitează modificarea suprafeței materialelor, deschizând astfel posibilitatea dobândirii de noi proprietăți adecvate pentru procedurile de adsorbție a coloranților cationici. Bioadsorbantii proveniți din biomasă au fost obținuți prin măcinarea mecanică a cojilor de nucă și de fistic (Fig. 1) și modificarea ulterioară a suprafeței lor, fie prin adoptarea unei metode ecologice (tratament cu apă fierbinte), fie printr-un tratament alcalin (soluție de NaOH de concentrație redusă), în vederea minimizării impactului asupra mediului înconjurător.

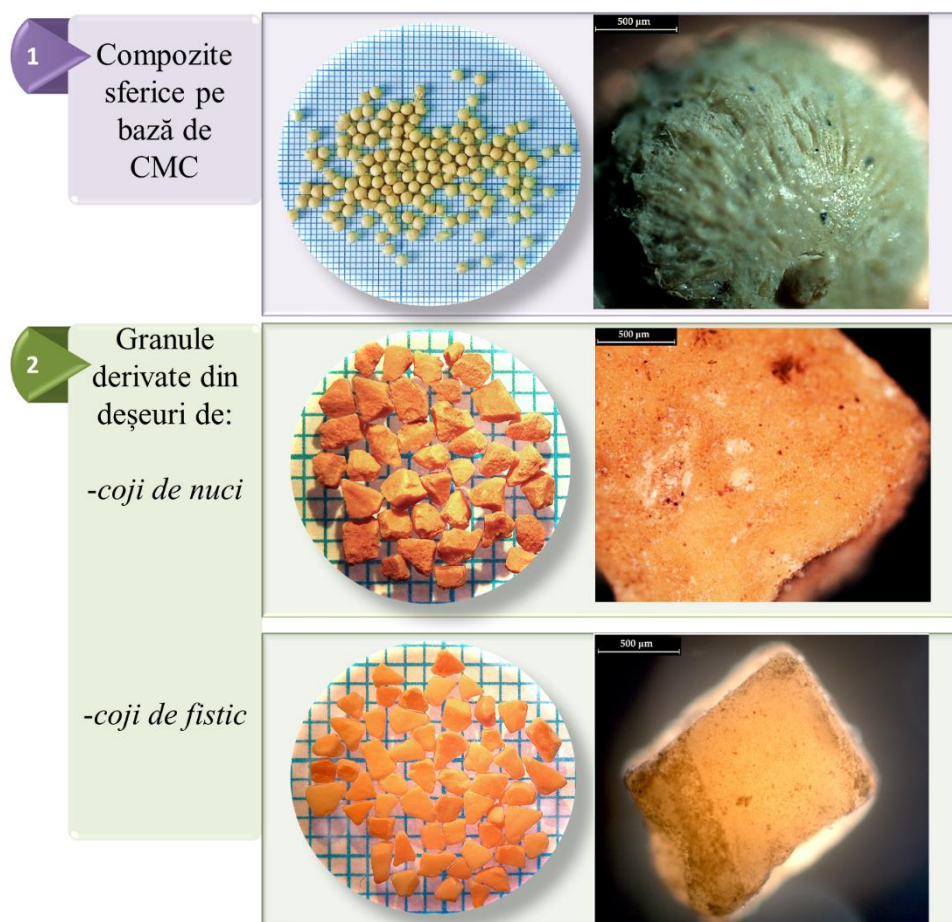


Fig. 1. Imagini microscopice ale materialelor investigate: (1) compozite sferice de carboximetilceluloză (CMC) obținute prin reticulare ionică; (2) granule din deșeuri de coji de nuci, respectiv coji de fistic, obținute prin măcinare mecanică

Proprietățile morfologice, structurale, elementale și/sau magnetice ale adsorbantilor au fost evaluate în detaliu prin comparare cu materiile prime, utilizând diferite tehnici de caracterizare Astfel,

modificările compoziționale și de formă au fost confirmate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu analiza cu raze X cu dispersie de energie (EDX), microscopie optică cu lumină polarizată (PoLM), spectroscopie în infraroșu cu transformă Fourier (FTIR) și/sau magnetometru cu proba vibrantă (VSM).

Materialele preparate au fost supuse testelor de adsorbție în vederea eliminării coloranților cationici din soluții apoase. Pentru elucidarea vitezei de adsorbție a proceselor abordate, s-au efectuat studii cinetice în regim static. Datele experimentale obținute au fost interpolate utilizând diverse modele cinetice, precum modelul pseudo-ordinul întâi Lagergren (PFO), modelul pseudo-ordinul doi Ho (PSO), modele cinetice de difuzie intra-particulă (ID) și/sau modelul cinetic Elovich. În plus, izotermele de adsorbție au fost realizate la două temperaturi diferite (300 și 330 K) pentru a evalua capacitatea de adsorbție la echilibru (q_e , mg/g) în funcție de concentrația de colorant la echilibru (C_e , mg/L). Aceste date experimentale au fost supuse interpolării aplicând modele de izoterme precum Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin și/sau Dubinin Radushkevich, stabilindu-se modelul optim pentru fiecare sistem adsorbant/adsorbat în parte. Interpolarea datelor a fost realizată prin tehnici de regresie neliniară utilizând programe specializate (Origin sau Matlab). Evaluarea schimbărilor energetice subiacente asociate cu procesul de adsorbție a fost realizată prin determinarea parametrilor termodinamici: energia liberă Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) și entropia (ΔS). O analiză comparativă a rezultatelor obținute în timpul investigației adsorbantilor în procesele de adsorbție a coloranților cationici este ilustrată în tabelul 1 [4-6].

Tabelul 1. Rezultate obținute din testele de adsorbție a diferiților coloranți cationici în funcție de tipul de adsorbant (compozite sferice din CMC, granule din coji de nuci, respectiv din coji de fistic)

Adsorbant	Colorant cationic	Modelul optim de izotermă	Capacitate maximă de adsorbție (Temperatură)	Parametri termodinamici (proces de adsorbție)
Compozite sferice de CMC	Albastru de metilen	Langmuir - adsorbție în monostrat	234 mg/g (300 K)	$\Delta G < 0$ (spontan, exergonic) $\Delta H < 0$ (exoterm) $\Delta S < 0$ (rearanjare a adsorbției pe suprafață)
Bioadsorbant din coji de nuci	Albastru de metilen Violet de gențiană	Langmuir - adsorbție în monostrat	111 mg/g (330 K) 106 mg/g (330 K)	$\Delta G < 0$ (spontan, exergonic) $\Delta H < 0$ (exoterm) $\Delta S > 0$ (dezordine la interfața solid/soluție, spontaneitate)
Bioadsorbant din coji de fistic	Verde de briliant	Sips - adsorbție în monostrat și multistrat	55 mg/g (300 K)	$\Delta G < 0$ (spontan, exergonic) $\Delta H < 0$ (exoterm) $\Delta S > 0$ (dezordine la interfața solid/soluție, spontaneitate)

Pe baza ecuației modelului Langmuir, a fost determinat și parametrul de echilibru R_L (factor de separare adimensional) pentru fiecare sistem investigat, conform Ecuației 1:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1)$$

unde, K_L reprezintă constanta Langmuir și C_0 este concentrația inițială a soluției de colorant. Parametrul R_L oferă informații semnificative despre natura procesului de adsorbție, iar valorile lui cuprinse între 0 și 1 au indicat procese de adsorbție favorabile pentru fiecare tip de sistem adsorbant/adsorbat.

Conform datelor din tabelul 1, compozitele sferice de CMC au evidențiat cea mai înaltă capacitate de adsorbție pentru albastru de metilen, urmate de bioadsorbantul pe bază de coji de nuci. Astfel, au fost investigate aceste două sisteme și în ceea ce privește procesul de desorbție și reutilizare. Compozitele de CMC au demonstrat o eficiență de desorbție în acetonă de 93%, manifestându-se cu succes într-un ciclu ulterior de re-adsorbție a albastrului de metilen. În contrast, bioadsorbantul din coji de nuci a înregistrat o capacitate de desorbție moderată a albastrului de metilen de 23,6% în soluție de HCl. Ca urmare a valorilor scăzute de desorbție în mediul apos și pentru a evita utilizarea adițională de substanțe chimice, materialele uzate au fost supuse unor teste suplimentare pentru adsorbția directă a altor coloranți (specii anionice) din soluție apoasă, obținând eficiențe de înlăturare a colorantului roșu de Congo în intervalul 53–57%. În ceea ce privește bioadsorbantii obținuți din coji de fistic, s-a apelat la optimizarea procesului de adsorbție prin intermediul metodologiei suprafeței de răspuns (RSM). Această abordare a indicat condițiile optime pentru adsorbția verdei de briliant pe suprafața cojilor de fistic, iar rezultatele experimentale pentru aceste condiții optime stabilite au demonstrat o eficiență de 98,8%.

Concluzii

Prin reticulare ionică cu Fe^{3+} , carboximetilceluloza de sodiu (CMC) a fost utilizată pentru a crea hidrogeluri ionotrope stabilizate sub formă sferică cu proprietăți relevante pentru adsorbția coloranților. Cinetica de adsorbție a fost cel mai bine descrisă de modelul PFO, iar capacitatea maximă de adsorbție a fost înregistrată la temperaturi mai scăzute (234 mg/g la 300 K). Datele izotermelor au fost cel mai bine interpolate de modelul de izotermă Langmuir, sugerând un mecanism omogen de adsorbție monostrat. Conform parametrilor termodinamici, s-a constatat că procesele de adsorbție investigate au avut loc spontan ($\Delta G < 0$), relevând o natură exotermă ($\Delta H < 0$). După imersarea în acetonă, sorbentul epuizat a fost recuperat (eficiență de desorbție de 93%) și reutilizat cu succes pentru un alt test de adsorbție.

De asemenea, bioadsorbantii derivați din deșeuri agricole (coji de nuci și coji de fistic) reprezintă soluții fezabile într-un context de economie circulară, cu atât mai mult cu cât cantități semnificative de biomasă sunt de obicei aruncate sau incinerate în aer liber, contribuind la poluarea mediului. Adsorbantii din coji de nuci au prezentat capacități maxime de adsorbție cu valori relevante atât pentru retenția albastrului de metilen, cât și pentru cea a violetului de gențiană (111 mg/g, respectiv 106 mg/g). În plus, aceștia au fost valorificați cu succes într-o aplicație secundară de adsorbție pentru reținerea suplimentară a coloranților anionici. În ceea ce privește bioadsorbantii din coji de fistic, au fost determinate condițiile optime pentru adsorbția verdei de briliant, demonstrându-se o eficiență efectivă de înlăturare de 98,8%.

Având în vedere că atât formulările sferice pe bază de carboximetilceluloză (CMC), cât și bioadsorbantii proveniți din deșeuri de biomasă satisfac criteriile esențiale precum utilizarea de materiale naturale, biocompatibile și non-toxice, minimizarea scurgerilor de substanțe chimice, creșterea capacităților de adsorbție și facilitarea recuperării, aceste materiale investigate reprezintă potențiali adsorbantii "verzi" (prietenosi mediului), fiind totodată promițători pentru aplicații privind epurarea apelor uzate.

Bibliografie

1. DE MARCO, B. A.; RECHELO, B. S.; TOTOLI, E. G.; KOGAWA, A. C.; SALGADO, H. R. N. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2018, 11 (1), p. 1-8. ISSN 1319-0164. doi: 10.1016/j.jsps.2018.07.011 (IF: 4,1).
2. EL-KOUSY, S. M.; EL-SHORBAGY, H. G.; ABD EL-GHAFFAR, M. A. Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions. *Material Chemistry and Physics*. 2020, 254, 123236. ISSN 0254-0584. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123236 (IF: 4,6).

3. ELWAKEEL, K. Z.; ABD EL-GHAFFAR, M. A.; EL-KOUSY, S. M.; EL-SHORBAGY, H. G. Synthesis of new ammonium chitosan derivatives and their application for dye removal from aqueous media. *Chemical Engineering Journal*. 2012, 203, p. 458–468. ISSN 1385-8947. doi: 10.1016/j.cej.2012.07.001 (IF: 15,1).
4. ENACHE, A.-C.; COJOCARU, C.; SAMOILA, P.; CIORNEA, V.; APOLZAN, R.; PREDEANU, G.; HARABAGIU, V. Adsorption of Brilliant Green Dye onto a Mercerized Biosorbent: Kinetic, Thermodynamic, and Molecular Docking Studies. *Molecules* 2023, 28 (10), 4129. ISSN 1420-3049. doi: 10.3390/molecules28104129 (IF: 4,6).
5. ENACHE, A.-C.; GRECU, I.; SAMOILA, P.; COJOCARU, C.; HARABAGIU, V. Magnetic Ionotropic Hydrogels Based on Carboxymethyl Cellulose for Aqueous Pollution Mitigation. *Gels*. 2023, 9 (5), 358. ISSN 2310-2861. doi: 10.3390/gels9050358 (IF: 4,6).
6. ENACHE, A.-C.; SAMOILA, P.; COJOCARU, C.; APOLZAN, R.; PREDEANU, G.; HARABAGIU, V. An Eco-Friendly Modification of a Walnut Shell Biosorbent for Increased Efficiency in Wastewater Treatment. *Sustainability*. 2023, 15 (3), 2704. ISSN 2071-1050. doi: 10.3390/su15032704 (IF: 3,9).
7. GHONIEM, M. G.; ALI, F. A. M.; ABDULKHAIR, B. Y.; ELAMIN, M. R. A.; ALQAHTANI, A. M.; RAHALI, S.; BEN AISSA, M. A. Highly Selective Removal of Cationic Dyes from Wastewater by MgO Nanorods. *Nanomaterials*. 2022, 12 (6), 1023. ISSN 2079-4991. doi: 10.3390/nano12061023 (IF: 5,3).
8. JONES, E. R.; VAN VLIET, M. T. H.; QADIR, M.; BIERKENS, M. F. P. Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse. *Earth System Science Data*. 2021, 13 (2), p. 237–254. ISSN 1866-3508. doi: 10.5194/essd-13-237-2021 (IF: 11,4).
9. KHAN, I.; SAEED, K.; ZEKKER, I.; ZHANG, B.; HENDI, A. H.; AHMAD, A.; AHMAD, S.; ZADA, N.; AHMAD, H.; SHAH, L. A.; SHAH, T. R.; KHAN, I. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*. 2022, 14 (2), 242. ISSN 2073-4441. doi: 10.3390/w14020242 (IF: 3,4).
10. KUNDU, D.; DUTTA, D.; SAMANTA, P.; DEY, S.; SHERPA, K. C.; KUMAR, S.; DUBEY, B. K. Valorization of wastewater: A paradigm shift towards circular bioeconomy and sustainability. *Science of the Total Environment*. 2022, 848, 157709. ISSN 0048-9697. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157709 (IF: 9,8).
11. LIN, L.; YANG, H.; XU, X. Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Frontiers in Environmental Science*. 2022, 10, 880246. ISSN 2296-665X. doi: 10.3389/fenvs.2022.880246 (IF: 4,6).
12. Mane, V. S.; Babu, P. V. V. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination*. 2011, 273(2-3), p. 321–329. ISSN 0011-9164. doi: 10.1016/j.desal.2011.01.049 (IF: 9,9).
13. OPLATOWSKA, M.; DONNELLY, R. F.; MAJITHIYA, R. J.; KENNEDY, D. G.; ELLIOTT, C. T. The potential for human exposure, direct and indirect, to the suspected carcinogenic triphenylmethane dye Brilliant Green from green paper towels. *Food and Chemical Toxicology*. 2011, 49 (8), p. 1870–1876. ISSN 0278-6915. doi: 10.1016/j.fct.2011.05.005 (IF: 4,3).
14. RASHID, R.; SHAFIQ, I.; AKHTER, P.; IQBAL, M. J.; HUSSAIN, M. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: The effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021, 28 (8), p. 9050–9066. ISSN 0944-1344. doi: 10.1007/s11356-021-12395-x (IF: 5,8).
15. TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment*, 2020, 717, 137222. ISSN 0048-9697. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.1372 (IF: 9,8).
16. UNITED NATIONS. *Blueprint for Acceleration: Sustainable Development Goal 6 Synthesis Report on Water and Sanitation 2023*. New York, 2023. Disponibil:
https://www.unwater.org/sites/default/files/2023-07/blueprint_for_acceleration_sdg_6_synthesis_report_on_water_and_sanitation_2023_web_version.pdf
(vizitat 12.02.2024).