

Funcionalización de nanocelulosa de raquis de palma como adsorbente de iones de arsénico del agua

Functionalization of nanocellulose from palm oil rachis as arsenic ions adsorbent from water

Eddy Jirón García

Universidad de Costa Rica
Sede del Caribe
Limón, Costa Rica
eddy.jiron@ucr.ac.cr

Karina Rodríguez Mora

Universidad de Costa Rica
Instituto de Investigaciones en Ingeniería
San José, Montes de Oca, Costa Rica
karina.rodriguez mora@ucr.ac.cr

RESUMEN: Se obtuvo nanocelulosa de raquis de palma africana (NC) por medio de la combinación del método químico de explosión y ruptura mecánica. La NC fue funcionalizada con ácido cólico (NC-AC) y con trietoxi(octil)silano (NC-TEOS) para determinar su capacidad de adsorción de iones As^{3+} del agua. Las nanocelulosas funcionalizadas fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. El arsénico fue medido por absorción visible por el método de azul de molibdeno. La NC obtenida fue fibrilar con un tamaño de 19 – 24 nm con la cual se consiguió una funcionalización de 25,96 % para la NC-AC y de 20,50 % para la NC-TEOS. Las pruebas de adsorción mostraron una remoción del 63,6 % de los iones As^{3+} del agua utilizando NC-AC y de 22,6 % utilizando NC-TEOS como adsorbentes respectivamente, colocando la NC-AC como un potencial material de adsorción de iones As^{3+} del agua.

PALABRAS CLAVE: adsorción, caracterización, celulosa, funcionalización, nanofibras.

ABSTRACT: Nanocellulose (NC) was obtained from palm oil rachis by combination of a chemical explosion method and mechanical rupture, which was functionalized with cholic acid (AC) and triethoxy(octyl)silane (TEOS) as functionalizing agents for determining the As^{3+} ion adsorption capacity from water. The nanocellulose functionalized it was characterized by infrared spectroscopy, thermal gravimetric analysis, scanning electronic microscopy and transmission electronic microscopy. Arsenic was measured by visible absorption according to molybdenum blue method. Nanofiber of cellulose was obtained with size than 19 – 24 nm, with which a functionalization of 25,96 % was achieved for NC-AC and 20,50 % for NC-TEOS. The adsorption tests showed a 63,6 % removal of As^{3+} ion from the water using NC-AC and 22,6 % using NC-TEOS as adsorbents respectively, with which NC-AC showed a potential adsorption capacity material for ion As^{3+} from water.

KEYWORDS: adsorption, characterization, cellulose, functionalization, nanofibers

Recibido: 17-01-22 | Aceptado: 31-03-22

CÓMO CITAR (APA): Jirón García, E., Rodríguez Mora, K. (2022). Funcionalización de nanocelulosa de raquis de palma como adsorbente de iones de arsénico del agua. *InterSedes*, 23(48), 208–227. DOI 10.15517/isucr.v23i48.49746

1. Introducción

En la producción de aceite de palma se generan gran variedad de residuos, los cuales se disponen principalmente en patios de descomposición, digestores o se utilizan como combustible para quema. El raquis de palma es uno de los principales residuos de la cosecha que equivale de un 20 % a 25 % del peso de la fruta fresca; sin embargo, este no suele utilizarse en el aprovechamiento energético, ya que contiene mucha humedad y su volumen lo hace difícil de transportar, lo cual lo convierte en una potencial materia prima para obtener productos de mayor valor agregado como celulosa o nanocelulosa (Solano Hernández, 2010; Tenorio *et al.*, 2016).

La nanocelulosa puede obtenerse a partir de diferentes fuentes y métodos, lo que genera como resultado partículas con cristalinidad, superficie química y propiedades mecánicas variadas (Abitbol *et al.*, 2016). Nanocelulosa cristalina, nanofibrillas de celulosa, nanowhiskers y nanocelulosa bacteriana son algunos de los nanomateriales que se pueden obtener a partir de residuos agroindustriales (Klemm *et al.*, 2011).

Entre los diversos materiales ecológicos reportados hasta la actualidad, los nanomateriales de celulosa se han destacado como componentes prometedores debido a su abundancia natural, bajo costo, robustez fisicoquímica, biocompatibilidad, peso ligero y reciclabilidad (Kim *et al.*, 2016).

A causa de sus propiedades, se han explorado aplicaciones para la nanocelulosa como películas, en optoelectrónica, ciencias médicas, agricultura, y la funcionalización de su superficie. Este último proceso se basa en el aprovechamiento del comportamiento químico hidrófilo de la nanocelulosa y la creación de enlaces con los grupos -OH del material para mejorar sus propiedades y ampliar su rango de aplicaciones (Eyley y Thielemans, 2014; Thomas *et al.*, 2018).

Entre los métodos de funcionalización de nanocelulosa se encuentran la carboxilación, aminación, succinilación, sulfonación y sililación, los cuales son empleados para mejorar la eficiencia de adsorción de contaminantes específicos. La carboxilación consiste en añadir grupo -COOH a la superficie de la nanocelulosa; asimismo, la aminación radica en incluir en la estructura de la na-

nocelulosa el grupo $-NH_2$. El término succilación se utiliza para referirse a la reacción entre grupos anhídrido y grupos $-OH$ de la nanocelulosa, la sulfonación hace referencia a la inclusión de grupos $-SO_3H$ mientras que la sililación conlleva la adición de silanos en la estructura de la nanocelulosa (Chin *et al.*, 2018; He *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2016; Thakur *et al.*, 2021).

Este trabajo propone la funcionalización de nanofibras de celulosa obtenida a partir de raquis de palma africana con dos agentes funcionalizantes para mejorar las propiedades del material y proponerlo como posible adsorbente de metales pesados del agua. Los agentes funcionalizantes elegidos fueron un silano, debido a que funciona como puente para unir compuestos orgánicos e inorgánicos, y ácido cólico, a causa de que posee abundantes grupos hidroxilo y ser de bajo costo.

En cuanto a la remoción de metales pesados del agua, en las últimas dos décadas se han implementado diversas tecnologías de tratamiento *ex situ* e *in situ*. El tratamiento *in situ* comprende oxidación química, inmovilización por absorción y técnicas de biorremediación que incluyen biotransformación, fitoestabilización e hiperacumulación en plantas. Los procesos *ex situ* incluyen precipitación/floculación, intercambio de iones, tecnologías de membrana y la adsorción utilizando múltiples materiales incluyendo los funcionalizados, especialmente atractivos debido a sus propiedades mejoradas que resultan de sus efectos sinérgicos y cooperativos (Luong *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2014).

Materiales y métodos

Materiales

Los materiales empleados fueron: raquis de palma africana, agua, hidróxido de sodio, ácido acético, hipoclorito de sodio, trietoxi(octil)silano, ácido cólico, metanol, óxido de arsénico (III), anaranjado de metilo, hidróxido de amonio, ácido clorhídrico, bromato de potasio y molibdato de amonio.

Métodos

La metodología empleada se expondrá a continuación:

Obtención de celulosa:

La muestra de raquis de palma se secó y se molió a un tamaño de 10,0 mm para someterla a una hidrólisis alcalina a 150 lb de presión por 30 minutos, utilizando NaOH al 2,0 % en una relación de 100,0 g por 3,0 L de disolución. Finalizada la hidrólisis se retiró y se lavó con agua hasta pH neutro. La masa resultante fue hidrolizada nuevamente a 100,0 lb de presión por 30 minutos con CH_3COOH al 6,0 %. Se decantó y se lavó con NaClO al 3,0 % durante 30 minutos haciendo un cambio de disolución cada 15 minutos para el blanqueamiento. Finalmente, la celulosa obtenida se lavó con agua hasta pH neutro.

Ruptura a nanocelulosa

La celulosa obtenida se colocó diluida en un sonificador de alta potencia marca QSonica modelo Q700, a una frecuencia de 20 MHz con una amplitud del 60 % durante 15 minutos en un baño de agua para evitar el calentamiento. Posteriormente, la nanocelulosa (NC) se centrifugó y se almacenó a una temperatura entre 4 - 6 °C.

Funcionalización de nanocelulosa

Para la modificación química de la superficie se utilizaron dos agentes funcionalizantes, trietoxi(octil)silano (TEOS) y ácido cítrico (AC), de acuerdo con la metodología de Pacaphol y Aht-Ong (2017), con algunas modificaciones. El proceso de funcionalización fue llevado a cabo a temperatura ambiente con agitación de baja potencia durante 2 horas. Posteriormente, las muestras se dejaron reposar por 24 horas sin agitación. Para la funcionalización de NC con AC, esta fue suspendida en metanol y se le agregó el agente funcionalizante sólido en una relación 1:0,7 NC:AC. Para la funcionalización de NC con TEOS se utilizó etanol como disolvente a un pH de 4,5 y se le adicionó el agente funcionalizante en una relación 1:1 NC:TEOS. El método se realizó por duplicado.

Caracterización

Entropía: se analizó la entropía como medida de la heterogeneidad de la superficie de acuerdo con el método de Hernández Hernández *et al.* (2014) con el objetivo de dar seguimiento a la degradación de lignina y exposición de celulosa. Se utilizaron microfografías a la misma escala, las cuales fueron convertidas a escala de grises y procesadas utilizando el software *ImageJ*. (*ImageJ*, version. 1.42q, National Institutes Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html>) con el complemento *Entropy Threshold*.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM): se realizó para determinar el tamaño de las fibras de nanocelulosa; se utilizó un microscopio electrónico de transmisión HITACHI HT 7700.

Espectroscopía Infrarroja (IR): se utilizó para obtener las bandas de los grupos funcionales asociados a los componentes de la fibra, así como los grupos funcionales relacionados con los agentes funcionalizantes. Se empleó un equipo PerkinElmer modelo Frontier FT-IR-ATR, se hicieron 10 escaneos por muestra con un fondo grande para obtener el espectro final. El escaneo se hizo desde 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} .

Análisis termogravimétrico (TGA): se utilizó un equipo TGA TA-Instruments Q5000 con un flujo de nitrógeno para atmósfera inerte, se empleó una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde 25 °C hasta 600 °C para determinar el porcentaje de funcionalización de la NC y obtener la degradación específica de cada compuesto por medio del área bajo la curva.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): se empleó un microscopio electrónico de barrido HITACHI modelo S700-N para determinar cambios morfológicos asociados a la funcionalización.

Determinación de Arsénico

Se realizó una curva de calibración en un espectrofotómetro utilizando patrones de As^{3+} a concentraciones de $27,0\text{ mg/L}$, $24,0\text{ mg/L}$, $21,0\text{ mg/L}$, $18,0\text{ mg/L}$, $15,0\text{ mg/L}$, $12,0\text{ mg/L}$, $9,0\text{ mg/L}$, $6,0\text{ mg/L}$ y $3,0\text{ mg/L}$, las cuales fueron tratadas por el método de azul de molibdeno propuesto por Ramírez *et al.* (2017), con algunas modificaciones. Se tomaron alícuotas de $5,00\text{ mL}$ de la disolución de As^{3+} , se le añadieron 2 gotas de anaranjado de metilo y se le

agregó NH_4OH hasta que el indicador virara a amarillo, se le agregó HCl diluido hasta que el color del indicador cambiara a rojo y 0,10 mL de KBrO_3 0,006 mol/L. Posteriormente, se calentó hasta 50 °C en baño maría. En caliente se le añadieron 0,50 mL de una disolución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 0,10 mol/L con H_2SO_4 5,0 mol/L, en una relación 0,67:1 molibdato de amonio:ácido sulfúrico, y se homogenizó para luego añadirle 0,10 mL de sulfato de hidracina 0,080 mol/L. Seguidamente se colocó en un baño maría de agua hirviendo por 10 minutos, se esperó a que se enfriara para finalmente aforar a 10,00 mL y medir la absorbancia a 660 nm.

Prueba de adsorción

Muestras de 30 mL de As_2O_3 de concentración conocida fueron sometidas a una adsorción en un sistema discontinuo. Se les agregó una masa conocida de NC funcionalizada y fueron agitadas en una plantilla durante 1 hora a temperatura ambiente, posteriormente la NC fue separada por centrifugación y se le determinó la concentración final de arsénico por absorbancia visible.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para funcionalizar la nanocelulosa, primero se deben exponer los grupos funcionales de la celulosa reduciendo la lignina del material y posteriormente disminuir el tamaño a nanoescala. Para lograr el primer paso, se realizaron los procesos de hidrólisis alcalina y luego ácida. Si bien los reactivos y concentraciones utilizados son de fortaleza moderada (NaOH 2,0 % y HC_3COOH 6,0 %), se muestra que es efectivo para disminuir la cantidad de lignina. Esto lo corrobora la figura 1 por medio del análisis de entropía.

La entropía mide la aleatoriedad en las imágenes, por lo que puede ser utilizada como parámetro para determinar la heterogeneidad y por lo tanto la distribución de lignina y celulosa en las fibras (Fernández *et al.*, 2005). A causa de esto, se ha convertido en un método de seguimiento para los procesos de reducción de lignina. Un elevado valor de entropía está asociado a una cantidad mayor de lignina. Como se muestra en la figura 1, la entropía disminuye al avanzar los tratamientos, lo que significa una reducción de lignina y, por ende, mayor exposición de celulosa (Hernández Hernández *et al.*, 2014). De acuerdo con el análisis de medias (t_e

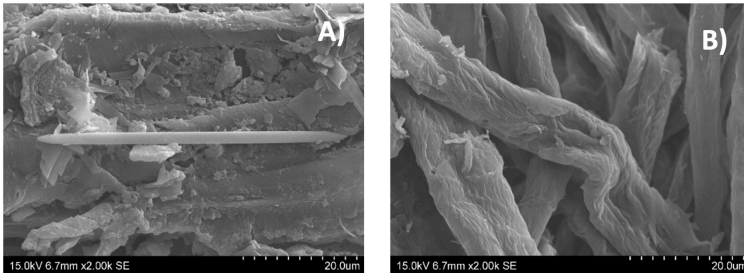
$> t_c$), las entropías son estadísticamente diferentes a un 95 % de confianza, lo que demuestra una disminución.

FIGURA 1

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO PARA CÁLCULO DE ENTROPÍA DEL RAQUIS DE PALMA AFRICANA DESPUÉS DE A) HIDROLISIS BÁSICA Y B) HIDRÓLISIS ÁCIDA

$$\text{Entropía} = 8,29 \pm 0,36 \text{ (adim)}$$

$$\text{Entropía} = 7,46 \pm 0,45 \text{ (adim)}$$



Al eliminar la lignina y las gomas (los recubrimientos cerosos que, junto a la lignina, recubren las fibras y las mantienen unidas) en las hidrólisis alcalina y ácida, se obtiene mayor uniformidad en la celulosa y se disminuye el porcentaje de lignina residual (Jirón García *et al.*, 2020), lo cual facilita la disminución de tamaño por métodos mecánicos y también la funcionalización al exponer los grupos hidroxilo de la pulpa de celulosa (Ehman, 2019).

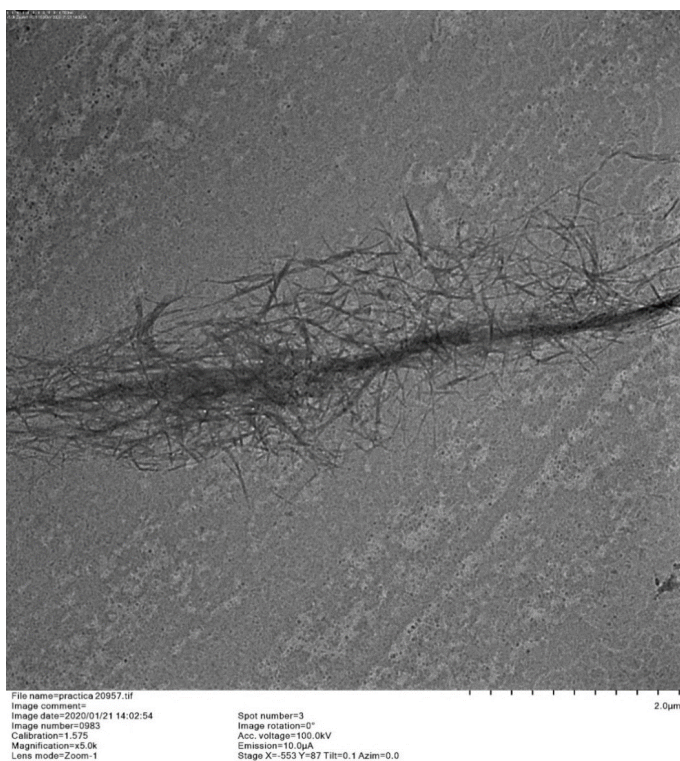
La pulpa de celulosa obtenida registró un contenido de lignina residual de 5,8 %, mostrado en la tercera degradación de masa del análisis termogravimétrico (ver figura 5) entre 390 °C y 580 °C (Številova *et al.*, 2016). Este porcentaje de lignina residual es relativamente bajo, si se compara el método empleado con métodos similares de obtención de fibras que combinan hidrólisis alcalina y ácida donde las concentraciones son mayores y los ácidos son más fuertes; por ejemplo, Rigg Aguilar *et al.* (2020) utilizaron una combinación de NaOH al 2,5 % en rastrojo de piña molido a 300 μm y HCl al 37 % para obtener nanofibras de celulosa; Jirón García *et al.* (2020) utilizaron NaOH al 2 % y ácido acético al 6 % para obtener microcelulosa; Vargas Mesén y Rodríguez Mora (2021) obtuvieron microcelulosa a partir de rastrojo de piña tratado con NaOH al 2 % y a partir de raquis de palma utilizando raquis de

palma africana hidrolizada con NaOH al 2 % y ácido acético al 10 %. Esto demuestra que la combinación de hidrólisis propuesta a las condiciones planteadas es funcional para disminuir la lignina en el raquis de palma.

Una vez disminuida la cantidad de lignina en el raquis, se procedió a la reducción mecánica del tamaño para obtener nanocelulosa. La figura 2 presenta la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la NC obtenida luego de someterse a la ruptura mecánica con el sonificador. Se muestra que se obtuvieron nanofibras, las cuales poseen un tamaño de entre 19 - 24 nm de diámetro. Este diámetro es muy similar a nanofibras obtenidas de raquis de banano, entre 10 - 15 nm, usando reactivos a las mismas concentraciones y ruptura del mismo tipo (Jirón García *et al.*, 2020).

FIGURA 2

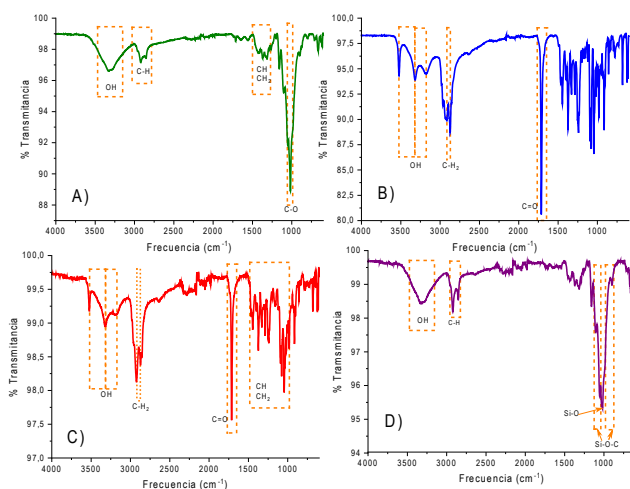
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN PARA LA NANOCELULOSA OBTENIDA DE PALMA AFRICANA. MAGNIFICACIÓN 5,0K



Al obtener la NC se procede a su funcionalización. La NC funcionalizada se caracterizó por medio de espectroscopía infrarroja (IR) y análisis termogravimétrico (TGA) como técnicas complementarias para estudiar la unión entre la NC y los agentes funcionalizantes. Los espectros de infrarrojo de la figura 3 muestran la nanocelulosa, del ácido cólico y de las funcionalizaciones, mientras que la figura 4 muestra los termogramas correspondientes.

FIGURA 3

ESPECTRO DE INFRARROJO PARA A) NANOCELULOSA, B) ÁCIDO CÓLICO, C) NANOCELULOSA FUNCIONALIZADA CON ÁCIDO CÓLICO Y D) NANOCELULOSA FUNCIONALIZADA CON TRIETOXI(OCTIL)SILANO



En el espectro de la NC se pueden observar las bandas a 3340 cm^{-1} (correspondiente al enlace $-\text{OH}$) y a 2915 cm^{-1} (que representa el enlace C-H), ambas bandas características de los polisacáridos. Además, se muestran las bandas presentadas a 1428 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} y 896 cm^{-1} que pertenecen al estiramiento y doblez de los enlaces $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}$, $-\text{OH}$ y C-O , respectivamente (Hospodarova *et al.*, 2018; Jirón García *et al.*, 2020).

El espectro del AC muestra la vibración y estiramiento en las bandas 3523 cm^{-1} , 3321 cm^{-1} y 3192 cm^{-1} correspondientes a los enlaces $-\text{OH}$ en el compuesto, además de las bandas presentadas

a 2935 cm^{-1} y 2872 cm^{-1} correspondientes a los enlaces $-\text{CH}_2$ y la banda estrecha a 1715 cm^{-1} del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), las cuales son las más representativas del AC; las mismas bandas se mantienen luego de la funcionalización. Las bandas de los enlaces $-\text{CH}_2$ del AC se superponen a las bandas C-H de la nanocelulosa a 2915 cm^{-1} ; asimismo, las bandas asociadas a los grupos $-\text{CH}$ y $-\text{CH}_2$ entre las bandas 1450 cm^{-1} y 1045 cm^{-1} (Yang *et al.*, 2005) asociadas al AC se superponen a las de la nanocelulosa, fenómeno atribuido a la funcionalización.

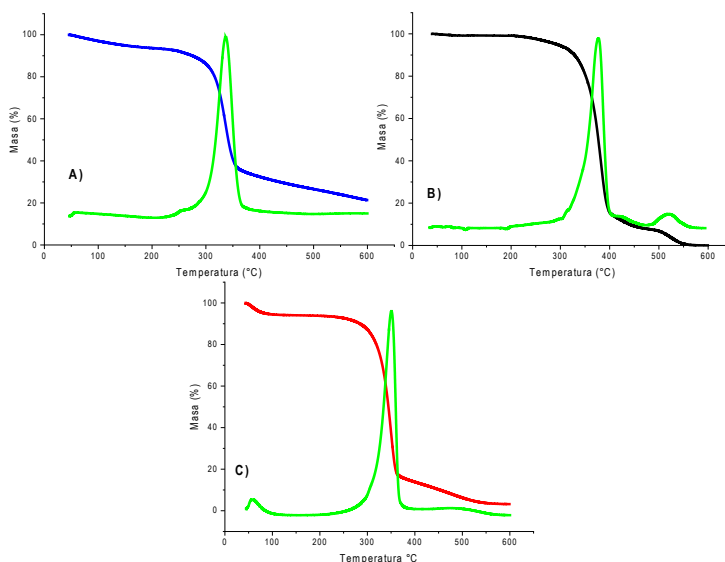
Cuando la NC se funcionaliza con TEOS, la banda a 3340 cm^{-1} no sufre cambios, esto sucede debido a que esta misma banda se encuentra presente para los grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) (Kunst *et al.*, 2014). Se puede notar la banda de 2920 cm^{-1} , asociada a los enlaces C-H provenientes del silano. También se muestra un cambio en el espectro en las bandas de 1100 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} y 900 cm^{-1} y 960 cm^{-1} , las cuales corresponden a la interacción $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$. Además, se ve un cambio en la señal de 1050 cm^{-1} , la NC posee un pico muy definido en esta banda correspondiente a las uniones C-O; el cambio en esta banda y la falta de simetría corresponde a los enlaces $\text{Si}-\text{O}$, cuyo pico es igual al del C-O, pero de una forma menos simétrica (Purcar *et al.*, 2012).

Por otro lado, los termogramas presentados en la figura 4 muestran que la disminución de masa de la NC sin funcionalizar es menor que la de las funcionalizadas, así como un aumento en el intervalo de temperatura de degradación de holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) con respecto a la NC no funcionalizada, el cual se da entre $170\text{ }^\circ\text{C}$ y $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Ibrahim *et al.*, 2010).

En concordancia, la tabla 1 muestra que la temperatura en la cual inicia la degradación es menor para la NC que para la nanocelulosa funcionalizada con ácido cítrico (NC-AC) o para la nanocelulosa funcionalizada con trietoxi(octil)silano (NC-TEOS). Este aumento se da por la interacción entre el ácido cítrico y la nanocelulosa, ya que el ácido cítrico tiene un punto de descomposición que inicia cerca de los $200\text{ }^\circ\text{C}$ y finaliza alrededor de los $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Suta *et al.*, 2016). Mientras que en la NC-TEOS existen interacciones entre los grupos $\text{Si}-\text{O}$, además de los grupos $-\text{OH}$ del polisacárido, lo que podría resultar en un aumento en la temperatura de descomposición.

FIGURA 4

ANÁLISIS DE DEGRADACIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE FUNCIONALIZACIÓN A) NANOCELULOSA, B) NANOCELULOSA FUNCIONALIZADA CON ÁCIDO CÓLICO Y C) NANOCELULOSA FUNCIONALIZADA CON TRIETOXI(OCTIL) SILANO



La tabla 1, además de la temperatura de degradación, muestra el porcentaje de funcionalización de la nanocelulosa, el cual se obtuvo a partir de la diferencia entre integración del área bajo las curvas normalizadas de las derivadas de los termogramas de la nanocelulosa y las nanocelulosas funcionalizadas. Presenta un mayor porcentaje en la funcionalización con ácido cítrico debido a que esta molécula posee mayor cantidad de grupos -OH en su estructura que el trietoxi(octil)silano, lo que permite una mejor interacción química entre los grupos hidroxilo de la nanocelulosa.

TABLA 1

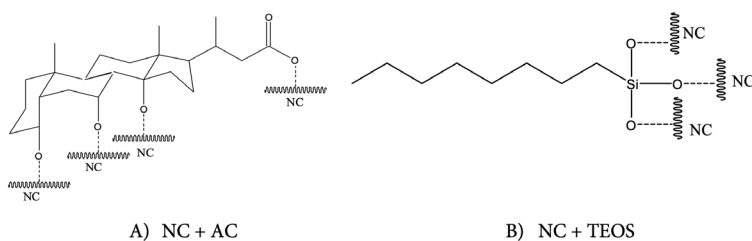
INTERVALO DE TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN DE LA NANOCELULOSA Y PORCENTAJE DE FUNCIONALIZACIÓN

Material	Degradación / (°C)		Porcentaje de funcionalización (%)
	Inicio	Final	
NC	183,71	358,52	-
NC-AC	251,37	408,56	26,0 ± 0,5
NC-TEOS	256,30	394,73	20,5 ± 0,5

A partir de lo anterior se procedió a proponer la estructura de la NC funcionalizada. En la figura 5 se muestra cómo la funcionalización del AC y del TEOS sucede por la unión por puentes de hidrógeno a la nanocelulosa. La nanocelulosa posee grupos hidroxilo en cada unidad anhidroglucosa (monómero de la celulosa); estos grupos reactivos poseen tanto donadores de electrones (hidrógeno) como aceptores de electrones (oxígeno), lo que permite la formación de puentes de hidrógeno con otros grupos como hidroxilo y silanol presentes en el AC y en el TEOS, respectivamente.

FIGURA 5

FORMA DE INTERACCIONAR ENTRE EL AGENTE FUNCIONALIZANTE Y LA NANOCELULOSA



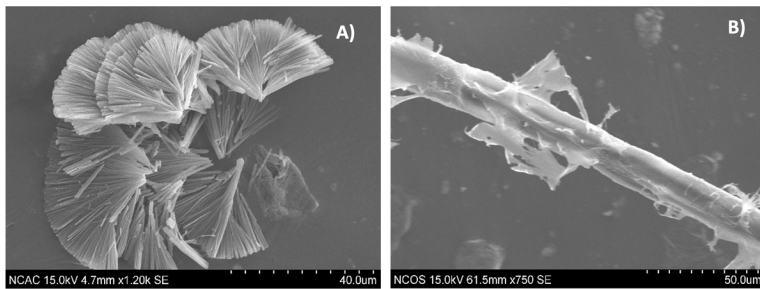
La estructura resultante de la funcionalización sugiere la unión de la parte polar del AC y del TEOS a las nanofibras, dando como resultado una cadena no polar sobre la superficie, lo que aumenta la hidrofobicidad de la nanocelulosa. La unión con NC-AC sucede por puentes de hidrógeno, mientras que en la NC-TEOS hay

dos procesos consecutivos: una hidrólisis al combinar el silano con agua para formar el grupo silanol -Si-OH, los cuales son altamente reactivos para el siguiente paso; una condensación, en donde se une el silano a la nanocelulosa (Brochier Salon *et al.*, 2005; Paccapoli y Aht-Ong, 2017). Como consecuencia de esto, el material sedimenta con mayor rapidez en agua, propiedad que se puede notar al verificar la altura de la nanocelulosa con respecto al tiempo. Es importante mencionar que la nanocelulosa no sedimenta en agua, ya que por su tamaño y grupos -OH en la superficie no se aglomera, al funcionalizarla cambia la hidrofobicidad de la superficie y como consecuencia sedimenta. Dicho comportamiento e interacción puede traer cambios morfológicos en las fibras, para lo cual se procede a analizar la microscopía electrónica de barrido, ya que cambios morfológicos pueden afectar las propiedades de adsorción del material.

La figura 6 muestra como la NC-AC forma un ordenamiento de abanico. Las espigas resultantes tienen un grosor entre 840 nm y 1,65 μm . Esta estructura podría resultar beneficiosa en la adsorción, ya que se pasa de una estructura tubular fibrilar a una de espigas pequeñas unidas en forma de abanico, aumentando el área superficial y por proporcionalidad la capacidad adsorptiva del material (McCabe *et al.*, 2010).

FIGURA 6

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO PARA LAS NANOCELULOSAS FUNCIONALIZADAS. A) NC-AC Y B) NC-TEOS



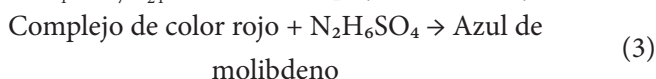
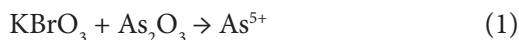
Por otro lado, la NC-TEOS forma una especie de fibras de mayor grosor que las espigas de la funcionalización NC-AC, alrededor de 20 μm , aunque se utilizó NC del mismo tamaño para ambas funcionalizaciones, por lo que la adsorción puede diferir en ambas

nanocelulosas funcionalizadas a causa de la diferencia en área superficial.

La funcionalización de la superficie de un material se realiza para mejorar sus propiedades, en este caso, las propiedades adsorptivas de cationes de arsénico (As^{3+}). Para las pruebas de adsorción se eligió arsénico como metal, debido a que es pesado, tóxico, no biodegradable, causante de grandes problemas ambientales, de salud y que se encuentra principalmente en sus formas inorgánicas en las aguas subterráneas de consumo humano (Singh *et al.*, 2015).

Para la determinación de arsénico se utilizó el método del azul de molibdeno, el cual es menos costoso y ha sido empleado y estandarizado anteriormente (Ramírez González *et al.*, 2017); Acosta Leiva (2019) menciona que a pesar de que el método ha sido validado en cuanto a linealidad, reproducibilidad y repetitividad, al constar de un clúster de elevada nuclearidad (Mo_{154}) en forma de anillo, las especies en las reacciones son muy grandes y su estructura es muy compleja. El azul de molibdeno medido posee una estructura $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14} \cdot 70\text{H}_2\text{O}]^{14-}$ (Iorio *et al.*, 1991), por lo que simplemente se denomina complejo de color rojo a su intermedio y azul de molibdeno al producto final.

En este método, todo el arsénico en disolución debe estar oxidado a As^{5+} , para lo cual se agrega un agente oxidante y se calienta para ayudar a la oxidación total del arsénico (reacción 1). Se agrega el $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ para formar el complejo color rojo con el arsénico oxidado (reacción 2), finalmente, se reduce el complejo y se produce la coloración del azul de molibdeno que se va a medir por colorimetría (reacción 3). A continuación, se muestran las reacciones que definen el proceso. Si bien el arsénico puede medirse por técnicas instrumentales,



Las pruebas de adsorción determinaron que los porcentajes de adsorción para el As^{3+} fueron de $63,6 \pm 1,0$ % y $22,6 \pm 1,0$ % para la NC-AC y para la NC-TEOS correspondientes a 0,70 mg/L y 0,25mg/L respectivamente. La diferencia entre estos porcentajes se atribuye principalmente a la diferencia morfológica entre las es-

estructuras de la NC-AC y de la NC-TEOS mostradas en la figura 6. Además, el AC posee mayor cantidad de grupos con pares de electrones libres que pueden interactuar con el arsénico por fuerzas electrostáticas que el TEOS.

Los resultados obtenidos se aprecian favorables debido a que el AC es considerablemente menos costoso (en términos económicos) que el TEOS, y no se encontraron registros de su uso en adsorción de As^{3+} . No obstante, los porcentajes de adsorción fueron menores a los reportados por otros autores para As^{3+} utilizando otros agentes funcionalizantes como la dietilentriamina con un 92,84 % de adsorción (Singh *et al.*, 2015) y el poli (N,N-dimetil-aminoetil-metacrilato) con una adsorción del 99,05 % (Jadhav *et al.*, 2015; Tian *et al.*, 2011).

Si bien las pruebas de adsorción con AC cólico mostraron resultados prometedores, no se podría determinar si el material llegó a su capacidad máxima de adsorción con los experimentos realizados; por lo tanto, queda obtener la capacidad máxima de adsorción del material en mg/g a partir de la confección de las isothermas de adsorción. No obstante, se demostró que se pueden mejorar las capacidades de la nanocelulosa para adsorción de arsénico utilizando un método relativamente simple y con un agente funcionalizante de bajo costo.

Conclusiones

Se obtuvo celulosa del raquis de palma africana con un contenido de lignina residual de 5,8 % según el análisis por degradación termogravimétrica, la cual fue reducida mecánicamente con un sonificador de alta potencia a nanocelulosa fibrilar con un diámetro entre 19 – 24 nm según la microscopía electrónica de transmisión.

Se funcionalizó la nanocelulosa con ácido cólico y con trietoxi(octil)silano con un porcentaje de funcionalización de 25,96 % y 20,50 %, respectivamente. Esto modificó la estructura morfológica de la nanocelulosa creando una estructura de abanico de espigas cuando se usó ácido cólico, y de fibras de gran tamaño cuando se utilizó trietoxi(octil)silano.

Se logró una adsorción de arsénico (III) utilizando las nanocelulosas funcionalizadas con un porcentaje de adsorción de 63,6 %

para la NC-AC y de 22,6 % para la NC-TEOS, sin realizar modificaciones de pH o cambios de temperatura a las disoluciones de arsénico.

Referencias

- Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-shalom, T., Lapidot, S. y Shoseyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 39(1), 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>
- Acosta Leiva, J. (2019). *Optimización del método Azul de molibdeno para la estimación del potencial antioxidante en productos naturales* [Tesis de Licenciatura, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas]. <http://dspace.uclv.edu.cu:8089/handle/123456789/12266>
- Brochier Salon, M., Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M. y Gandini, A. (2005). Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(1), 249-261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.070>
- Chin, K., Sung Ting, S., Ong, H. y Omar, M. (2018). Surface functionalized nanocellulose as a veritable inclusionary material in contemporary bioinspired applications: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(13). <https://doi.org/10.1002/app.46065>
- Ehman, N. (2019). *Nanocelulosa a partir de residuos agro y forestoindustriales* [Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Misiones]. <http://hdl.handle.net/11336/80941>
- Eyley, S. y Thielemans, W. (2014). Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale*, 6(14), 7764-7779. <https://doi.org/10.1039/c4nr01756k>
- Fernández, L., Castellero, C. y Aguilera, J. (2005). An application of image analysis to dehydration of apple discs. *Journal of Food Engineering*, 67(1), 185-193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.070>
- He, X., Cheng, L., Wang, Y., Zhao, J., Zhang, W. y Lu, C. (2014). Aerogels from quaternary ammonium-functionalized cellulose nanofibers for rapid removal of Cr(VI) from water. *Carbohydrate Polymers*, 111, 683-687. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.020>

- Hernández Hernández, M., Chanona Pérez, J., Calderón Domínguez, G., Perea Flores, M., Mendoza Pérez, J., Vega, A., Ligeró, P., Palacios González, E. y Farrera Rebollo, R. (2014). Evaluation of agave fiber delignification by means of microscopy techniques and image analysis. *Microscopy and Microanalysis*, 20(5), 1436-1446. <https://doi.org/10.1017/S1431927614012987>
- Hospodarova, V., Singovszka, E. y Stevulova, N. (2018). Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *American Journal of Analytical Chemistry*, 9(06), 303. <https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023>
- Ibrahim, M., Agblevor, A. y El-Zawawy, K. (2010). Isolation and characterization of cellulose and lignin from steam-exploded lignocellulosic biomass. *BioResources*, 5(1), 397-418. <https://doi.org/10.15376/biores.5.1.397-418>
- Iorio, F., Rendina, A., Porcelli, E., Bargiela, M. y Gorgoschidse, L. (1991). Estabilidad del complejo azul de fosfomolibdeno influencia de la acidez del medio y tiempo de desarrollo del color. *Revista de la Facultad de Agronomía*, 12(3), 249-252. <http://ri.agro.uba.ar/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=rfa&d=1991iorioa>
- Jadhav, S., Bringas, E., Yadav, D., Rathod, K., Ortiz, I. y Marathe, K. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, 162, 306-325. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>
- Jirón García, G., Rodríguez Mora, K. y Bernal, C. (2020). Cellulose Nanofiber Production from Banana Rachis. *International Journal of Engineering Science and Computing*, 10(2), 24683-24689. <http://www.ijesc.org/upload/3510575ccf3d9d6cf638cd0f5fc930d8.Cellulose%20Nanofiber%20Production%20from%20Banana%20Rachis.pdf>
- Kim, J.-H., Gu, M., Lee, D., Kim, J.-H., Oh, Y.-S., Min, S. H., Kim, B.-S. y Lee, S.-Y. (2016). Functionalized Nanocellulose-Integrated Heterolayered Nanomats toward Smart Battery Separators. *Nano Letters*, 16(9), 5533-5541. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02069>
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M.,

- Gray, D. y Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Kunst, R., Beltrami, L., Cardoso, H., Veja, M., Baldin, K., Menezes, T. y de Fraga Malfatti, C. (2014). Effect of curing temperature and architectural (monolayer and bilayer) of hybrid films modified with polyethylene glycol for the corrosion protection on tinplate. *Materials Research*, 17(4), 1071-1081. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.284614>
- Liu, P., Oksman, K. y Mathew, A. (2016). Surface adsorption and self-assembly of Cu(II) ions on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 464, 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.033>
- Luong, V., Cañas Kurz, E., Hellriegel, U., Luu, T., Hoinkis, J. y Bundschuh, J. (2018). Iron-based subsurface arsenic removal technologies by aeration: A review of the current state and future prospects. *Water Research*, 133, 110-122. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.007>
- McCabe, W., Smith, J., Harriott, P. y Vázquez, P. (2010). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. McGraw-Hill Interamericana. <https://books.google.co.cr/books?id=BoJbswEACAAJ>
- Pacaphol, K., y Aht-Ong, D. (2017). The influences of silanes on interfacial adhesion and surface properties of nanocellulose film coating on glass and aluminum substrates. *Surface and Coatings Technology*, 320, 70-81. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.111>
- Purcar, V., Stamatina, I., Cinteza, O., Petcu, C., Raditoiu, V., Ghiurea, M., Miclaus, T. y Andronie, A. (2012). Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol-gel process. *Surface and Coatings Technology*, 206(21), 4449-4454. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.094>
- Ramírez González, S., Jiménez Prieto, Y., Esperanza Pérez, G., Ribalta Quesada, J. y Rodríguez Rivero, R. (2017). Determinación de Arsénico por el método del azul de molibdeno en muestras de aguas provenientes de una planta de procesamiento de minerales auríferos. *Revista Cubana de Química*, 29(1), 3-12.

- http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212017000100001&lng=es&nrm=iso
- Rigg Aguilar, P., Moya, R., Oporto Velásquez, G., Vega Baudrit, J., Starbird, R., Puente Urbina, A., Méndez, D., Potosme, D. y Esquivel, M. (2020). Micro-and Nanofibrillated Cellulose (MNFC) from Pineapple (*Ananas comosus*) Stems and Their Application on Polyvinyl Acetate (PVAc) and Urea-Formaldehyde (UF) Wood Adhesives. *Journal of Nanomaterials*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/1393160>
- Singh, K., Sinha, T. y Srivastava, S. (2015). Functionalized nanocrystalline cellulose: Smart biosorbent for decontamination of arsenic. *International Journal of Mineral Processing*, 139, 51-63. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.04.014>
- Solano Hernández, M. (2010). *Evaluación de pulpa para papel obtenida a partir de raquis de palma africana (Elaeis guineensis) por el método a la soda* [Tesis de Licenciatura, Universidad de Costa Rica]. <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/handle/123456789/3365>
- Številova, N., Hospodárova, V. y Eštoková, A. (2016). Study of thermal analysis of selected cellulose fibres. *GeoScience Engineering*, 62(3), 18-21. <https://doi.org/10.1515/gse-2016-0020>
- Suta, L., Vlase, G., Ledeti, A., Vlase, T., Matusz, P., Trandafirescu, C., Circioban, D., Olariu, S., Ivan, C., Murariu, S., Stelea, L. y Ledeti, I. (2016). Solid-state thermal behaviour of cholic acid. *Revista de Chimie*, 67(2), 329-331. https://www.researchgate.net/profile/Lenuta-Maria-Suta/publication/295813279_Solid-State_Thermal_Behaviour_of_Cholic_Acid/links/56d0df5e08ae85c823487975/Solid-State-Thermal-Behaviour-of-Cholic-Acid.pdf
- Tenorio, C., Roque, R. y Valaert, J. (2016). Characterisation of pellets made from oil palm residues in Costa Rica. *Journal of Palm Oil Research*, 28, 198-210. <https://doi.org/10.21894/jopr.2016.2802.08>
- Thakur, V., Guleria, A., Kumar, S., Sharma, S. y Singh, K. (2021). Recent advances in nanocellulose processing, functionalization and applications: A review. *Materials Advances*, 2(6), 1872-1895. <https://doi.org/10.1039/d1ma00049g>
- Thomas, B., Raj, M., Krishnan, A., Rubiya, M., Joy, J., Moores, A.,

- Drisko, G. y Sanchez, C. (2018). Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. *Chemical Reviews*, 118(24), 11575-11625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>
- Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Wang, D., Lin, X., Liu, W., Ma, L., Li, Y. y Huang, Y. (2011). Modified native cellulose fibers-A novel efficient adsorbent for both fluoride and arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.001>
- Vargas Mesén, J. y Rodríguez Mora, K. (2021). Funcionalización de nanocelulosa a partir de rastrojo de piña y raquis de palma africana. *Científica*, 25(2), 1-19. <https://doi.org/10.46842/ipn.cien.v25n2a08>
- Yang, L., Xu, Y., Su, Y., Wu, J., Zhao, K., Chen, J. y Wang, M. (2005). FT-IR spectroscopic study on the variations of molecular structures of some carboxyl acids induced by free electron laser. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(4-5), 1209-1215. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.04.027>
- Zhou, S., Wang, D., Sun, H., Chen, J., Wu, S. y Na, P. (2014). Synthesis, Characterization, and Adsorptive Properties of Magnetic Cellulose Nanocomposites for Arsenic Removal. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(5). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1945-6>