



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DEL RAQUIS  
DE BANANO APLICADO A LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO

APOLO CUENCA JOSELYN SELENA  
INGENIERA QUÍMICA

ESPINOZA QUIZHPE LADY ANABEL  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2022



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DEL  
RAQUIS DE BANANO APLICADO A LA REMOCIÓN DE AZUL  
DE METILENO

APOLO CUENCA JOSELYN SELENA  
INGENIERA QUÍMICA

ESPINOZA QUIZHPE LADY ANABEL  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2022



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN  
TRABAJO EXPERIMENTAL

OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DEL RAQUIS DE  
BANANO APLICADO A LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO

APOLO CUENCA JOSELYN SELENA  
INGENIERA QUÍMICA

ESPINOZA QUIZHPE LADY ANABEL  
INGENIERA QUÍMICA

LAPO CALDERON BYRON

MACHALA, 22 DE SEPTIEMBRE DE 2022

MACHALA  
2022

# OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE RAQUIS DE BANANO APLICADO A LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO

## INFORME DE ORIGINALIDAD

9%

INDICE DE SIMILITUD

8%

FUENTES DE INTERNET

0%

PUBLICACIONES

3%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

## FUENTES PRIMARIAS

1	<a href="https://dspace.esPOCH.edu.ec">dspace.esPOCH.edu.ec</a> Fuente de Internet	1%
2	<a href="https://repositorio.ug.edu.ec">repositorio.ug.edu.ec</a> Fuente de Internet	1%
3	Submitted to Escuela Politecnica Nacional Trabajo del estudiante	1%
4	<a href="https://creativecommons.org">creativecommons.org</a> Fuente de Internet	1%
5	<a href="https://www.sciencegate.app">www.sciencegate.app</a> Fuente de Internet	1%
6	<a href="https://repositorio.unal.edu.co">repositorio.unal.edu.co</a> Fuente de Internet	1%
7	<a href="https://repositorio.untumbes.edu.pe">repositorio.untumbes.edu.pe</a> Fuente de Internet	1%
8	<a href="https://tesis.ipn.mx">tesis.ipn.mx</a> Fuente de Internet	<1%

## CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Las que suscriben, APOLO CUENCA JOSELYN SELENA y ESPINOZA QUIZHPE LADY ANABEL, en calidad de autoras del siguiente trabajo escrito titulado OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DEL RAQUIS DE BANANO APLICADO A LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO, otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

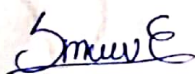
Las autoras declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

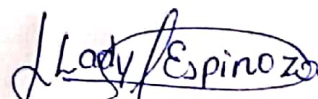
Las autoras como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 22 de septiembre de 2022



APOLO CUENCA JOSELYN SELENA  
0706827953



ESPINOZA QUIZHPE LADY ANABEL  
0705659605

## **DEDICATORIA**

Este logro está dedicado a mi madre por siempre darme palabras de aliento y guiarme, a mi padre quien me ha enseñado el valor de responsabilidad y la constancia, a mi familia pues me han brindado apoyo en todo el transcurso de la carrera, y a todas aquellas personas que han sido incondicionales en todo este tiempo.

**Joselyn Apolo**

Dedico este logro primeramente a Dios que es el centro de mi vida, a mis padres y hermanos por ser ese apoyo y guía incondicional durante todo el transcurso de mi formación profesional y a toda mi familia gracias por estar siempre presente.

**Lady Espinoza**

## **AGRADECIMIENTO**

Agradezco a Dios, ante todo por brindarme calma en momentos difíciles y perseverancia cuando me veía derrotada pues sin su luz este logro no habría sido finalizado, así también agradezco a cada integrante de mi familia que me han dado ánimos en todo el transcurso de mi formación y han cuidado de mí para que este logro se haga realidad, a mi tutor el Ing. Byron Lapo y a la Ing. Tanya Carchi por su paciencia y conocimiento impartida en mi proceso como estudiante y en mi trabajo, a mis docentes, a mis amigos por regalarme momentos especiales además de su amistad y gracias infinitas a todas aquellas personas que me brindaron su apoyo. Muchas gracias a todos.

**Selena Apolo**

Agradezco primero a Dios por darme la sabiduría y fortaleza para culminar una meta más en mi vida, a mi familia que son ese motor de impulso para seguir esforzándome todos los días, muchas gracias por apoyarme durante todo el proceso de mi carrera profesional, a mi tutor Ing. Byron Lapo por impartir sus conocimientos y por su guía durante todo en el trabajo de investigación, mis más sinceros agradecimientos a la Ing. Tanya Carchi por la ayuda y paciencia que me brindo durante todo el proceso de mi trabajo.

Gracias a todos los que formaron parte de este logro, familia, amigos, docentes que conocí en el transcurso de mi formación profesional.

**Lady Espinoza**

## RESUMEN

El desarrollo de materiales sostenibles, así como la búsqueda de alternativas para reducir la contaminación de los sistemas acuáticos ha tomado gran importancia en los últimos tiempos. El presente trabajo de investigación se centra en la obtención de nanofibras de celulosa (CNF) a partir de un desecho agrícola enfocado en el raquis de banano para aplicarse como material adsorbente de azul de metileno (AM).

Para la obtención de CNFs se llevó a cabo la aplicación de varios métodos de extracción físico-químicos y biológicos que incluyeron (i) explosión de vapor, (ii) tratamiento químico, (iii) enriado biológico. Las nanofibras obtenidas fueron identificadas como: CNF1, el cual consiste en la combinación de los tres métodos (enriado biológico, explosión de vapor y tratamiento químico), CNF2, trata de la aplicación de dos métodos (explosión de vapor y tratamiento químico), CNF3, por el método de tratamiento químico y CNF4, para los métodos (enriado biológico más tratamiento químico). La caracterización del material fue evaluada mediante la determinación del pH de potencial de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) y la evaluación de la eficiencia de adsorción de AM. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con el propósito de determinar diferencias significativas y establecer el material adsorbente más óptimo para la adsorción del AM. El estudio de potencial  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  refleja que a pH 8 el material adsorbente CNF3 tiene mayor capacidad de atraer iones positivos resultando beneficioso para la adsorción del azul de metileno, consecuentemente el material CNF3 presentó la mejor remoción del 65,42%.

El ANOVA mostró que existen diferencias significativas entre los materiales adsorbentes con valor menor P: 0,05, además mediante la prueba de Tukey presenta como resultado que el CNF3 tiene diferencias significativas frente a los demás materiales adsorbentes. Los estudios de adsorción realizados incluyeron: estudio de pH, isothermas de equilibrio y cinética de adsorción. El estudio de pH mostró que el mayor porcentaje de adsorción de AM fue establecido a  $\text{pH}= 8$ . Para el estudio de isothermas se reflejó que el modelo de Langmuir produce un mejor coeficiente de correlación con  $R^2= 0,98$  y capacidad máxima de adsorción de 146.69 mg/g, mientras que para el modelo de Freundlich se obtuvo un valor de  $R^2= 0,97$ .



El estudio cinético determinó que el modelo matemático que mejor se ajustó fue el del pseudo segundo orden, el cual muestra un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,99$  y capacidad de adsorción en el equilibrio  $q_e = 16,03$  mg/g.

Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que los residuos lignocelulósicos del raquis de banano que son normalmente desechados, pueden ser una fuente de materia prima para la obtención de materiales adsorbentes a bajo costo de suministro puesto que el Ecuador es un país exportador de banano, en el cual solo se utiliza alrededor del 30 % de la biomasa permaneciendo sin utilizar casi el 70% de la cosecha de la fruta, de tal manera se considera factible el uso de estos residuos, siendo así una fuente renovable, sostenible y rentable para obtención de materiales adsorbentes aplicados a la remoción de AM.

**Palabras claves:** raquis de banano, nanofibras de celulosa, adsorción, azul de metileno.

## ABSTRACT

The concern about the finding sustainable materials, as well as the searching for alternatives to reduce the contamination of aquatic systems has taken on great importance in recent times. The present work of research focuses on obtaining cellulose nanofibers (CNF) from agricultural waste, banana rachis, to be applied as adsorbent material for methylene blue (AM).

To obtain CNFs, the application of various physical-chemical and biological extraction methods was carried out, including (i) steam explosion, (ii) chemical treatment, (iii) biological retting. The obtained nanofibers were identified as: CNF1, which consists of the combination of the three methods (biological retting, steam explosion and chemical treatment), CNF2 deals with the application of two methods (steam explosion and chemical treatment), CNF3, for the chemical treatment method and CNF4, (biological retting methods plus chemical treatment). The characterization of the material was evaluated by determining the pH of zero charge potential ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) and the evaluation of the adsorption efficiency of AM. An analysis of variance (ANOVA) was performed in order to determine significant differences and establish the most optimal adsorbent material for AM adsorption. The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  potential study reflects that at pH 8 the CNF3 adsorbent material has a greater capacity to attract positive ions, resulting in benefits for the adsorption of AM, consequently the CNF3 material presented the best removal of 65.42%.

The ANOVA showed that there are significant differences between the adsorbent materials with a lower value P: 0.05, in addition, through the Tukey test, it shows that the CNF3 has significant differences compared to the other adsorbent materials. The adsorption studies carried out included: pH study, equilibrium isotherms and adsorption kinetics. The pH study showed that the highest percentage of AM adsorption was established at  $\text{pH} = 8$ . For the study of isotherms, it was reflected that the Langmuir model produces a better correlation coefficient with  $R^2 = 0.98$  and maximum adsorption capacity of 146.69 mg/g, while for the Freundlich model a value of  $R^2 = 0.97$ .

The kinetic study determined that the mathematical model that best fit was the pseudo second order, which shows a correlation coefficient of  $R^2 = 0.99$ , and adsorption capacity at equilibrium of  $q_e = 16.03$  mg/g.

The results obtained in this work suggest that the lignocellulosic residues of the banana rachis, which are normally discarded, can be a source of raw material for obtaining adsorbent at a low supply cost since Ecuador is a banana exporting country, in which only about 30% of the biomass is used, with almost 70% of the fruit, harvest remaining unused, so it is considered feasible to use of this waste, thus being a renewable, sustainable and profitable source materials applied to the removal of AM.

**KEYWORDS:** banana rachis, cellulose nanofiber, adsorption, methylene blue

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	I
AGRADECIMIENTO .....	II
RESUMEN .....	III
INDICE DE TABLAS .....	XI
LISTADO DE ABREVIATURAS .....	XIII
CAPITULO I .....	4
1 MARCO TEORICO .....	4
1.1 Residuos agrícolas.....	4
1.2 Componentes de la materia lignocelulósica.....	5
1.2.1 Celulosa .....	5
1.2.2 Hemicelulosa .....	6
1.2.3 Lignina.....	6
1.3 Residuos agrícolas de Banano.....	7
1.3.1 Raquis de Banano .....	9
1.4 Nanocelulosa.....	9
1.4.1 Celulosa bacteriana (CB).....	9
1.4.2 Nanocristales de celulosa (CNC).....	10
1.4.3 Nanofibras de celulosa (CNF) .....	10
1.4.3.1 Generalidades .....	10
1.4.3.2 Aplicaciones .....	11
1.5 Métodos de obtención de las nanofibras de celulosa (CNF).....	11
1.5.1 Enriado al aire libre o al rocío .....	12
1.5.2 Enriado en agua fría.....	12
1.5.3 Enriado enzimático .....	12

1.6	Métodos físicos .....	13
1.6.1	Explosión de Vapor .....	13
1.7	Métodos químicos .....	14
1.7.1	Blanqueamiento .....	14
1.7.2	Hidrólisis ácida .....	14
1.8	Caracterización del material.....	15
1.8.1	Potencial de carga cero ( $pH_{Pzc}$ ).....	15
1.9	Adsorción .....	15
1.9.1	Adsorbentes .....	15
1.9.2	Bioadsorbentes.....	16
1.9.3	Aplicación de las nanofibras de celulosa (CNF) como material bioadsorbente 16	
•	Azul de metileno .....	16
1.9.4	Estudio de adsorción.....	17
1.9.4.1	Influencia del pH .....	17
1.9.4.2	Isotermas de equilibrio de adsorción.....	17
•	Isoterma de Langmuir .....	17
•	Isoterma de Freundlich .....	18
1.9.4.3	Cinética de adsorción .....	18
1.9.4.4	Modelo cinético de pseudo primer orden (PPO) .....	19
1.9.4.5	Modelo cinético de pseudo segundo orden (PSO) .....	19
1.10	Análisis estadístico .....	20
1.11	Anova .....	20
CAPITULO II.....		21
2	METODOLOGIA.....	21

2.1	Tipos de investigación.....	21
2.2	Recolección de la muestra.....	21
2.3	Ubicación de las muestras.....	21
2.4	Materiales, reactivos y equipos.....	22
2.4.1	Reactivos.....	22
2.4.2	Materiales.....	22
2.4.3	Equipos.....	23
2.5	Desarrollo Experimental.....	24
2.5.1	Preparación de la muestra.....	24
2.5.2	Métodos de obtención para nanofibra de celulosa.....	25
2.5.2.1	Tratamiento químico.....	25
2.5.2.2	Explosión de vapor y tratamiento químico.....	28
2.5.2.3	Enriado biológico y tratamiento químico.....	30
2.5.2.4	Enriado biológico, explosión de vapor y tratamiento químico.....	34
2.6	Caracterización del material.....	35
2.6.1	Potencial de carga cero ( $pH_{Pzc}$ ).....	35
2.7	Estudio de adsorción.....	36
2.7.1	Estudio de pH.....	36
2.7.2	Isotermas de adsorción.....	36
2.7.3	Cinética de adsorción.....	36
3	Microscopia electrónica de barrido.....	37
CAPÍTULO III.....		38
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
4.1	Diseño experimental.....	38
4.1.1	Pruebas preliminares.....	38

4.2	Caracterización del material.....	42
4.2.1	Potencial de carga cero ( $pH_{PZC}$ ).....	42
4.3	Estudio de adsorción .....	44
4.3.1	Estudio de pH.....	44
4.3.2	Isotermas de adsorción.....	45
4.3.3	Estudio cinético.....	48
4.3.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	51
CAPÍTULO IV .....		54
5	CONCLUSIONES.....	54
CAPÍTULO V.....		55
6	RECOMENDACIONES.....	55
BIBLIOGRAFIA .....		56
ANEXOS .....		66

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Métodos de extracción de nanofibras de celulosa CNF.....	38
<b>Tabla 2</b> Análisis de varianza – ANOVA.....	39
<b>Tabla 3</b> Prueba de Tukey .....	40
<b>Tabla 4</b> Resultados de las isotermas de Langmuir y Freundlich .....	48
<b>Tabla 5</b> Parámetros de los modelos cinéticos para el azul de metileno .....	51



## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Principales constituyentes de la materia prima lignocelulósica .....	4
<b>Figura 2</b> Enlaces de hidrógeno en la estructura de celulosa .....	5
<b>Figura 3</b> Estructura de la hemicelulosa.....	6
<b>Figura 4</b> Estructura de lignina.....	7
<b>Figura 5</b> Esquema de una planta de banano.....	8
<b>Figura 6</b> Ubicación de Bananera.....	21
<b>Figura 7</b> Porcentajes de remoción de los materiales CNF .....	41
<b>Figura 8</b> Cajas y bigote .....	42
<b>Figura 9</b> Potencial de carga cero de los bioadsorbentes .....	43
<b>Figura 10</b> Efecto del pH en la capacidad de adsorción de los bioadsorbentes .....	44
<b>Figura 11</b> Isoterma de Langmuir .....	46
<b>Figura 12</b> Isoterma de Freundlich.....	47
<b>Figura 13</b> Modelación cinética de pseudo primer orden .....	49
<b>Figura 14</b> Modelación cinética de pseudo segundo orden.....	50
<b>Figura 15</b> Micrografía SEM de nanofibras de celulosa CNF1 de raquis de banano .....	52
<b>Figura 16</b> Micrografía SEM de nanofibras de celulosa CNF2 de raquis de banano .....	52
<b>Figura 17</b> Micrografía SEM de nanofibras de celulosa CNF3 de raquis de banano .....	53
<b>Figura 18</b> Micrografía SEM de nanofibras de celulosa CNF4 de raquis de banano .....	53
<b>Figura 19</b> Raquis de banano .....	66
<b>Figura 20</b> Troceado del raquis .....	66
<b>Figura 21</b> Raquis en la estufa.....	67
<b>Figura 22</b> Tamizado del polvo de raquis .....	67
<b>Figura 23</b> Polvo particulado del raquis.....	68
<b>Figura 24</b> Fermentación del trichoderma con muestra de raquis.....	68
<b>Figura 25</b> Preparación de solución .....	69
<b>Figura 26</b> Proceso de explosion de vapor .....	69
<b>Figura 27</b> Nanofibras de celulosa obtenidas .....	70

## **LISTADO DE ABREVIATURAS**

**CFN:** Nanofibras de celulosa

**CB:** Celulosa bacteriana

**CN:** Nanocristales de celulosa

**AM:** Azul de Metileno

**PFO:** Pseudo primer orden

**PSO:** Pseudo segundo orden

**um:** micrómetro

**nm:** nanómetro

**ppm:** partes por millón

**SEM:** Microscopia electrónica de barrido

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años las investigaciones sobre la obtención de celulosa a nanoescala y sus diversas aplicaciones en materiales compuestos han tomado fuerza, esto se debe al gran número de características presentes en la nanocelulosa, que contienen: la renovabilidad, el bajo costo de la materia prima para su obtención, porosidad, alta resistencia, rigidez, bajo coeficiente de expansión térmica y peso, baja densidad, alta biodegradabilidad, entre otros<sup>1</sup>.

Debido a esto, se han realizado estudios a diversos desechos agrícolas como: paja de arroz, tallos de girasol, fibras de cascara de coco, fibras de cáñamo, residuos de cascara de banano y muchos otros, de los cuales se ha demostrado que estos materiales lignocelulósicos poseen un alto nivel de biodegradación y excelentes propiedades mecánicas: gran rigidez y resistencia.

Este material lignocelulósico es de fácil acceso en el Ecuador, ya que es un país exportador de banano a grandes volúmenes<sup>2</sup>, siendo su cosecha abundante lo cual da como resultado que la materia prima resulte factible para la extracción de celulosa, pues en la cosecha se utiliza solo del 20 al 30% de la biomasa permaneciendo sin utilizar del 70 al 80% de la cosecha de banano<sup>3</sup> lo cual puede ser utilizado, otorgando así valor agregado a los nuevos productos, puesto que actualmente la contaminación ambiental resulta preocupante, por ende, la generación de productos sostenibles, biodegradables y biocompostable es una opción para disminuir la contaminación del medio ambiente.

La adsorción es un proceso en el cual el adsorbato se adhiere a la pared superficial del adsorbente. Esta técnica es normalmente utilizada para la purificación de agua por su alta remoción de contaminantes<sup>4</sup>. Los bioadsorbentes resultan de la utilización de materiales como la biomasa, subproductos agrícolas, entre otros, puesto a que es una forma viable para obtener materiales no carbonizados de bajo costo para el tratamiento de aguas, por su disponibilidad se constituye como un recurso renovable además de sostenible, que son usados para la remoción de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas quedando un líquido libre de impurezas<sup>5</sup>.

Debido a que los materiales adsorbentes comúnmente utilizados son de elevado costo de elaboración, se busca emplear otras alternativas utilizando materia lignocelulósica de manera sustentable y económica<sup>6</sup>.

Para ello se realizan varios métodos de obtención de nanofibras de celulosa a partir de la biomasa del raquis banano. El enriado biológico, se desarrolla por la acción del microorganismo *trichoderma spp* el cual tiene la capacidad de hidrolizar los componentes lignocelulósicos. Otro método de obtención es la explosión de vapor, este método físico interviene la presión y temperatura con el uso de un reactor hidrotermal permitiendo la desfibrilación de las fibras lignocelulósicas. Por último, se tiene el método químico con la aplicación de tratamientos con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio en otros, los cuales permiten la hidrolización de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Al someter a la biomasa a estos métodos físico-químicos y biológicos posibilitan la obtención de nanofibras las que serán usados como bioadsorbentes.

La aplicación de los bioadsorbentes están encaminados al tratamiento de aguas residuales ya que anualmente se utilizan toneladas de tintes en industrias textiles, plásticos, en otros, ocasionando daños al medio ambiente y a la salud<sup>5</sup>. Se estima que cada año se produce más de 700.000 – 1.000.000 de tintes a partir de diferentes actividades industriales de textil, papel, farmacéutica, alimenticia, pigmentos, utilizando colorantes no iónicos, aniónicos y catiónicos siendo el último el más peligroso<sup>4</sup>.

El azul de metileno es el colorante más común descargado en las vertientes de agua , este adsorbente catiónico produce una minimización de oxígeno disuelto y reduce el paso de luz en el agua afectando los procesos fotosintéticos del fondo marino<sup>7</sup>. Además de no ser biodegradable, es tóxico y sobre la piel causan dermatitis alérgica, mutación y cáncer<sup>4</sup>.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo de investigación es obtener nanofibras de celulosa a partir del raquis de banano para la adsorción de azul de metileno en soluciones acuosas debido a que presentan altas propiedades de adsorción para contaminantes, rápida biodegradación y bajo costo.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Obtener nanofibras de celulosa a partir del raquis de banano mediante enriado bilógico - explosión de vapor - tratamiento químico, aplicado a la remoción de azul de metileno.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Extraer nanofibras de celulosa mediante aplicación de cuatro procedimientos físicos, químicos y biológicos.
- Determinar el mejor material obtenido mediante la comparación de la eficiencia de remoción del azul de metileno.
- Evaluar las condiciones de equilibrio y cinética de adsorción de azul de metileno aplicado al mejor material adsorbente.

# CAPITULO I

## 1 MARCO TEORICO

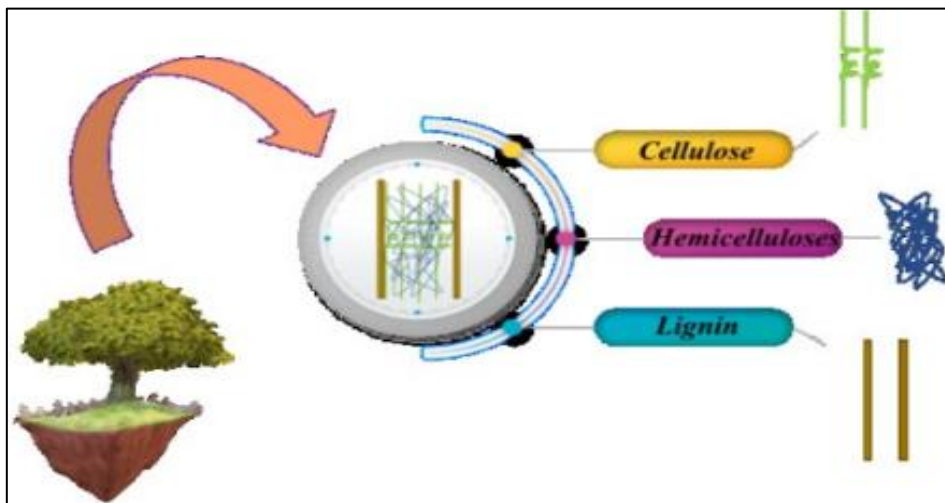
### 1.1 Residuos agrícolas

Son aquellos residuos generados en la cosecha de diferentes actividades agrícolas y forestales, que al desecharlos no tienen ningún valor agregado y contienen un alto porcentaje de celulosa, por ejemplo: tallos, hojas, semillas, cascaras, rastrojos etc<sup>1</sup>.

La conversión de estos materiales lignocelulósicos como la celulosa en productos de valor agregado ahora han ganado mucho interés en la industria académica, ya que se considera que es un recurso muy versátil para reemplazar los materiales a base de petróleo, ya que es de fácil acceso, estable, de baja densidad, no abrasivo, no tóxico, renovable y biodegradable<sup>8</sup>.

La biomasa de origen vegetal (figura 1), caracterizada por su contenido en celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-35%) y lignina (15-20%), aunque varía según su origen, es fuente de azúcares fermentables en la producción de bioetanol<sup>9</sup>.

*Figura 1 Principales constituyentes de la materia prima lignocelulósica*



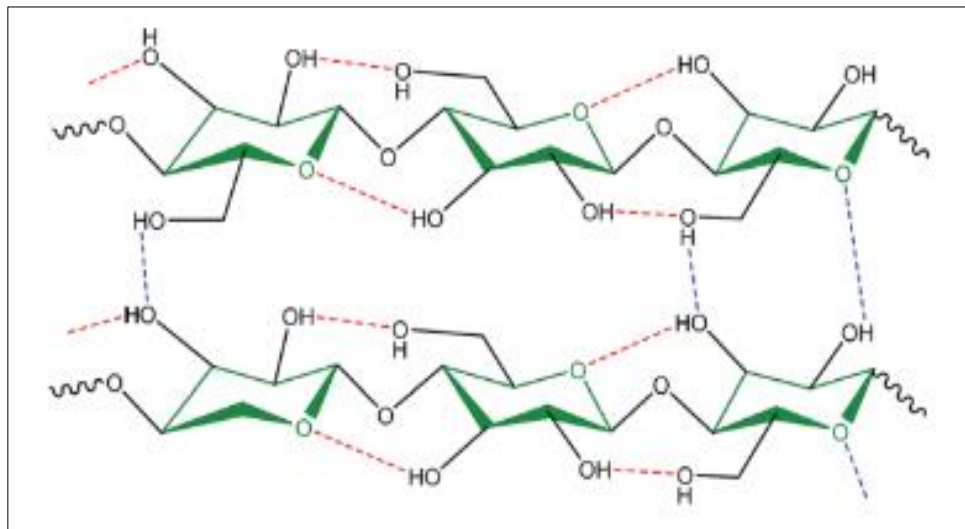
Fuente: <sup>10</sup>

## 1.2 Componentes de la materia lignocelulósica

### 1.2.1 Celulosa

Es el polímero natural más abundante que existe en la naturaleza 25-45%, generalmente se lo encuentra en las paredes celulares primarias y secundarias de las plantas. Está compuesta por moléculas de D-glucosa las cuales están unidas con enlaces llamados  $\beta$ -1-4 glucosídicos, los que conforman las microfibrillas de celulosa<sup>11</sup>. Como se muestra en la figura 2

*Figura 2 Enlaces de hidrógeno en la estructura de celulosa*



**Fuente:** <sup>12</sup>

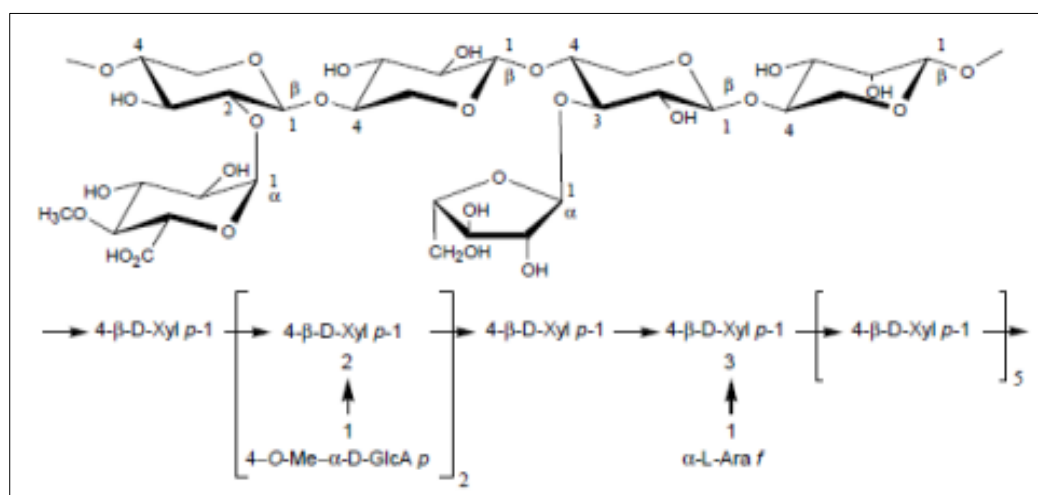
Las fuentes de partida son diversas además de su versatilidad, la celulosa es un material que permite ser transformada pues este homopolímero está constituido por la repetición de moléculas de dímero de glucosa que toma el nombre de celobiosa, en ella aparecen el grupo OH cual es el responsable de su capacidad hidrófila, fibrosa, resistente<sup>12</sup>.

Este componente es el más importante de los polímeros ya que proviene de una fuente natural renovable, encontrándose en grandes proporciones en la biosfera<sup>13</sup>.

### 1.2.2 Hemicelulosa

Son polisacáridos cortos y muy complejos, formados por varias cadenas que también se encuentran con la celulosa en la pared celular. Las cadenas más cortas de xilosa, arabinosa y monosacáridos se entrelazan a las cadenas de hemicelulosa, creando así un polímero ramificado, contiene por lo general 20-40%<sup>10</sup>. Este compuesto es responsable de la absorción de humedad en la fibra junto con la celulosa<sup>14</sup>. A continuación, se muestra la figura 3 estructura de la hemicelulosa.

Figura 3 Estructura de la hemicelulosa



Fuente:<sup>15</sup>

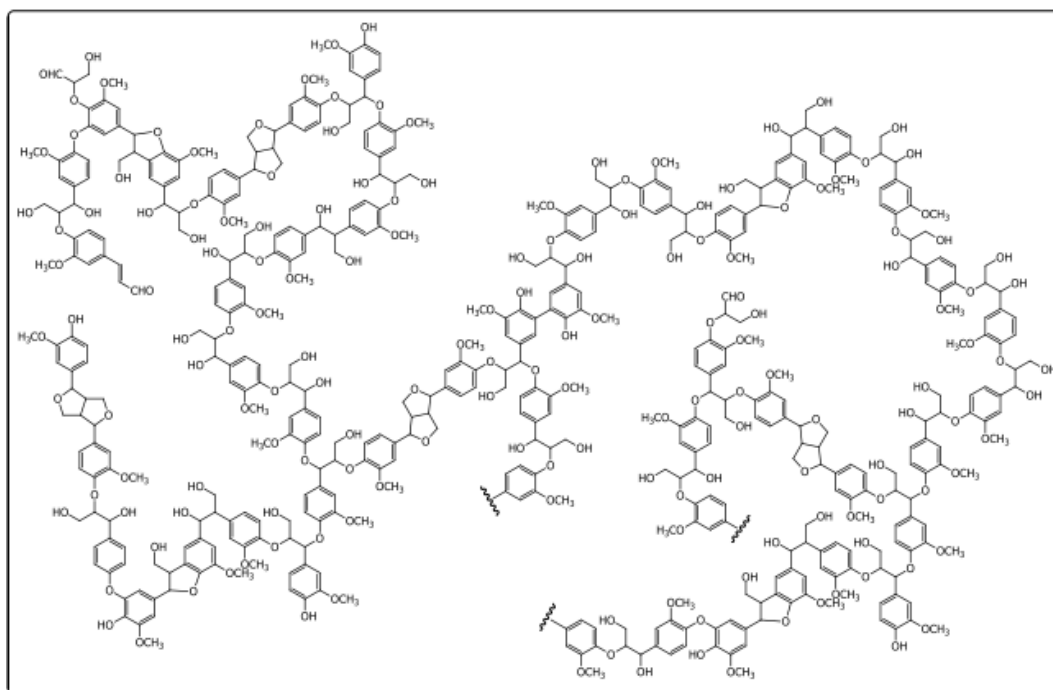
### 1.2.3 Lignina

Este polímero se caracteriza por ser la estructura más grande de la pared celular y está formada por tres cadenas y seis anillos de carbono. Su composición depende del tipo de planta y del método de extracción empleado para extraerla, pero generalmente se la encuentra en un 15-25%<sup>10</sup>.

Este copolímero está conformado por tres moléculas básicas tales; alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico las cuales tienen la capacidad de polimerizarse para formar biopolímeros<sup>16</sup>. A continuación, se muestra la figura 4 de la estructura de la Lignina.



**Figura 4 Estructura de lignina**



**Fuente:** <sup>16</sup>

### 1.3 Residuos agrícolas de Banano

El cultivo de banano y plátano en el Ecuador es desde hace tiempo una práctica económica selecta para el país ya que genera fuentes de trabajo directa e indirectamente además de proporcionar alimento a los ciudadanos<sup>17</sup>.

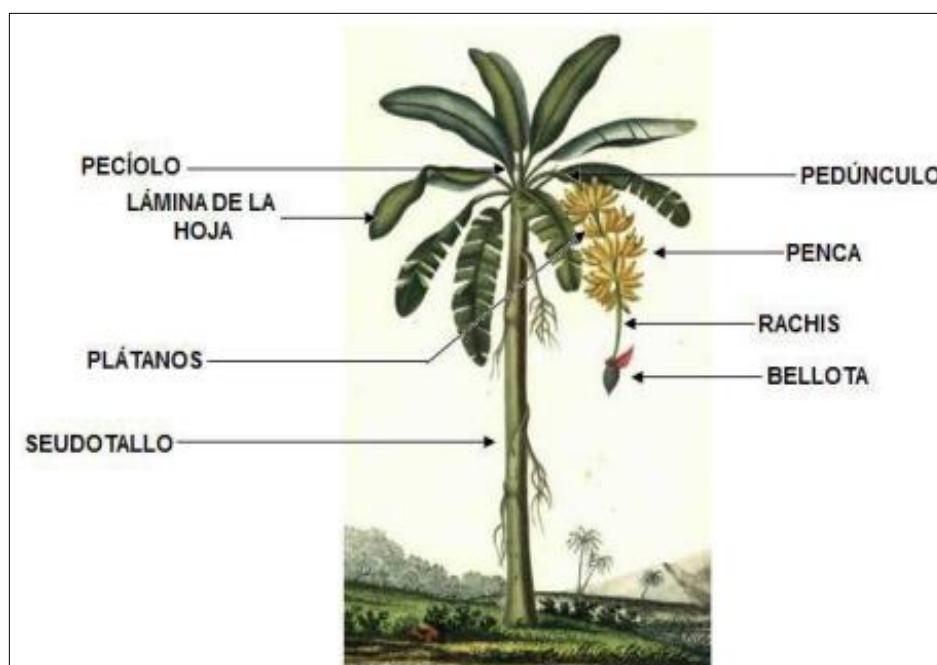
Esta fruta no solo se cosecha en el Ecuador sino también en muchos países en donde el clima tropical les permite desarrollarse, y nutrirse consiguiendo un consumo de alto de valor nutricional.

El banano es una fruta altamente nutritiva, muy conocida por su aroma, textura, además es muy rico en potasio y calcio. Es uno de los productos más consumidos a nivel mundial y es parte de la economía nacional de cada país que lo cosecha<sup>18</sup>.

Debido a que en la cosecha se utiliza solo el fruto para comercializarlo y consumirlo, se generan cerca del 95% solo de residuos vegetales, ya que las demás partes como el raquis, el pseudotallo y las cascaras o piel del banano no son aprovechados por el cultivador<sup>18</sup>.

La fibra que proviene de las partes de esta planta son utilizadas como materia prima para elaborar cartón, papel entre otro<sup>19</sup>. La utilización de los residuos de banano se convierte en una alternativa factible de producción, estos desechos tienen alto contenido de celulosa y almidón que pueden ser transformados en diversos materiales como bioplásticos, que se descomponen de manera más rápida, sirviendo a la vez como compost (abono) para el suelo además de sustituir a los plásticos tradicionales que están afectando al medio ambiente<sup>18</sup>. Este material lignocelulósico tiene propiedades interesantes como baja densidad y buena resistencia específica<sup>20</sup>. A continuación, se muestra la planta de banano con sus respectivas partes en la figura 5.

*Figura 5 Esquema de una planta de banano*



**Fuente:** <sup>21</sup>

Las plantas de banano son perennes es decir, se mantienen verdes y viven anualmente pues su constitución no leñosa la convierte en una gran fuente de materia lignocelulósica, propia de climas tropicales, la cosecha de banano se realiza luego de 11 a 12 meses de su sembrío<sup>21</sup>.

### ***1.3.1 Raquis de Banano***

El raquis de banano está compuesto por varias capas de material lignocelulósico con estructuras distintas y composición diferente <sup>22</sup>. De forma básica está conformado en gran proporción por celulosa, el cual está encargado del sostén de la planta, alrededor de estas paredes celulares se encuentran sustancia cristalina en forma de red llamado hemicelulosa y, en pequeña proporción la lignina que se ubica entre la celulosa y la hemicelulosa. Estos tres materiales predominantes constituyen el 75% de la materia vegetal.

El raquis de banano es un subproducto de la postcosecha agroindustrial el cual carece de valor alguno sin embargo en él se hallan grupos funcionales que contribuyen a la técnica adsorción.<sup>23</sup> Usualmente el porcentaje de celulosa que aporta al raquis de banano es del 50%<sup>24</sup>.

## **1.4 Nanocelulosa**

Es un polímero natural y renovable extraído de materiales lignocelulósicos, sus dimensiones a nanoescala varían de entre 1 nm a 100 nm. Sus propiedades más importantes incluyen: abundancia, bajo costo, buena relación superficie-volumen, alta resistencia y rigidez, bajo peso, baja densidad, alta relación de aspecto y biodegradabilidad, entre otros. Estas características le han permitido a este biopolímero convertirse en un excelente potencial de aplicaciones en distintos campos industriales y áreas científicas, que con el tiempo están en constante desarrollo con el propósito de obtener nuevos materiales sostenibles<sup>11</sup>.

Se divide en celulosa bacteriana, nanocristales de celulosa y nanofibras de celulosa.

### ***1.4.1 Celulosa bacteriana (CB)***

Esta celulosa es producida generalmente por microorganismos, principalmente del género acetobacter, que son bacilos gran negativos los que se adhieren al biopolímero para elevar su exposición al oxígeno y, tomar nutrientes presentes en los líquidos absorbidos en el medio ambiente, además, los protege contra la radiación ultravioleta.

Con apariencia de gel, sus dimensiones están en un promedio de 20 a 100 nm, con longitudes de diámetro<sup>25</sup>.

Sus aplicaciones se dan en industrias como del papel, textil, alimentaria, cosmética y la medicina, debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas, tales como: alto grado de pureza, alta cristalinidad, excelente biodegradabilidad, un alto módulo de Young, una gran capacidad de retención de agua y una excelente afinidad biológica.

#### ***1.4.2 Nanocrisales de celulosa (CNC)***

Los nano cristales de celulosa es una subdivisión de la nanocelulosa son también conocidos como: nanopartículas, microcristales, presentan longitudes de entre 100 a 500 nm y diámetros a nanoescala, están unidas por pequeñas cadenas de celulosa, estos nanocrisales pueden ser obtenidas con distintas morfologías y propiedades fisico-químicas<sup>26</sup>.

#### ***1.4.3 Nanofibras de celulosa (CNF)***

##### ***1.4.3.1 Generalidades***

Las nanofibras de celulosa (CNF) son fibrillas de tamaño minúsculo constituidos por una gran variedad de partes amorfas y cristalinas, sus características principales es que tienen gran área superficial y elevada resistencia mecánica. Las nano fibras constituyen la estructura básica de la celulosa y de la planta, puesto que aporta resistencia y rigidez, con características altas de cristalinidad se forman por la estabilidad de enlaces de H y OH, O<sup>27</sup>.

Se las pueden encontrar en intervalos a escala de nanómetro (entre 5-30 nm) y también a escala de micrones dependiendo su fuente<sup>28</sup>.

De la misma forma se ha descubierto que la obtención de las nanofibras de celulosa se hallan en rangos de 3 - 20 nm además de que sus dimensiones y su carácter cristalino es dependiente de los parámetros usados en la ruptura de enlaces pues en la hidrólisis se utilizan diferentes concentraciones de ácidos, temperaturas, de la misma manera se considera importante el origen de la celulosa a extraer, pues su dimensión y longitud dependen de ello<sup>29</sup>.

El prometedor rendimiento de estas nanofibras de celulosa y su abundancia en la biosfera son las que motivan a la reutilización de residuos agrícolas, que son las principales fuentes de celulosa. Por otro lado, estas fibras son una alternativa amigable al medio ambiente en comparación con las fibras sintéticas o artificiales utilizadas en diversos compuestos tradicionales.

#### **1.4.3.2 Aplicaciones**

Las aplicaciones de las nanofibras de celulosa son muy diversas debido a que son excelentes aditivos, dependiendo de su proceso de extracción y caracterización del mismo<sup>30</sup>.

Las nanofibras de celulosa se pueden utilizar en la fabricación de nanocompuestos, envases, cosméticos, productos médicos y farmacéuticos, dispositivos electrónicos y últimamente en la producción de nanocompositos basados en Nafion (copolímero) y nanocristales de celulosa para aplicación en combustibles<sup>31</sup>.

Otras de las aplicaciones de gran importancia de la celulosa nanofibrilada (CNF) son compuestos poliméricos, películas de barrera de oxígeno, pantallas flexibles, revestimientos comestibles, materiales de embalaje, fabricación de papel, materiales ligeros y de alto rendimiento para defensa, infraestructura y energía.<sup>32</sup>

### **1.5 Métodos de obtención de las nanofibras de celulosa (CNF)**

Los métodos que se emplean para la obtención de las nanofibras de celulosa se centran en distintos tratamientos: mecánicos, físicos, químicos y tratamientos enzimáticos.

La aplicación de los tratamientos corresponde a las propiedades y al tipo de materia lignocelulósica de origen asimismo la característica de la fibra de celulósica que se desea conseguir, puesto que por ejemplo al realizar un tratamiento ácido se disminuiría el porcentaje de lignina presente en el material lignocelulósico<sup>33</sup>.

### ***1.5.1 Enriado al aire libre o al rocío***

Este método consiste en desarrollarlo al aire libre, se corta el pseudotallo o raquis y se lo deja en el campo para que este se desintegre por la acción de bacterias y hongos que habitan en el suelo, por un tiempo prolongado de 41 a 42 días. Las fibras obtenidas por este procedimiento pueden sufrir variaciones en sus propiedades mecánicas y son de baja calidad, debido a que se lo realiza en la intemperie, aunque su costo de producción es menor en comparación con otros métodos de extracción<sup>34</sup>.

### ***1.5.2 Enriado en agua fría***

Este tratamiento radica en introducir el pseudotallo o raquis en agua, añadiendo microorganismos que ayudan a liberar las fibras y generalmente se demora de entre 1 a 2 semanas. Este método produce fibras con buena uniformidad y alta calidad, comparado al enriado al aire libre, pero si se requiere grandes cantidades de agua, lo que ocasiona contaminación al momento de verter estas aguas<sup>35</sup>.

### ***1.5.3 Enriado enzimático***

Este tipo de enriado se lo realiza con la intervención de diferentes microorganismos como bacterias, levaduras y hongos, lo que permite la degradación de la pectina, lignina y hemicelulosa. El tiempo de duración es de aproximadamente 6 días para garantizar buenas condiciones de homogeneidad y que la resistencia de las fibras no disminuya<sup>34</sup>.

De manera natural se puede encontrar el hongo llamado *Trichoderma* spp, comúnmente en el suelo agrícola, pues una de sus características notorias es la habilidad de adaptación a distintos ambientes<sup>36</sup>.

El aislamiento de este tipo de hongo se extendió al conocerse la capacidad de degradación que tiene sobre la biomasa<sup>37</sup>. La *Trichoderma* spp. es un hongo que contiene variedad de enzimas que contribuyen y otorgan un gran potencial en la hidrólisis enzimática, pues esta actividad provoca la ruptura de enlaces hidrolizando la celulosa y hemicelulosa además de lignina<sup>38</sup>.

## 1.6 Métodos físicos

Las tecnologías físicas que se emplean sobre la biomasa lignocelulósica son varios, entre ellos se encuentran la molienda y pulverización, que se los aplica para la reducir el tamaño de la misma, de igual manera se encuentra el secado, explosión de vapor, etc.

Según se indica en la bibliografía, es relevante la reducción de tamaño y secado al material ya que estos procesos permiten una modificación en su estructura aumentando el área superficial<sup>39</sup>.

### 1.6.1 Explosión de Vapor

La explosión de vapor es considerada un híbrido, pues este tratamiento hidrotermal mantiene relación con los métodos físicos y químicos, su modo de operación se basa en someter al material lignocelulósico a presión de vapor y temperaturas elevadas, lo cual conduce a que la lignina se despolimerice al mismo tiempo de desfibrar las fibras de celulosa<sup>40</sup>.

El rango de temperatura va desde 160 - 280°C por un tiempo de 10 - 30 minutos y a presiones altas de 0,7 – 5 MPa, para que llegue a calentarse la biomasa con el vapor a temperaturas elevadas. El medio acuoso en el cual labora, se vaporiza conduciendo a un hidrólisis de la hemicelulosa, pues durante la explosión de vapor da lugar a ciertos ácidos como los acéticos y orgánicos lo cual contribuye a que los enlaces éster y éter del centro principal de celulosa, hemicelulosa, lignina se descompongan, a su vez la reducción súbita de la presión genera que las fibras se desintegren reduciendo su cristalinidad<sup>39</sup>.

Puesto que al someter a las fibras a la explosión de vapor provoca que las estructuras cambien causando un aumento del área superficial<sup>41</sup>. La fuerza termomecánica impartida sobre la materia lignocelulósica permite la desfibrilación de la mism<sup>40</sup>. Se encuentran ventajas a la práctica del tratamiento de explosión de vapor como los bajos índices de contaminación ambiental, así también menor costo de inversión, además menos uso de reactivos químicos y energía<sup>42</sup>.

Comúnmente, la industria de extracción de celulosa de materiales lignocelulósicos se realizan en base a procesos químicos, en consecuencia, deriva a la contaminación hídrica, por ello se debería de disponer de nuevas tecnologías para la extracción de fibras de celulosa<sup>43</sup>.

## 1.7 Métodos químicos

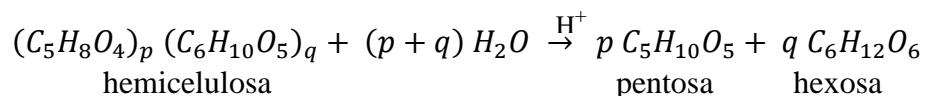
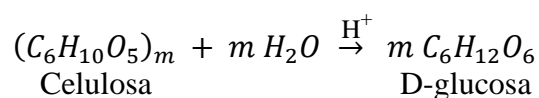
### 1.7.1 Blanqueamiento

Generalmente las etapas de blanqueo de celulosa son tratamientos ácidos o alcalinos y se utilizan productos químicos como: clorito de sodio ( $\text{NaClO}_2$ ), hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) y peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sobre parámetros de presión y temperatura atmosféricas lo cual provoca la degradación de la lignina cambiando su estructura, incluyendo también a la celulosa y hemicelulosa pues los enlaces participantes éster y glucosídicos se ven afectados<sup>44</sup>.

### 1.7.2 Hidrólisis ácida

La hidrólisis se define como la descomposición de una especie química por acción del agua, esta reacción química da lugar a una sustancia distinta.

En cuanto a la hidrólisis ácida participan sustancias ácidas concentradas o en dilución entre ellas las más comunes como ácido nítrico  $\text{HNO}_3$ , ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ácido clorhídrico  $\text{HCl}$ , lo que conlleva a la descomposición de la celulosa, hemicelulosa separando de tal manera, a su forma elemental<sup>22</sup>. A continuación, se muestra la reacción de hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa, dando lugar a D-glucosa y pentosa, hexosa respectivamente.



Existen dos vías en la operación de la hidrólisis ácida una que utiliza ácidos concentrados a temperaturas bajas con alto rendimientos y los que usan ácidos diluidos a altas temperaturas<sup>45</sup>.



## **1.8 Caracterización del material**

### ***1.8.1 Potencial de carga cero ( $pH_{Pzc}$ )***

Se denomina punto de carga cero PZC al valor de pH en donde la carga neta total (externa e interna) de todas las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es el mismo<sup>46</sup>.

Cuando un sólido entra en contacto con una fase acuosa adquiere una carga eléctrica superficial debido a la distribución de partículas cargadas en el área interfacial, lo que permite que los iones se adhieran a la superficie del adsorbente a través de distintos movimientos, teniendo este contacto directo sobre la carga superficial, lo que genera datos de valoraciones a distintas concentraciones de un electrolito indiferente, que se pueden presentar como curvas de consumo de protones en función del pH<sup>47</sup>.

## **1.9 Adsorción**

La adsorción se considera uno de los métodos más eficientes para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales debido a su versatilidad, simplicidad de diseño, potencial de reutilización del adsorbente, bajo costo y respetuoso con el medio ambiente. Esta operación se da cuando una o más partes de una fase líquida se transfieren a la superficie de una fase sólida. En donde las partes de la fase fluida se denomina adsorbato, mientras que la fase sólida se lo conoce como adsorbente<sup>48</sup>.

### ***1.9.1 Adsorbentes***

Los adsorbentes pueden ser de carácter natural o sintéticos, este material para que sea eficaz y viable es importante la presencia de poros en su superficie, de esta manera el adsorbato tendrá acceso para adherirse y poder realizar el proceso de extracción de un elemento en una solución acuosa<sup>49</sup>.

Para que el proceso de adsorción sea viable y económico es importante considerar la elección del material adsorbente, dado que de esta manera se puede estudiar la eliminación o extracción de un elemento en una solución acuosa<sup>50</sup>.

### ***1.9.2 Bioadsorbentes***

El término bioadsorbentes se refiere a los materiales adsorbentes que se originan a partir de materiales biológicos tales como microorganismos vivos o muertos y sus componentes algas, plantas y desechos industriales, agrícolas o naturales<sup>51</sup>.

Últimamente existen muchos materiales bioadsorbentes derivados de desechos agrícolas se aplican en la eliminación de tintes de aguas residuales, donde dichos materiales adsorbentes tienen muchas ventajas sobre otros materiales tradicionales tales como: rentabilidad, eficiencia, degradabilidad<sup>4</sup>.

### ***1.9.3 Aplicación de las nanofibras de celulosa (CNF) como material bioadsorbente***

En los últimos años se han realizado varios estudios a partir de residuos de banano para la aplicación de bioadsorbentes, usados por ejemplo: para la adsorción de metales pesados y colorantes catiónicos con la cascara de banano, pesticidas mediante los tallos del banano, entre otros<sup>52</sup>.

- **Azul de metileno**

Es un colorante básico y catiónico más usado en textiles, impresión, biología y química. Este compuesto aromático heterocíclico se lo utiliza en gran manera para evaluar la estructura y la capacidad de adsorción de los carbones activos, como la superficie disponible de un adsorbente para una molécula grande está limitada debido al efecto de tamizado molecular<sup>53</sup>.

## ***1.9.4 Estudio de adsorción***

### ***1.9.4.1 Influencia del pH***

Un parámetro significativo en el proceso de adsorción es el estudio de pH puesto a que la ionización de los grupos funcionales que se encuentran en las paredes superficiales del adsorbente causan cambios por efecto del pH, lo cual afecta al grado de ionización del adsorbato y al transcurso de la adsorción<sup>54</sup>.

La influencia del pH en la evaluación del material adsorbente del raquis de banano es indispensable, ya que de este estudio dependerá si el material es apto para la extracción del analito de la solución acuosa. Se deben realizar diferentes soluciones con distintos rangos de pH para encontrar el más óptimo con el cual los materiales obtendrían altos porcentajes de remoción.

### ***1.9.4.2 Isotermas de equilibrio de adsorción***

Las isotermas de adsorción representan la adsorción de una molécula (átomo) en una determinada superficie a una temperatura constante. Esta isoterma representa la cantidad de átomos que se han impregnado en la superficie de un adsorbente como parte de la cantidad de moléculas que se encuentran en la solución. Por ende, los parámetros que se describen en una isoterma de adsorción son de importancia para el diseño de sistemas de adsorción<sup>55</sup>.

Dentro de los modelos más conocidos para tener una precisión de juste son los modelos de Langmuir y Freundlich.

- **Isoterma de Langmuir**

Este modelo de isoterma describe que la adsorción (gas-sólida) se da en la monocapa donde los lugares activos son idénticos y energéticamente equivalentes. Este tipo de isoterma da a conocer la cobertura de la superficie al equilibrar las tasas relativa de adsorción y desorción (equilibrio dinámico)<sup>56</sup>.

En donde la adsorción es proporcional a la superficie del adsorbente que está abierta, mientras que la desorción es proporcional a la fracción de la superficie del adsorbente que está cubierta<sup>4</sup>.

La ecuación de Langmuir se puede escribir de la siguiente forma **ecuación (1)**

**ec. (1)**

$$q_e = \frac{Q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e}$$

Donde:

$C_e$ : es la concentración del adsorbato en el equilibrio (**mg/g**)

$q_e$ : es la cantidad de adsorbato en el adsorbente de equilibrio (**mg/g**)

$Q_{max}$ : es la capacidad máxima de la cobertura de la monocapa (**mg/g**)

$b$ : constante de isoterma de Langmuir (**dm<sup>3</sup>/mg**)

- **Isoterma de Freundlich**

Esta isoterma es un modelo empírico, en donde su expresión es utilizada para caracterizar un sistema homogéneo. En donde  $K_f$  son parámetros característicos del adsorbato – adsorbente, sus valores se obtienen a partir de la relación de los datos de adsorción<sup>56</sup>.

La ecuación de Freundlich **ecuación (2)** se escribe de la siguiente forma lineal:

**ec. (2)**

$$q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

Donde:

$q_e$ = Cantidad de adsorbato contenido en el adsorbente **mg/g**

$K_F$ = Capacidad de absorción **mg/g**

$C_e$  = Concentración del adsorbato en equilibrio **mg/g**

$n$ = Intensidad de adsorción

### **1.9.4.3 Cinética de adsorción**

La cinética de adsorción expresa la relación entre la tasa de adsorción del adsorbato en el biosorbente y el control del tiempo de equilibrio. Dependiendo de las circunstancias de temperatura, presión y de la naturaleza del adsorbente y adsorbato, hay distintas referencias a la transferencia de masa que puede delimitar la tasa general de adsorción<sup>48</sup>.

Las ecuaciones más usadas son las de pseudo primer y pseudo segundo orden, en estos modelos se incluyen todas las etapas de adsorción (es decir, difusión de películas, adsorción y difusión intra partículas), por lo que su nombre es denominado pseudo modelos.

#### 1.9.4.4 *Modelo cinético de pseudo primer orden (PPO)*

Este modelo cinético asume que solo una especie del adsorbato se relaciona con solo un sitio activo del adsorbente<sup>56</sup>. Por ende, este modelo es válido para extensos tiempos de adsorción cuando el sistema está cerca del equilibrio en un estado sólido-líquido, y se lo representa en la **ecuación (3)**.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{ec. (3)}$$

Donde:

$q_t$ = es la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo de contacto **mg/g**

$q_e$ = Cantidad de adsorbato adsorbido por masa de la unidad de adsorbente en el equilibrio **mg/g**

$t$ =Tiempo (**min**)

$K_1$ = Constante de la tasa de adsorción de pseudo primer orden (**min<sup>-1</sup>**)

#### 1.9.4.5 *Modelo cinético de pseudo segundo orden (PSO)*

Este modelo cinético de segundo orden asume que dos sitios activos pueden ser remplazados por el mismo ion. La mayor parte de la adsorción cinética ambiental puede ser modelada por PSO, lo que indica su ventaja a otros modelos cinéticos<sup>56</sup>.

La **ecuación (4)** representa este modelo cinético:

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

Donde:

$q_t$ = Capacidad de adsorción que alcance a un tiempo determinada **mg/g**

$q_e$ = Capacidad de adsorción al momento que alcance el equilibrio **mg/g**

$t$ = Tiempo (**min**)

$k_2$ = Constante de la tasa de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden (**g/mg \* min**)

## 1.10 Análisis estadístico

Un análisis estadístico se basa en recopilar, organizar e interpretar datos que permitan realizar una comparación de distintas muestras para un determinado estudio.<sup>57</sup>

## 1.11 Anova

El análisis de varianza Anova de un solo factor se aplica para determinar las diferencias que existen entre dos o varios tratamientos experimentales, el objeto del análisis separar la variación total, tal que intervienen hipótesis  $H_0$  y  $H_A$ , los cuales representan que tienen igualdad y que no tienen igualdad, es decir, hay diferencias, respectivamente, en relación con valor de significancia  $P < 0,05$ <sup>58</sup>.

$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \dots \dots \dots \mu_5$  Las medias poblaciones son iguales

$H_1 =$  Al menos dos medias poblaciones son distintas

## CAPITULO II

### 2 METODOLOGIA

#### 2.1 Tipos de investigación

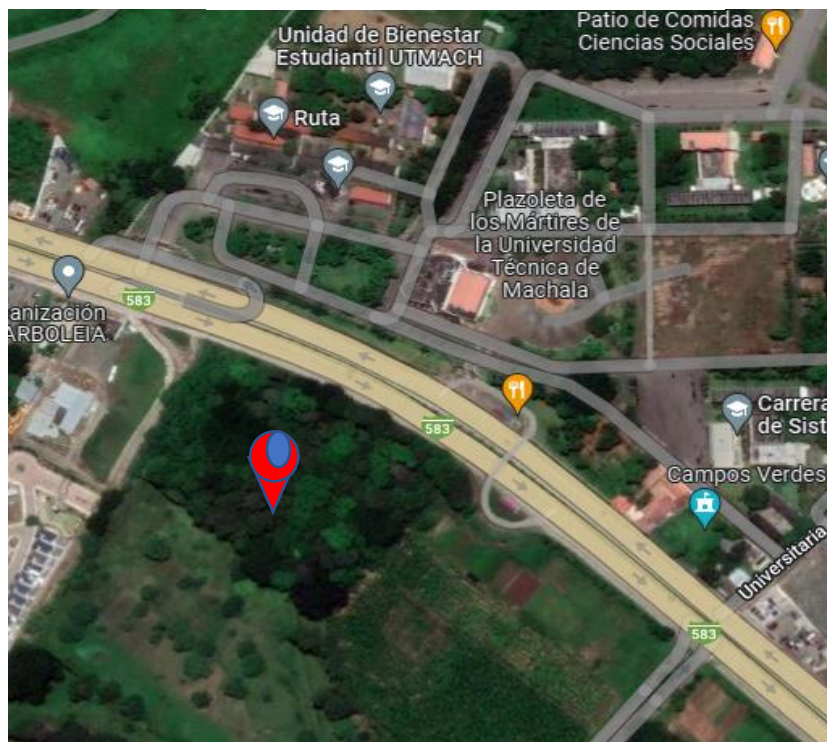
El presente trabajo de investigación se desarrollará mediante un estudio experimental, analítico y comparativo.

#### 2.2 Recolección de la muestra

El raquis de banano utilizado para la obtención de nanofibras de celulosa fue recolectado de la bananera de la Universidad Técnica de Machala.

#### 2.3 Ubicación de las muestras

*Figura 6 Ubicación de Bananera*



Fuente: Autoría propia

## 2.4 Materiales, reactivos y equipos

### 2.4.1 Reactivos

- ✓ Hidróxido de sodio NaOH pureza 98.8% (Fisher scientific)
- ✓ Peróxido H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pureza 50% (Matamoros)
- ✓ Ácido clorhídrico HCl pureza 37,4% (Fisher chemical)
- ✓ Trichoderma spp (Equabiológica)
- ✓ Carboximetilcelulosa (CMC)
- ✓ Sulfato de amonio concentrado (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fisher chemical)
- ✓ Fosfato diádico de potasio concentrado K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Fisher chemical)
- ✓ Ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>
- ✓ Cloruro de sodio NaCl pureza 99,6 % (Fisher chemical)
- ✓ Citrato de sodio Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Fisher scientific)
- ✓ Ácido nítrico HNO<sub>3</sub> pureza 68 a 70% (Fisher chemical)
- ✓ Azul de metileno C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S
- ✓ Agua destilada (Baterias Ecuador)

### 2.4.2 Materiales

- ✓ Balón volumétrico de 25ml, 50ml, 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml
- ✓ Probeta de 10ml, 25ml, 100ml
- ✓ Pipeta graduada
- ✓ Varilla de agitación
- ✓ Barras de agitación magnética
- ✓ Recipientes para muestra de 30 ml



- ✓ Frascos para reactivos de 500ml y 1000ml
- ✓ Embudo
- ✓ Papel filtro
- ✓ Matraz de 250ml y 500ml
- ✓ Tubos de ensayo 10ml
- ✓ Fundas con auto cierre
- ✓ Piseta
- ✓ Pinzas
- ✓ Crisoles
- ✓ Espátula
- ✓ Tamiz de malla 250  $\mu\text{m}$
- ✓ Termómetro
- ✓ Desecador

#### ***2.4.3 Equipos***

- ✓ Balanza analítica (SHIMADZU AUX 200)
- ✓ Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
- ✓ Campana de extracción (LABCONCO)
- ✓ Tamiz vibratorio (RO-TAP)
- ✓ Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
- ✓ Molino de cuchillas
- ✓ pH-metro (OHAUS STARTER 5000)
- ✓ Agitador orbital (INFORS HT CELLTRON)
- ✓ Plancha de calentamiento (CIMAREC SP131015)
- ✓ Reactor hidrotermal con cámara de Teflón

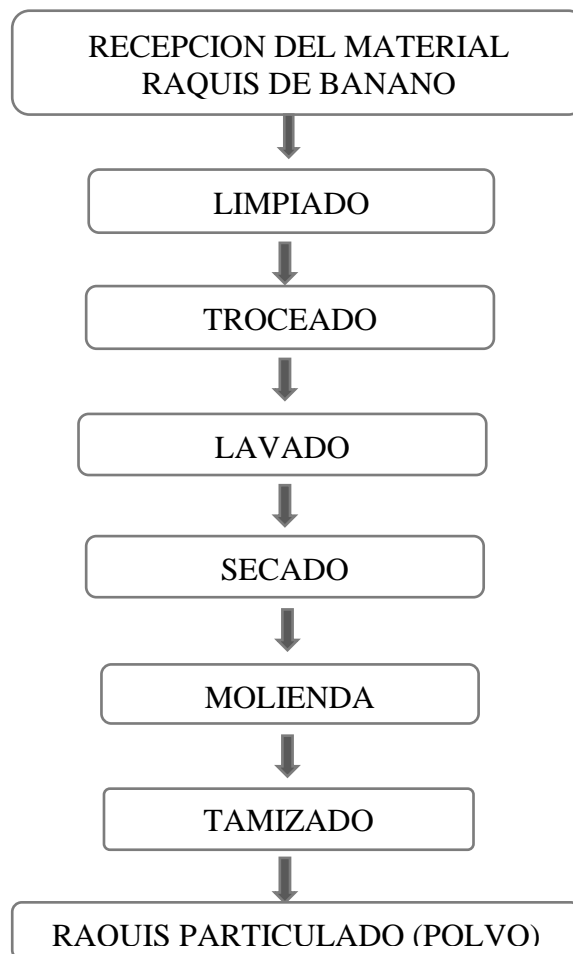
## 2.5 Desarrollo Experimental

### 2.5.1 Preparación de la muestra

Se recoge el raquis de banano e inmediatamente se procede a realizar una limpieza para luego cortarlo en trozos pequeños, se lava con agua destilada y se lo deja en la estufa hasta que pierda la humedad en su totalidad y por último se procede a moler para disminuir su tamaño de partículas pasándolas por un tamiz de 250  $\mu\text{m}$ , se almacena la muestra en fundas con cierre hermético y se lo deja en el desecador hasta su uso.

En el diagrama 1 se representa el proceso a seguir para la obtención del polvo de raquis.

*Diagrama 1 Flujo de proceso de obtención de raquis puro (polvo)*



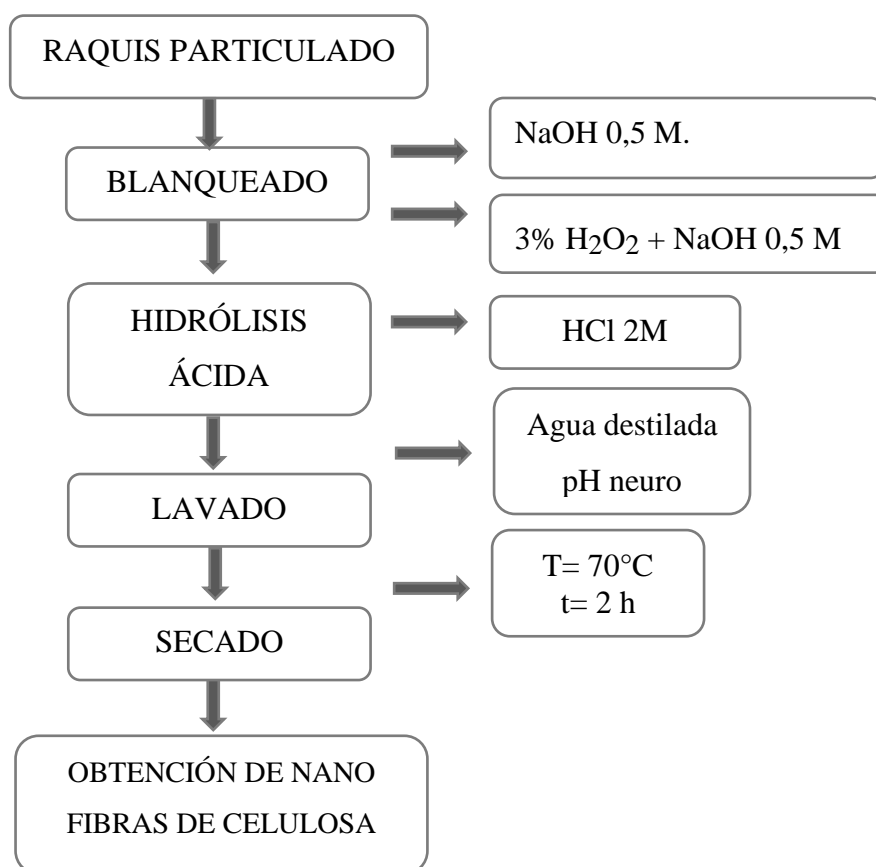
**Fuente:** Autoria propia

## 2.5.2 Métodos de obtención para nanofibra de celulosa

### 2.5.2.1 Tratamiento químico

Se pesa 15g de polvo de raquis y se sumergen en una solución de NaOH 0,5M agitando por 18h a 30 °C, seguidamente el remanente insoluble es filtrado y lavado con agua destilada. Después, el remanente insoluble se sumerge en una solución de NaOH 0,5 M y 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 45°C por 14h. Finalmente, para la realización de la hidrólisis ácida se sumerge al remanente en una solución de HCl 2M a una temperatura de 80°C por 2h, el tratamiento químico se siguió con ciertos cambios de <sup>59</sup>. A continuación, se muestra el diagrama 2 donde se observa el proceso del tratamiento químico

*Diagrama 2 Tratamiento Químico*



**Fuente:** Autoria propia

Se realizan los cálculos de NaOH a 0,5 M en 1000 ml para el proceso de blanqueado.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol NaOH} &\rightarrow 40 \text{ g/mol NaOH} \\ 0,5 \text{ mol} &\rightarrow x \\ x &= 20 \text{ g/mol NaOH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 20 \text{ g/mol NaOH} &\rightarrow 1 \text{ L} \\ x &\rightarrow 1 \text{ L} \\ x &= 20 \text{ g/mol NaOH} \end{aligned}$$

Se prepara la solución de NaOH 0,5 M en un 1 litro de solución, para ello se pesa 20 g de hidróxido de sodio en un balón volumétrico y se afora con agua destilada, para emplear 300 ml de la solución preparada con 15 g de muestra de polvo de raquis en un matraz Erlenmeyer a 30°C por un periodo de 18 h.

Simultáneamente se prepara la mezcla de hidróxido de sodio 0,5 M y 3% peróxido de hidrógeno para obtener un volumen total de 200ml. Con la solución realizada, se toma la muestra insoluble previamente lavada con agua destilada y filtrada en donde se le agrega la mezcla preparada a 45°C durante 14h. Para ello se empezará con el cálculo de 3% peróxido de hidrógeno en un volumen de 200ml, la **ecuación (5)** fue usada para realizar las disoluciones.

$$C1 * V1 = C2 * V2 \quad \text{ec. (5)}$$

Donde

$C1 = \text{solución concentrada (mol/L)}$

$V1 = \text{solución concentrada a diluir (L)}$

$C2 = \text{concentración deseada (mol/L)}$

$V2 = \text{solución deseada (L)}$

Entonces

$$\begin{aligned} (50\%)(x) &= (3\%)(200\text{ml}) \\ x &= 3 * 200/50 = 12\text{ml H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

Como resultado se obtiene que se tomarán 12 ml de la solución concentrada de 50% de peróxido de hidrógeno, la cual se diluirán en un balón volumétrico aforado en 200ml con agua destilada consiguiendo una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%, esta servirá como solución base para adicionar el hidróxido de sodio que se calcula a continuación.

Hidróxido de sodio 0,5 M en 200 ml

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol NaOH} &\rightarrow 40 \text{ g/mol NaOH} \\
 0,5 \text{ mol} &\rightarrow x \\
 x &= 20 \text{ g/mol NaOH}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 20 \text{ g/mol NaOH} &\rightarrow 1L \\
 x &\rightarrow 0,2L \\
 x &= 4 \text{ g/mol NaOH}
 \end{aligned}$$

Se pesan 4g de NaOH para ser mezclados con la solución de peróxido de hidrogeno consiguiendo una mezcla homogénea, que se utilizara con la muestra previamente lavada con abundante agua destilada y filtrada, para seguidamente mantener en agitación la muestra por 14h a temperatura de 45°C, concluyendo el proceso de blanqueo.

A continuación, se finaliza con la hidrólisis ácida para ello se realiza el cálculo de 200 ml de ácido clorhídrico 2M en a partir del HCl N 12,1.

$$C1 * V1 = C2 * V2 \quad \text{ec. (5)}$$

$$\begin{aligned}
 (12.1 \text{ N}) * (x) &= (2\text{N})(0,2L) \\
 x &= (2) * (0,2)/12,1 = 0.033L \sim 33 \text{ ml HCl}
 \end{aligned}$$

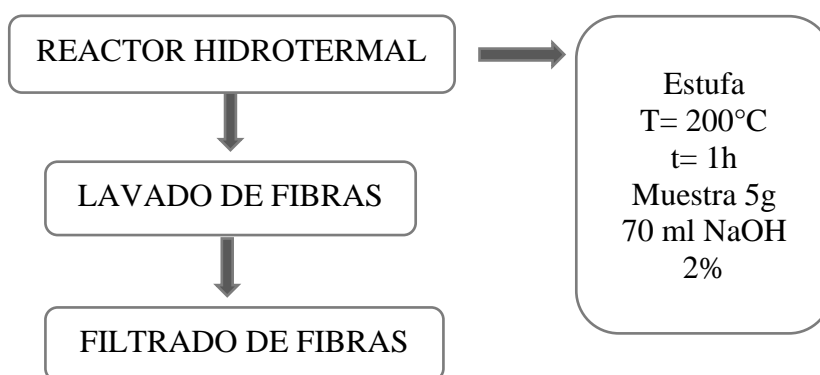
Como resultado se obtiene que se tomará 33 ml de la solución de HCl N 12,1 para aforar con agua destilada hasta 200ml. Esta solución se trasvasa en un matraz erlenmeyer con la muestra de raquis de banano previamente pasado por el blanqueamiento, además, de lavado y filtrado hasta pH neutro.

### 2.5.2.2 *Explosión de vapor y tratamiento químico*

A continuación, se muestra el diagrama (3) de los pasos del proceso de explosión de vapor, que se empleó para la obtención de las nano fibras de celulosa a partir de raquis de banano.

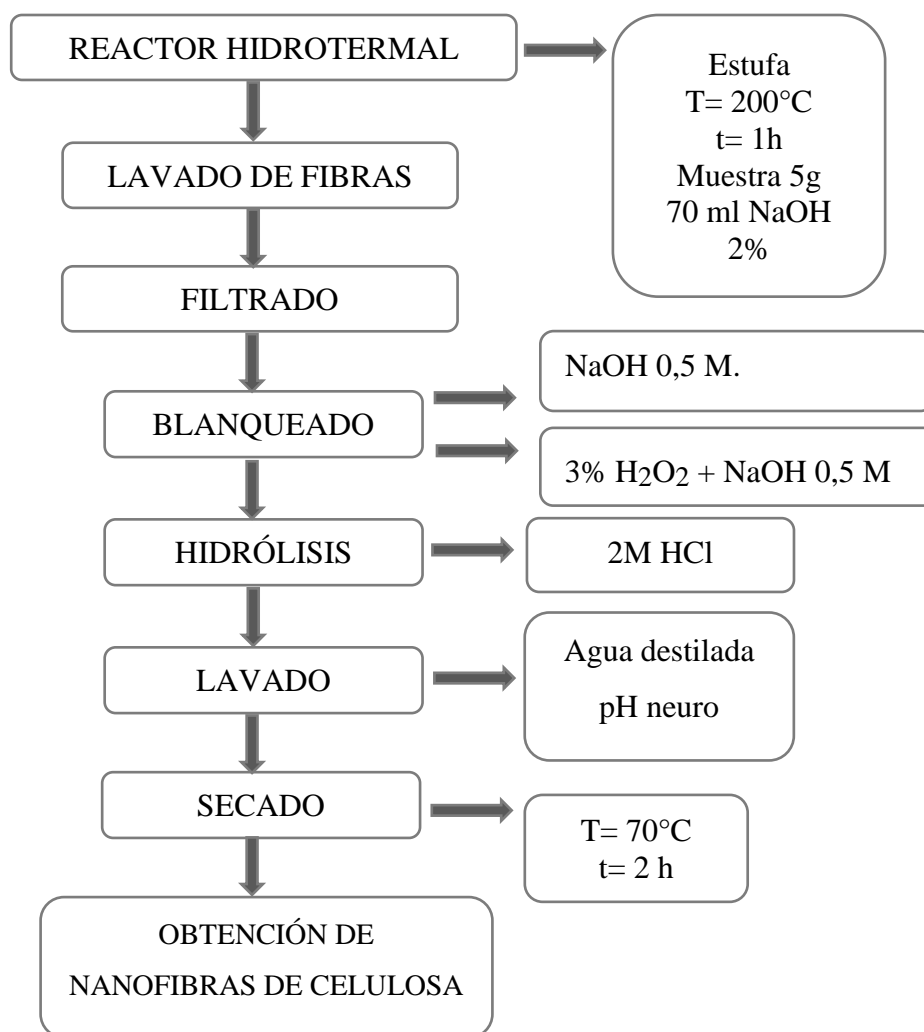
Así mismo se indica en el diagrama (4) la incorporación del tratamiento químico que se realiza para el proceso de obtención de las nano fibras, mostrado en un mismo diagrama.

*Diagrama 3 Flujo de proceso de Explosión de vapor*



**Fuente:** Autoría propia

**Diagrama 4** Procedimiento explosión de vapor y tratamiento químico para la obtención de nano fibra de celulosa a partir del raquis de banano



**Fuente:** Autoria propia

Para la explosión de vapor se siguió la metodología con ciertas modificaciones.<sup>41</sup> La obtención de nano fibra de celulosa se procede a pesar 5g de muestra y 70ml de solución de NaOH al 2%, seguidamente se coloca primero la muestra dentro del reactor hidrotermal y luego la solución, se lleva a la estufa a 200°C por 1 h. Se empleó la **ecuación (6)** para la cantidad necesaria de NaOH.

Ecuación Porcentaje Masa/ Volumen

$$\% P/V = g \text{ Solutos} / ml \text{ Solución} \times 100 \quad \text{ec. (6)}$$

Entonces para preparar NaOH al 2%

$$2\% = g \text{ Solutos} / 250 \text{ ml} \times 100$$

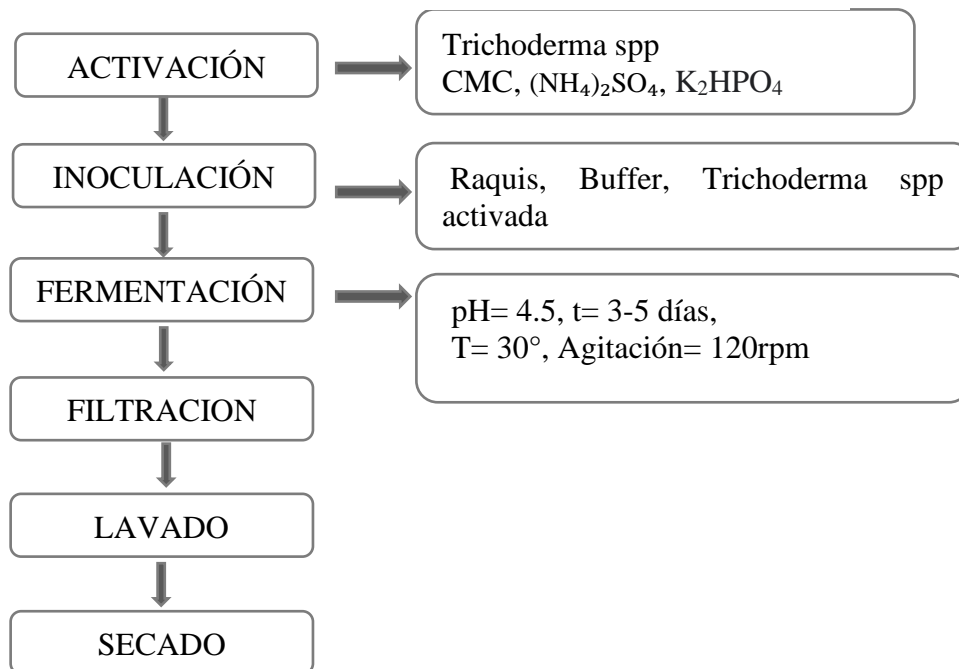
$$(250 \text{ ml})(2) / 100 = 5 \text{ g/ml NaOH}$$

Se obtiene como resultado 5 g NaOH el cual se debe de pesar para aforar a 250ml de solución. Se lava y filtra el material insoluble hasta pH neutro para realizar el tratamiento químico descrito anteriormente.

### 2.5.2.3 *Enriado biológico y tratamiento químico*

Para realizar este tratamiento, se comienza con la activación del hongo *Trichoderma spp*, para continuar con la incubación y posterior a su inoculación con la muestra de polvo de raquis de banana, se toma en cuenta parámetros para el crecimiento del hongo y por último se lava y filtra hasta pH neutro como se muestra en el diagrama de flujo (5).

**Diagrama 5** Flujo de proceso de Enriado Biológico



**Fuente:** Autoria propia



Para ello se procedió a calcular los gramos de trichoderma spp el cual contiene 5% de conidios.

$$\begin{aligned}
 1g/L \text{ Trichoderma} &\rightarrow 5\% \text{ conidios} \\
 x &\rightarrow 100\% \\
 x &= 20g \text{ de Tricoderma SPP}
 \end{aligned}$$

Se ocupará para el proceso de activación 20g de Trichoderma spp.

Para la activación del hongo se utilizó una solución de Carboximetilcelulosa (CMC) de grado alimenticio al 10%, para la activación se calculó al 3% del CMC en 250 ml de solución buffer como se demuestra a continuación en la **ecuación (6)**.

Ecuación Porcentaje Masa / Volumen

$$\begin{aligned}
 \% P/V &= g \text{ Solute/ml Solución} \times 100 && \text{(ec.6)} \\
 3\% &= g \text{ Solute}/250 \text{ ml} \times 100 \\
 (250\text{ml})(3)/100 &= 7,5 \text{ g/ CMC}
 \end{aligned}$$

Como resultado se obtuvo 7,5 g CMC que se enrazará con 250 ml solución buffer.

Los nutrientes que se necesitan como medio de cultivo para la activación de la trichoderma spp serán calculados según los parámetros establecidos nitrógeno (N) 10%, fósforo (P) 5%, y azufre (S) 3%. Estos requerimientos se calculan a partir de fuentes de sulfato de amonio  $(NH_4)_2SO_4$  y fosfato de diácido de potasio  $KH_2(PO_4)$  en unidades de  $g \cdot L^{-1}$ . A continuación, se describen los parámetros mencionados.

Cálculo de N  $\rightarrow (NH_4)_2SO_4$

$$(10 \text{ N}/100) * [132,14 \text{ g PM}(NH_4)_2SO_4 / 28 \text{ g N}] = 0,47g$$

Cálculo de S  $\rightarrow (NH_4)_2SO_4$

$$(3 \text{ S}/100) * [132,14 \text{ g PM}(NH_4)_2SO_4 / 32 \text{ g S}] = 0.12 \text{ g}$$

Cálculo de P  $\rightarrow KH_2(PO_4)$

$$(5 \text{ P}/100) * [136 \text{ g PM } KH_2(PO_4) / 31 \text{ g P}] = 0,22 \text{ g}$$

El crecimiento se realizará en sustratos líquidos para ello se elabora una solución buffer de ácido cítrico y citrato de sodio.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \rightarrow 192,12 \text{ g PM } C_6H_8O_7 \\ 0,5 \text{ mol} \quad \quad x \\ x = 96,06 \text{ g} \end{array}$$

Se calcula 0,5 M de ácido cítrico  $C_6H_8O_7$  en 100 ml de solución.

$$\begin{array}{l} 96,06 \text{ g} \rightarrow 1L \\ x \quad 0,1 L \\ x = 9,6g \end{array}$$

Se pesa 9,6 g de ácido cítrico y se afora en un balón volumétrico de 100 ml con agua destilada obteniendo la solución ácida en mención.

A continuación, se calcula 50mmol citrato de sodio  $Na_3C_6H_5O_7$  en 250 ml de sol.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \rightarrow 1000\text{mmol} \\ x \quad 50 \text{ mmol} \\ x = 0,05 \text{ mol} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol citrato} \rightarrow 258,06 \text{ g/mol} \\ 0,05 \text{ mol} \quad \quad \quad x \\ x = 12,903 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 12,903 \text{ g} \rightarrow 1L \\ x \quad 0,25L \\ x = 3,22g \end{array}$$

Para la preparación del buffer se pesó 3,22 g de citrato de sodio en 240ml de agua destilada la cual se enrazó en un balón volumétrico hasta 250 ml con la solución de ácido cítrico hasta alcanzar un pH de 4,5. Se trasvasó la disolución en un matraz erlenmeyer. Se procedió a agregar los nutrientes anteriormente calculados 0,47g  $(NH_4)_2SO_4$  que representa al nitrógeno, 0,12 g  $(NH_4)_2SO_4$  para el azufre y 0,22 g  $KH_2(PO_4)$  representando al fósforo; seguidamente se añade el CMC en la disolución cuando haya alcanzado la temperatura de 50°C con ayuda de una plancha de agitación y calentamiento, para posterior agregar 20g del hongo *Trichoderma* spp que se calculó a una temperatura de 30°C de la misma manera se dejará en activación a temperatura de 30°C por un periodo de 3-5 días a 120 rpm en la incubadora. Al pasar los 3 días se concluye con la incubación de la *Trichoderma* spp.

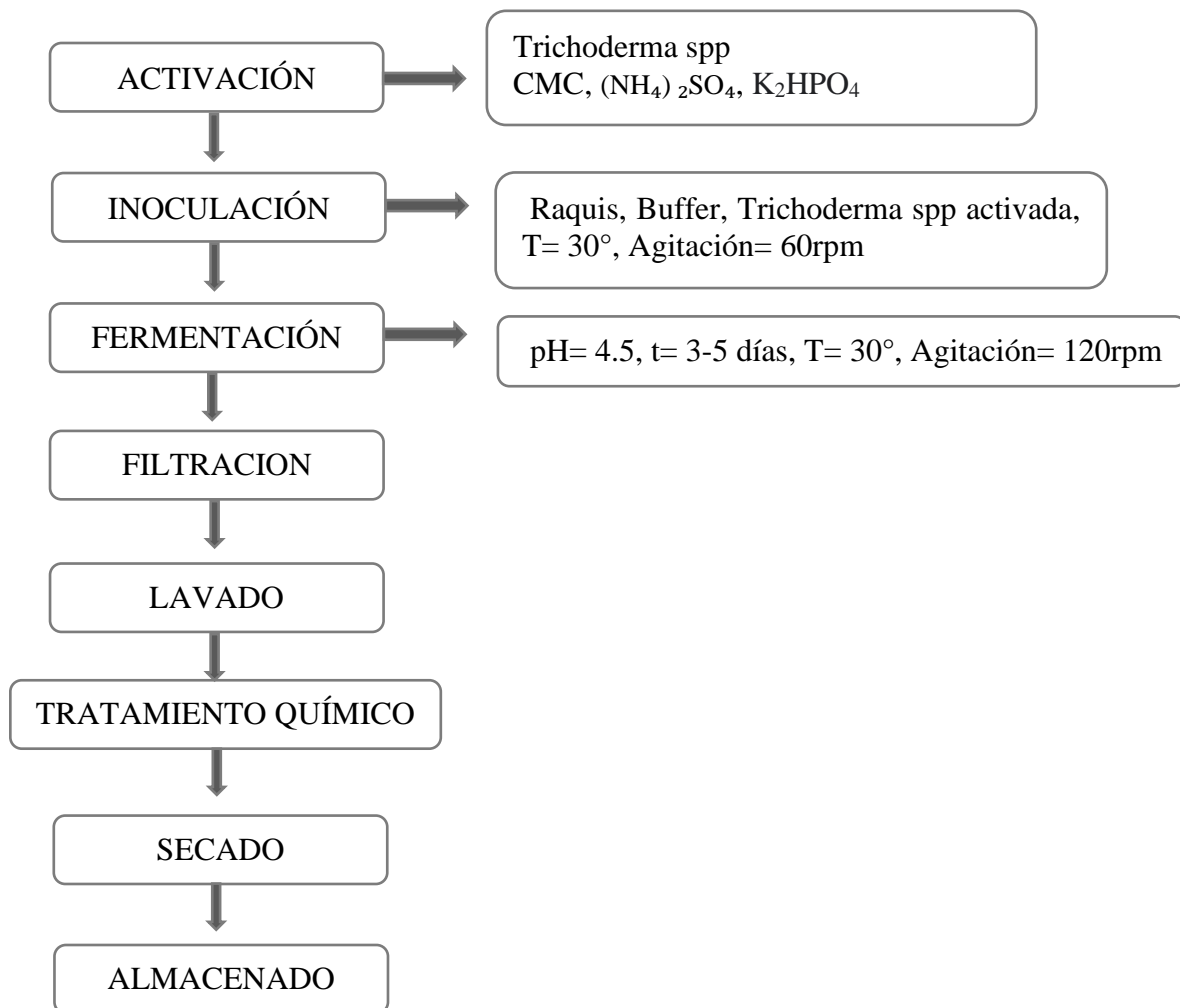
Para el enriado biológico se realizó con ciertas modificaciones<sup>60</sup>. Se prosigue con la inoculación, con 50g de polvo de raquis de banano. Para ello se prepara una solución de 750 ml de citrato de sodio añadiendo ácido cítrico anteriormente preparado hasta llegar a pH 4.5 que se mezclarán entre sí, es decir, la *Trichoderma* spp activada se trasvasará en la solución de buffer más polvo de raquis, obteniendo un volumen total de 1000ml de disolución. Se dispone a distribuir la disolución en tres matraces erlenmeyer. Se lleva a la incubadora para la fermentación con temperatura de 30°C por un tiempo estimado de 5 días a 120 rpm.

Al concluir este tiempo, se lava con abundante agua destilada y se filtra mediante el uso de papel filtro, se deja en la campana de extracción para que pierda humedad quedando como resultado remanente insoluble.

Continuamente el remanente insoluble se somete al proceso de tratamiento químico anteriormente descrito para la obtención de las nanofibras de celulosa.

Se muestra el diagrama de flujo 6 sobre el proceso de enriado biológico más tratamiento químico para obtener fibras de nanocelulosa a partir del raquis de banano.

**Diagrama 6** Proceso de enriado biológico y tratamiento químico para la obtención de nanofibras de celulosa a partir de raquis de banano

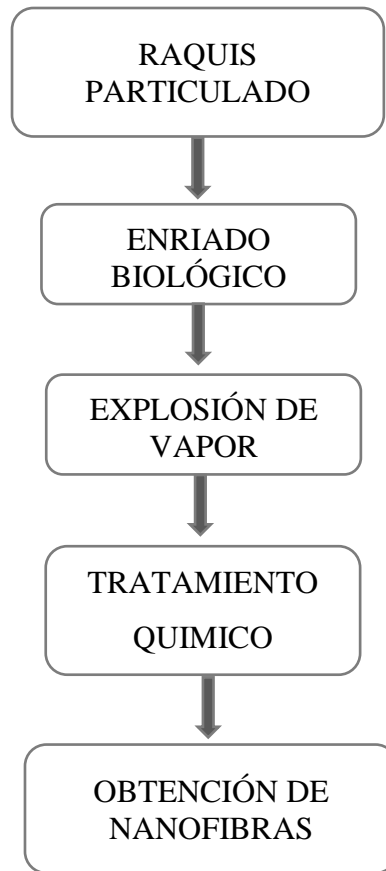


**Fuente:** Autoria propia

#### 2.5.2.4 Enriado biológico, explosión de vapor y tratamiento químico

Para ello se pesa 10 g de muestra de polvo de raquis de banano previamente pasado por el proceso de enriado biológico, posterior fue llevado al proceso de explosión de vapor anteriormente descrito, se lava y filtra para proceder al último paso de tratamiento químico descrito anteriormente, a continuación, se muestra el diagrama de flujo 7 el proceso de enriado biológico, explosión de vapor y tratamiento químico.

**Diagrama 7** Enriado biológico, explosión de vapor, tratamiento químico



**Fuente:** Autoria propia

## 2.6 Caracterización del material

### 2.6.1 Potencial de carga cero ( $pH_{Pzc}$ )

Este proceso se llevó a cabo por duplicado, en donde se tomaron 0,1 g de cada material (CNF1, CNF2, CNF3, CNF4) y se procedió a colocar en un tubo falcon de 50ml, en el mismo recipiente se colocaron 25 ml de la solución cloruro de sodio (NaCl) 0,01M, para pH 2,4,6,8,10, se dejó en agitación durante 24 horas a 120 rpm, posteriormente se lee el pH final y se tabulan los datos en Excel.

## **2.7 Estudio de adsorción**

### **2.7.1 Estudio de pH**

Para llevar a cabo el estudio de pH, inicialmente se preparó una solución madre de 1000 ppm pesando un 1 g de azul de metileno, luego se tomó una alícuota para obtener una solución a 25 ppm, esta solución se la llevo a diferentes valores de pH 4,6,8,10. La dosificación que se utilizó para este estudio fue de un 1 g/L y se realizó por duplicado, por lo que se pesó 0,025 g de nanofibra de celulosa (CNF3), se lo añadió al tubo falcon con 25 ml de solución de azul de metileno, a una concentración de 25 ppm. El proceso se llevó en agitación constante a 120 rpm por 3 horas, posteriormente se procede a centrifugar la muestra para separar el líquido del sólido, luego se dio paso a dar lectura en el espectrofotómetro ultravioleta-visible.

### **2.7.2 Isotermas de adsorción**

Para este estudio se utilizó solo una muestra de nanofibra de celulosa (CNF3), se llevó a cabo la elaboración de una solución madre de 1000 ppm de azul de metileno, luego se ajustó al pH óptimo de 8 obtenido en el análisis anterior. Las concentraciones con las que se trabajaron a partir de la solución madre fueron de 10, 25, 50, 100, 200 ppm, de azul de metileno; en agitación constante por 3 horas a 120rpm con dosis de 0,025g de nanofibra.

### **2.7.3 Cinética de adsorción**

Para realizar el estudio de cinética, se procedió preparar la solución de 500 ml de azul de metileno a concentración de 25 ppm ajustado a pH 8, posterior a eso se agregó 0.5g del material adsorbente CNF3 a agitación constante. Luego se tomó una alícuota de 10ml cada minuto de la disolución por media hora, luego cada 10 min por media hora y por último cada 15 minutos por 2 horas.

### **3 Microscopia electrónica de barrido**

Para realizar las micrografías de las nanofibras de celulosa se ha empleado un microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA3, para realizar observaciones de cada tipo de muestra de nanofibras de celulosa (CNF1, CNF2, CNF3, CNF4), obtenidas del raquis de banano por distintos tratamientos de obtención.

## CAPÍTULO III

### 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Diseño experimental

##### 4.1.1 Pruebas preliminares

Se empleó un estudio de remoción por triplicado de los materiales lignocelulósicos extraídos del raquis de banano, en el cual se utilizó una solución de azul de metileno (AM) de 25 ppm a un solo pH =8 por un lapso de tiempo de agitación de 2h, con una muestra de 0.025 g de cada material adsorbente.

Las nanofibras de celulosa extraídas a partir del raquis de banano con la aplicación de distintos métodos de extracción se detallan a continuación en la tabla 1.

*Tabla 1 Métodos de extracción de nanofibras de celulosa CNF*

IDENTIFICACIÓN	METODOS DE EXTRACCION
CNF1	Explosión de vapor, enriado biológico y tratamiento químico.
CNF2	Explosión de vapor y tratamiento químico
CNF3	Tratamiento Químico
CNF4	Enriado Biológico y tratamiento químico

**Fuente:** Autoría Propia

Con la compilación de los datos de las pruebas preliminares se procede a analizar los resultados obtenidos mediante un estudio de análisis de varianza, ANOVA. Para ello se describen las hipótesis nula y alternativa, en la tabla 2 se muestra los resultados.

$H_0$  : No hay diferencia en el porcentaje de remoción del azul de metileno entre los materiales adsorbentes.



$H_1$  : Hay diferencia en el porcentaje de remoción del azul de metileno entre los materiales adsorbentes.

**Tabla 2** Análisis de varianza – ANOVA

ANOVA					
Eficiencia de remoción (%)					
	Suma de cuadrados	Df	Cuadrados medios	F	Valor de Significancia
Entre Grupos	85.347	3	28.449	22.469	.000
Sin Grupos	10.129	8	1.266		
Total	95.476	11			

**Fuente:** Autoría propia

De acuerdo a la tabla 2, para los cuatro materiales se observa que existen diferencias significativas entre los materiales adsorbentes: CNF1, CNF2, CNF3 y CNF4; puesto que el valor de  $p$  está por debajo del nivel de significancia de 0.05, con lo cual, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa, obteniendo así que existe una diferencia en el porcentaje de remoción de azul de metileno aplicando los cuatro materiales adsorbentes anteriormente mencionados.

De la misma forma se presentan los resultados en la tabla 3 sobre la prueba de Tukey de comparación múltiple, es una prueba estadística que mediante comparaciones entre resultados de experimentos permite distinguir si existen diferencias significativas entre ambos. Se muestra los datos de CNF1, CNF2, CNF3 y CNF4 frente a cada material lignocelulósico, dando a conocer el valor de significancia que existe entre ellos (tabla 3).

*Tabla 3 Prueba de Tukey*

**COMPARACIÓN MULTIPLE**

(I) Materiales	(J) Materiales	Mean		Sig.	95% Confidence Interval Lower Bound
		Difference (I- J)	Std. Error		
CNF1	CNF2	-1.35329	.91874	.494	-4.2954
	CNF3	-5.52592*	.91874	.001	-8.4681
	CNF4	1.68293	.91874	.327	-1.2592
CNF2	CNF1	1.35329	.91874	.494	-1.5888
	CNF3	-4.17263*	.91874	.008	-7.1148
	CNF4	3.03622*	.91874	.043	.0941
CNF3	CNF1	5.52592*	.91874	.001	2.5838
	CNF2	4.17263*	.91874	.008	1.2305
	CNF4	7.20885*	.91874	.000	4.2667
CNF4	CNF1	-1.68293	.91874	.327	-4.6251
	CNF2	-3.03622*	.91874	.043	-5.9784
	CNF3	-7.20885*	.91874	.000	-10.1510

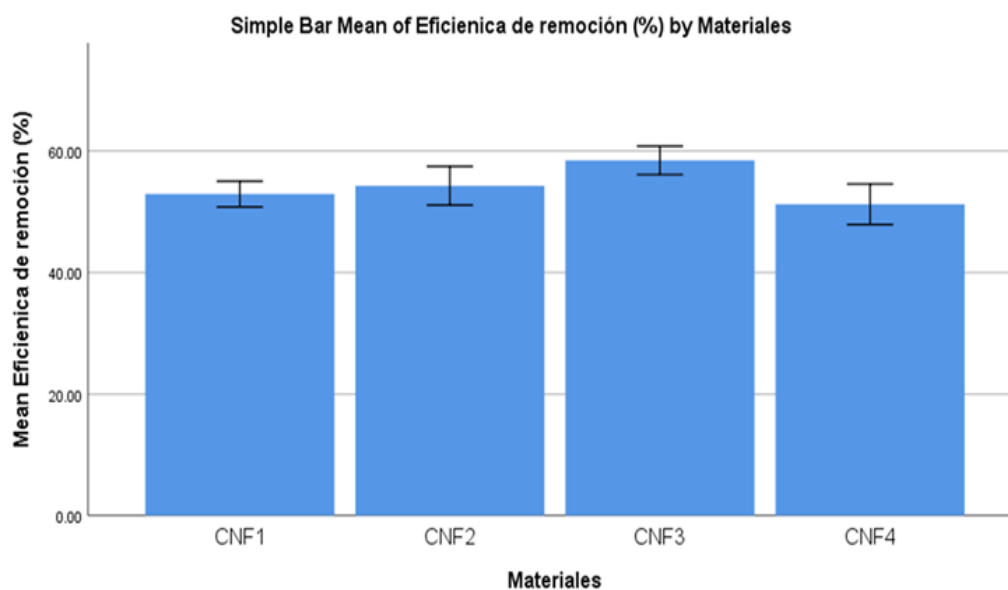
Variable dependiente: Eficiencia de remoción (%). Tukey HSD

**Fuente:** Autoría propia

Con respecto a los resultados de la tabla 3, se muestra que el material CNF1 presenta una significancia de  $0,001 < P < 0,05$  frente a CNF3 lo cual indica que existe una diferencia entre estos materiales frente al % de remoción. De la misma manera se encuentra el CNF2 mostrando valor de  $0,008 < P < 0,05$  con respecto a CNF3 revelando desigualdad entre estos dos materiales. Mientras que el material CNF3 muestra valores menores a 0,05 sobre los materiales CNF1, CNF2, CNF4 y; por último, el material el CNF4 con valor de significancia de  $0,000 < P < 0,05$  a CNF3.

En la figura 7 se presenta un gráfico de barras, en la que se indica el porcentaje de remoción de azul de metileno empleando los materiales adsorbentes.

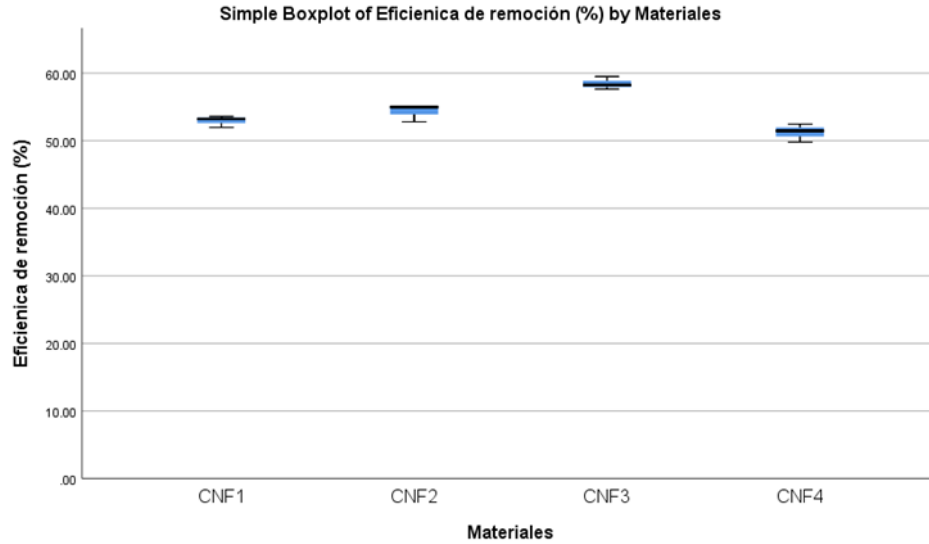
**Figura 7** Porcentajes de remoción de los materiales CNF



**Fuente:** Autoría propia

A través de la gráfica de barras se denota que el material de nanofibra de celulosa CNF3 tiene un mayor porcentaje de remoción de azul de metileno en comparación a los demás materiales CNF1, CNF2, CNF4 con un valor de 59%.

**Figura 8** Cajas y bigote



**Fuente:** Autoría propia

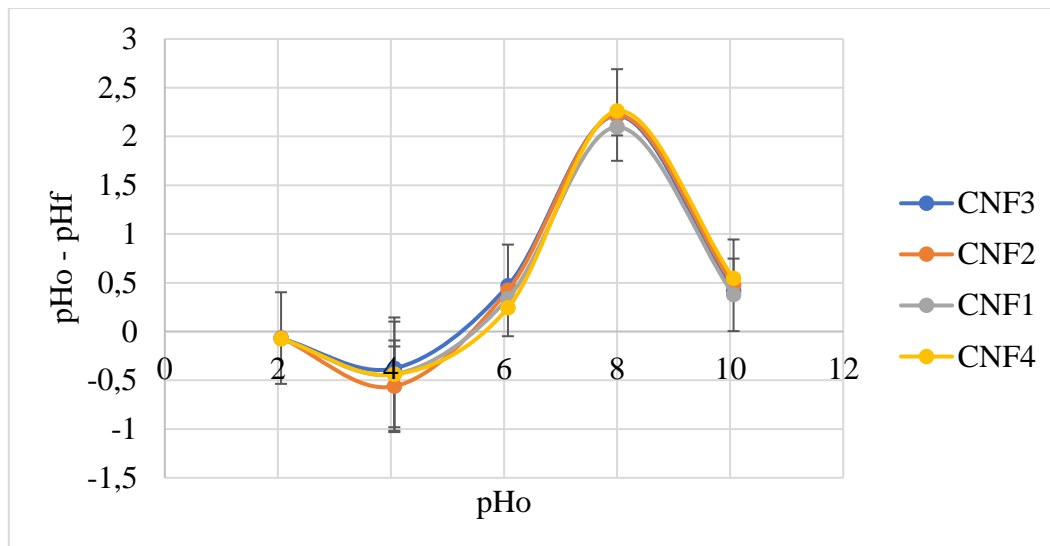
En la figura 8 se muestra la relación entre la prueba de Tukey con la gráfica de cajas y bigote, la cual denota que concatenan los datos consecuentemente siendo la nanofibra de celulosa (CNF3) la que presenta mayor porcentaje de remoción demostrando diferencias significativas entre los demás materiales.

## 4.2 Caracterización del material

### 4.2.1 Potencial de carga cero ( $pH_{PZC}$ )

En la figura 9 se reflejan los resultados de ( $pH_{PZC}$ ) sobre el comportamiento del pH para cada material lignocelulósico aislado del raquis de banano.

**Figura 9** Potencial de carga cero de los bioadsorbentes



**Fuente:** Autoría propia

**Condiciones:** Dosis: 1 g/L, Agitación: 120 rpm, Tiempo de contacto: 24 horas, Temperatura: ambiente (25°C).

En base a la figura 9 se puede observar el comportamiento de los materiales lignocelulósicos (raquis de banano) respecto al pH, el potencial de carga cero para el material CNF3 fue de 5.1, para el material CNF2 fue de 5.2, para el material CNF1 fue de 5.3 y para el material CNF4 fue de 5.5, estos valores indican que las superficies del bioadsorbente al trabajar en condiciones mayores a tales pH son más propensos a adsorber iones catiónicos, puesto que se encuentran iones con carga negativa, mientras que los pH menores a estos, son positivos por el aumento de H<sup>+</sup> lo cual causa la atracción de aniones.

En algunas investigaciones relacionadas a materiales adsorbentes elaborados de residuos lignocelulósicos tales como celulosa de tallo de banano, cascara de cacao entre otros, la carga de potencial cero varía entre pH 2 a 10<sup>46</sup>. De la misma manera, se encuentra la cascara de yuca la cual presenta el valor pH<sub>pzc</sub> = 6<sup>7</sup>.

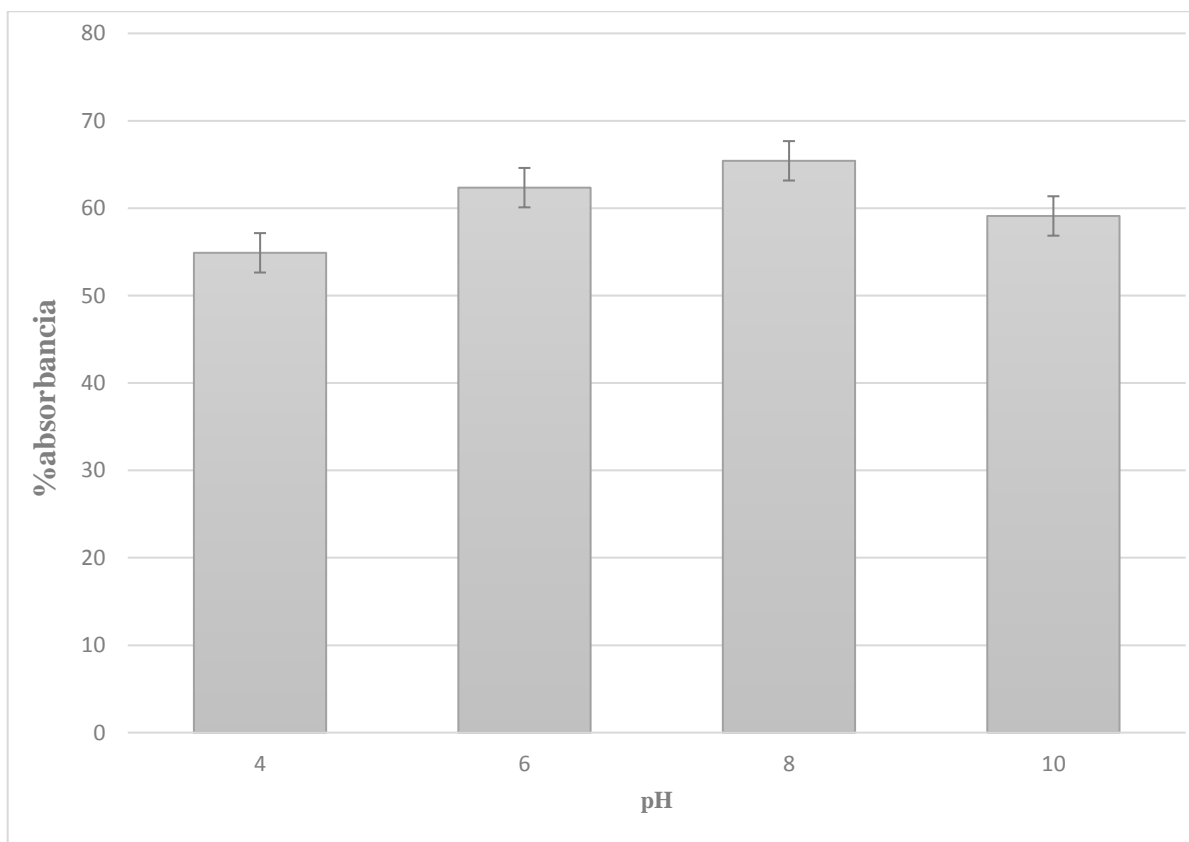
### 4.3 Estudio de adsorción

De las pruebas preliminares se obtuvo que el material CNF3, fue el que mayor porcentaje de remoción para el azul de metileno, por lo tanto, dicho material será usado en el estudio de adsorción.

#### 4.3.1 Estudio de pH

Se realizó este estudio con el colorante azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) a distintos valores de pH 4, 6, 8 y 10 para un solo material lignocelulósico de nanofibra de celulosa (CNF3), como se observa en la figura 10.

**Figura 10** Efecto del pH en la capacidad de adsorción de los bioadsorbentes



**Fuente:** Autoría propia

**Condiciones:** Dosis: 0,025g, Agitacion: 120 rpm, Tiempo de contacto: 3 horas, Temperatura: ambiente (25°C), Concentración inicial AM: 25 ppm.

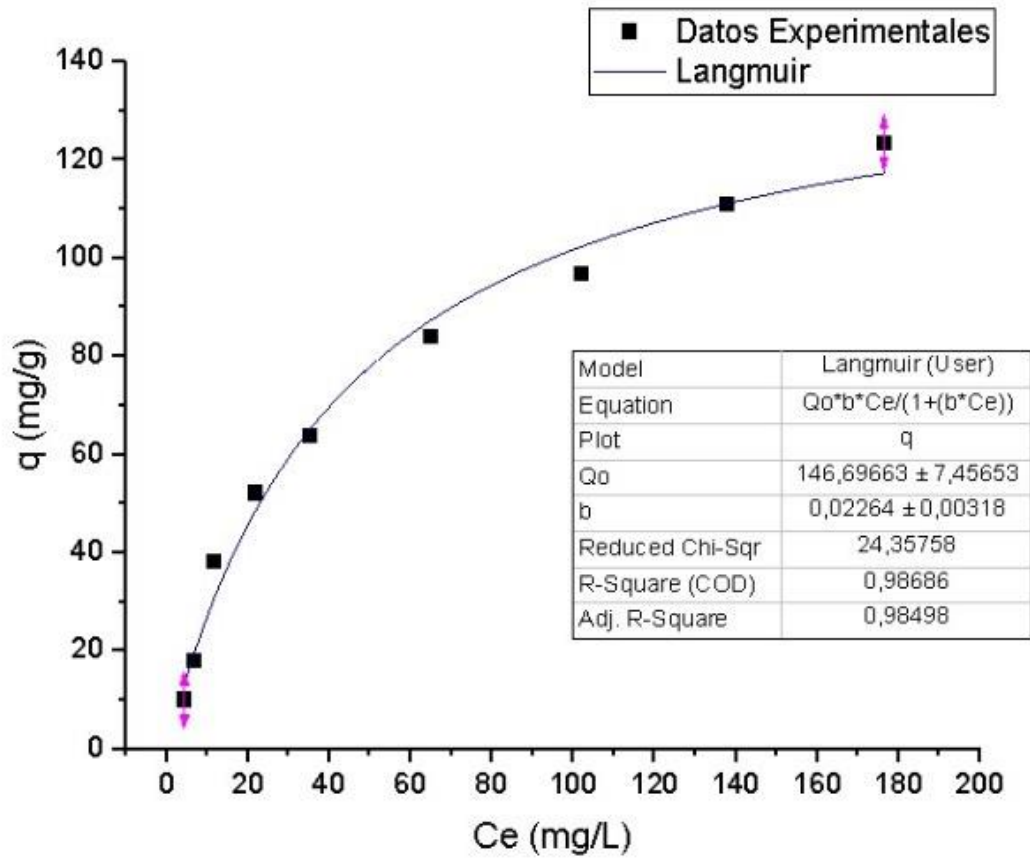
El material adsorbente CNF3 presentó un muy buen comportamiento en el porcentaje de adsorción de 65,42% a pH 8. En contraste con un estudio de residuos lignocelulósicos de semilla de guayaba, obtienen la mayor remoción de colorantes textiles AD71 y VB4 a un valor bajo de pH en distintas condiciones, lo cual se adapta a los rangos establecidos para la adsorción en la biomasa.

Pues la eficiencia de la bioadsorción del azul de metileno depende del valor de pH, ya que la variación de pH de la solución encamina a un cambio del grado de ionización de las moléculas adsorbidas, además, de las propiedades superficiales existentes en las paredes del adsorbente. Por consiguiente, cuando el pH es mayor, la capa superficial del adsorbente se carga negativamente lo que conduce a la adsorción del colorante catiónico<sup>61</sup>. En la capacidad de adsorción del material lignocelulósico CNF3 se generan cambios por el aumento de OH<sup>-</sup> ocasionando la atracción de las moléculas presentes en el AM.

#### ***4.3.2 Isotermas de adsorción***

En las figuras 11 y 12, se muestran los resultados obtenidos de las isotermas de Langmuir y Freundlich, respectivamente.

**Figura 11** Isoterma de Langmuir

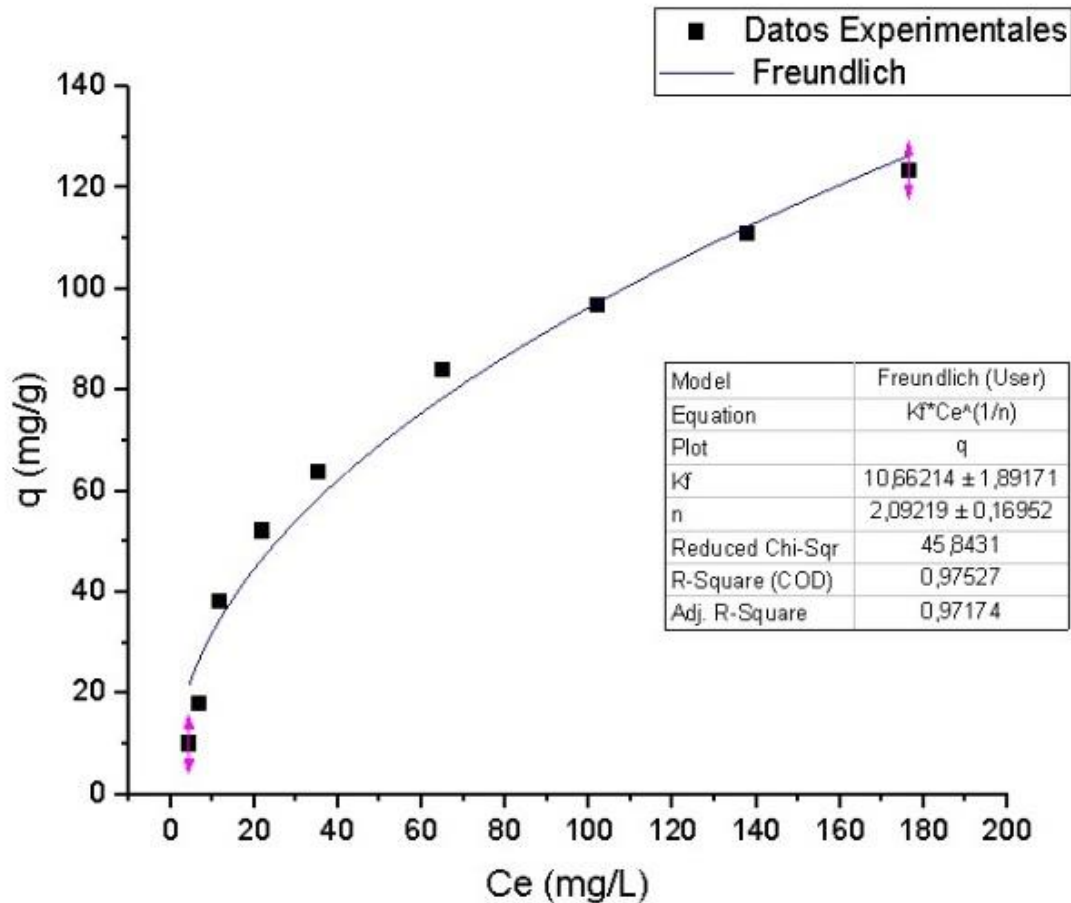


**Fuente:** Autoría propia

**Condiciones:** Dosis: 0,025g, Agitación:120 rpm, Tiempo de contacto: 3 horas, Temperatura: ambiente (25°C), Concentración 10,25,50,75,100,150,200,250,300 ppm, Volumen: 25 ml de azul de metileno.



**Figura 12** Isoterma de Freundlich



**Fuente:** Autoría propia

**Condiciones:** Dosis: 0,025g, Agitacion:120 rpm, Tiempo de contacto: 3 horas, Temperatura: ambiente (25°C), Concentración 10,25,50,75,100,150,200,250,300 ppm, Volumen: 25 ml de azul de metileno.

Según los resultados obtenidos de las isotermas, se puede indicar que existió un mejor ajuste de los valores experimentales con el modelo de la Isoterma de Langmuir, obteniendo un valor del coeficiente de correlación  $R^2 = 0.98686$  y una capacidad máxima de adsorción  $q_{max} = 146,69663$  mg/g; mientras que, para la Isoterma de Freundlich, el valor del coeficiente de correlación fue de  $R^2 = 0.97527$ .

**Tabla 4** Resultados de las isotermas de Langmuir y Freundlich

<b>Modelo</b>		
<b>LANGMUIR</b>		
<b>Qo (mg/g)</b>	<b>b</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
146,69	0,026	0,98
<b>FREUNDLICH</b>		
<b>Kf (mg<sup>1-1/n</sup>/g*L<sup>1/n</sup>)</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
10,66	2,092	0,97

**Fuente:** Autoría propia

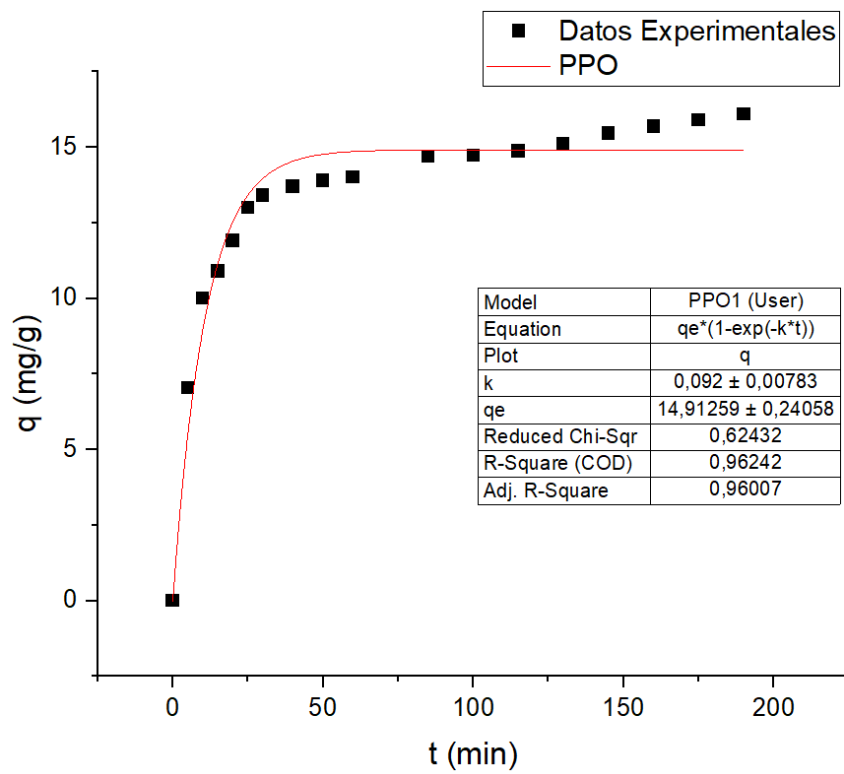
Los datos obtenidos en esta modelación indican que la isoterma de Langmuir es la que mejor se ajusta a los datos experimentales, pues permite evaluar la eficiencia de la adsorción del absorbente en la monocapa superficial para un número finito de sitios activos en la superficie del material.

En algunas investigaciones referentes al uso de residuos lignocelulósicos para la adsorción de azul de metileno con corteza de Eucalyptus se obtuvo una  $R^2 = 0,9882$  para el modelo de Langmuir<sup>62</sup>, y de la misma manera usando celulosa de bagazo de caña de azúcar se obtuvo una  $R^2 = 0,990$  para el mismo modelo matemático<sup>4</sup>, lo cual indica que la quimisorción participa en la adsorción del colorante catiónico sobre la biomasa.

#### **4.3.3 Estudio cinético**

Con el propósito de estudiar la velocidad de adsorción del azul de metileno, se procedió a modelar utilizando modelos cinéticos de pseudo primer (PPO) y segundo orden (PSO), en las figuras 14 y 15 se muestran los modelos cinéticos PPO y PSO, respectivamente.

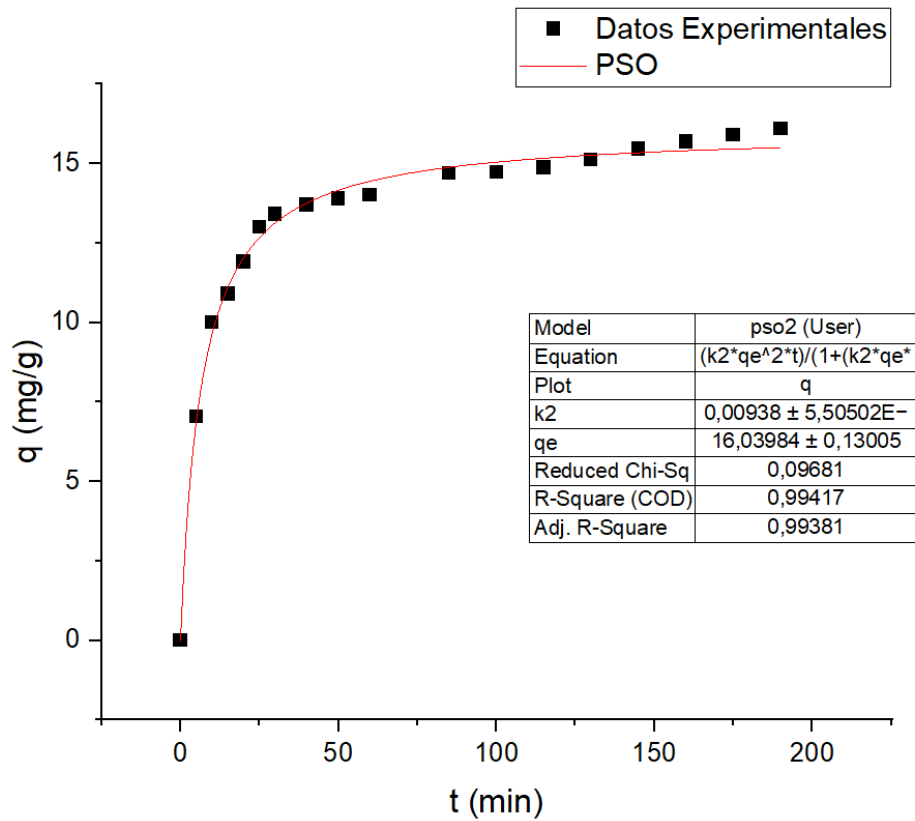
**Figura 13** Modelación cinética de pseudo primer orden



**Fuente:** Autoría propia

**Condiciones:** Dosis: 0,5g, Agitación:120 rpm, Tiempo de contacto: 3 horas, Temperatura: ambiente (25°C), Concentración 25 ppm, Volumen: 500 ml azul de metileno.

**Figura 14** Modelación cinética de pseudo segundo orden



**Fuente:** Autoría propia

**Condiciones:** Dosis: 0,5g, Agitación:120 rpm, Tiempo de contacto: 3 horas, Temperatura: ambiente (25°C), Concentración 25 ppm, Volumen: 500 ml azul de metileno.

Según los datos obtenidos para la adsorción del colorante azul de metileno, el modelo matemático que mejor se ajustó fue el pseudo segundo orden (PSO) que muestra un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,99417$  y capacidad de adsorción de equilibrio  $q_e = 16,03984$ , este equilibrio cinético se alcanzó después de los 50 minutos.

**Tabla 5** Parámetros de los modelos cinéticos para el azul de metileno

Modelo	$q_e$ mg/g	$k_2$	$R^2$
Pseudo primer orden	14,91259	0,092	0,96242
Pseudo segundo orden	16,03984	0,00938	0,99417

**Fuente:** Autoria propia

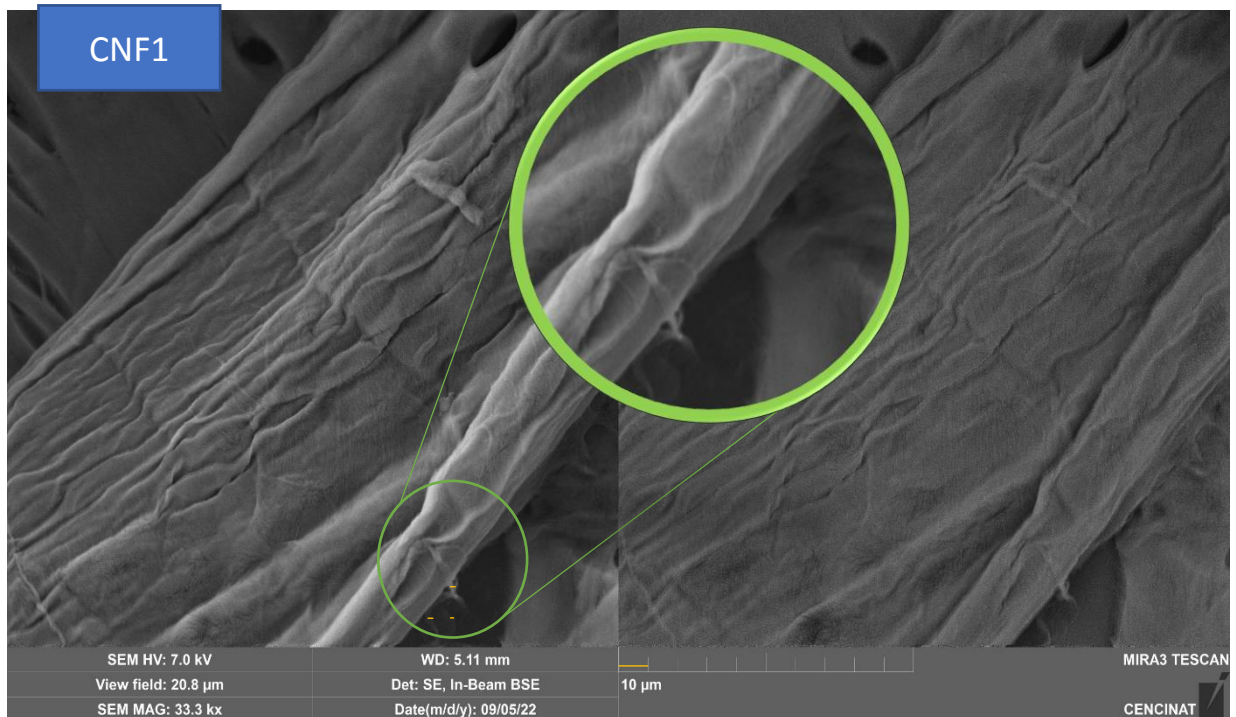
Los resultados obtenidos en este estudio de cinética coinciden con una investigación, en la que a los 20 minutos aumentó su capacidad de adsorción y a los 30 minutos alcanzó un estado de equilibrio obteniendo así un  $R^2=0,9996$  aplicando celulosa a partir de la caña de azúcar para el mismo colorante<sup>4</sup>; por otra parte, se alcanzó una máxima adsorción de azul de metileno a los 90 minutos, a un pH de 7 y un  $R^2 = 0,8361$ , utilizando tallo de banano<sup>63</sup>.

Esto se debe en su mayoría a la disposición de sitios activos para retener fácilmente el colorante catiónico azul de metileno, una vez que los sitios activos se saturan, la adsorción llega a un punto de equilibrio en donde esta sigue siendo la misma en el tiempo que resta del experimento, como también depende de la concentración inicial del colorante.

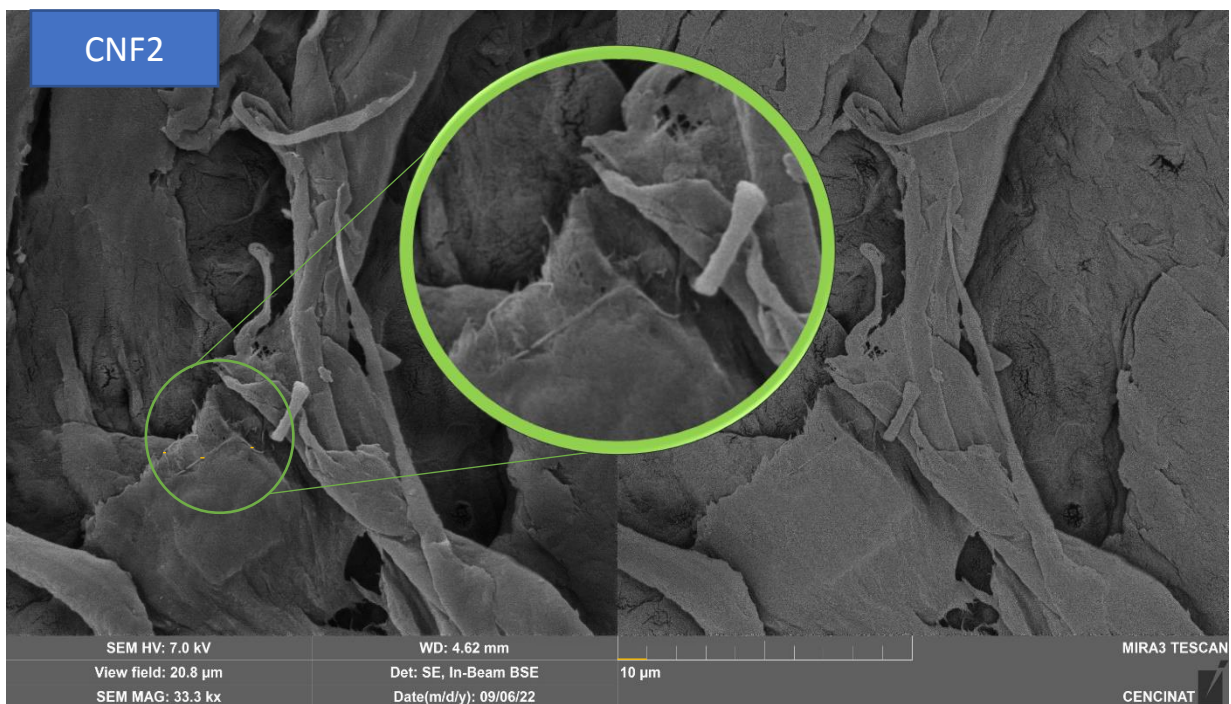
El modelo cinético de pseudo segundo orden destaca el papel de la quimisorción como el paso limitante de la velocidad causado por la participación de interacciones fisicoquímicas entre las dos fases<sup>64</sup>.

#### **4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Para las observaciones de las nanofibras se obtuvieron imágenes a varias escalas siendo la de 10  $\mu\text{m}$  la mejor, ya que en estas micrográficas se puede visualizar fibras de gran variabilidad en morfología y tamaño, en las cuales se puede apreciar que para la CNF1 figura 15, se muestran nanofibras con dimensiones de un promedio de 176 nm, para la CNF2 figura 16 con promedio de 115 nm, seguidamente la CNF3 figura 17 con un promedio de 98 nm y por ultimo para la CNF4 figura 18 se tiene un promedio de 272 nm de nanofibras de celulosa.

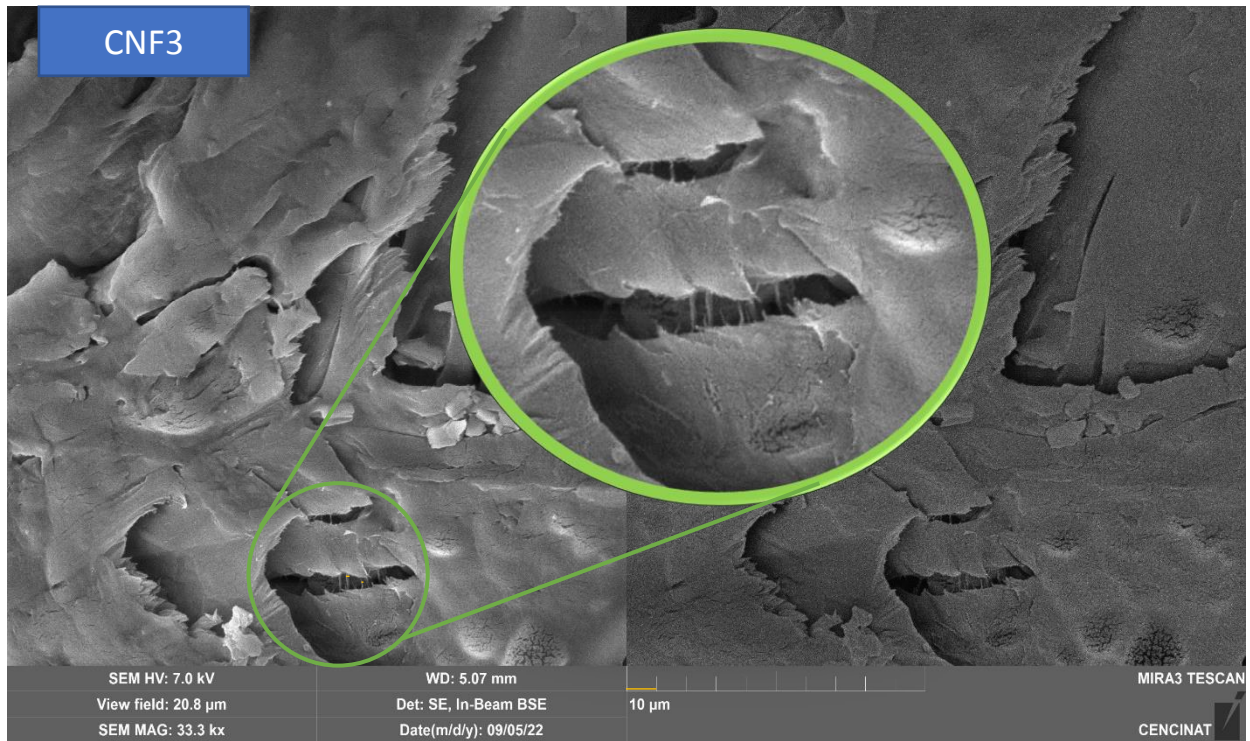


*Figura 15 Micrografía SEM de nanofibras de celulosa CNF1 de raquis de banano*

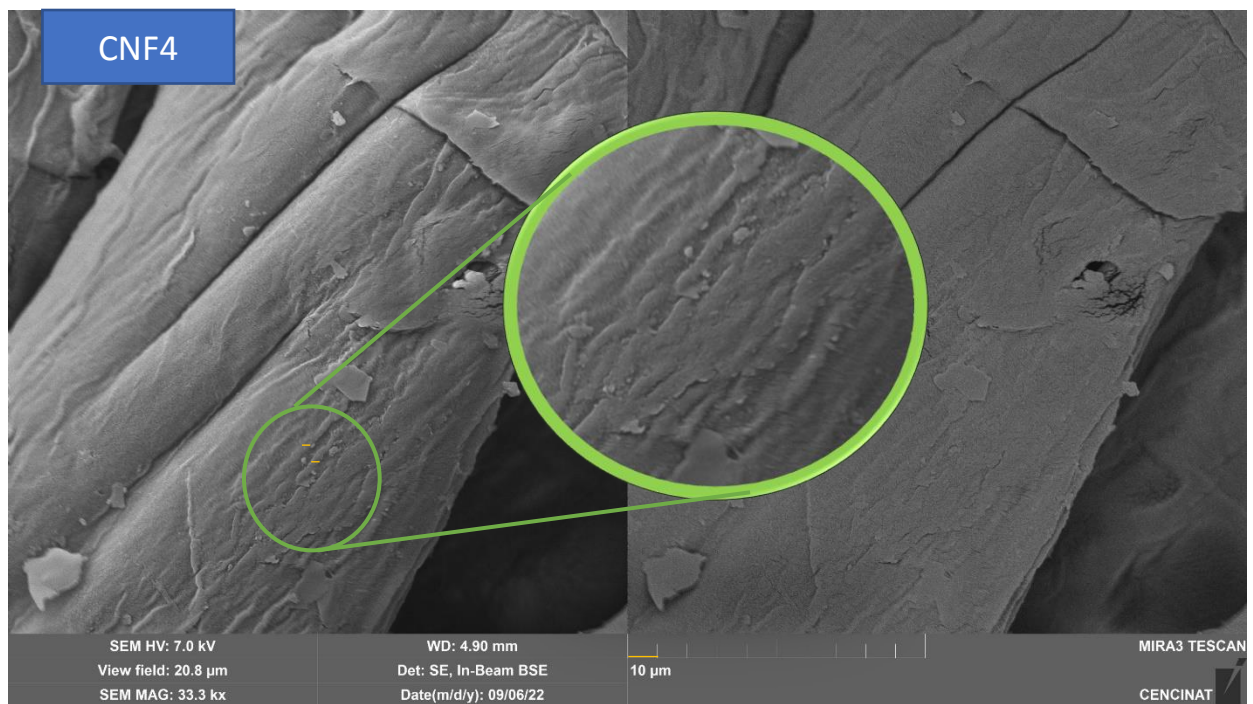


*Figura 16 Micrografía SEM de nanofibras de celulosa CNF2 de raquis de banano*





*Figura 17 Micrografía SEM de nanofibras de celulosa CNF3 de raquis de banano*



*Figura 18 Micrografía SEM de nanofibras de celulosa CNF4 de raquis de banano*

## CAPÍTULO IV

### 5 CONCLUSIONES

- Luego de aplicar distintos tratamientos al raquis de banano: CNF1, CNF2, CNF3 y CNF4 se pudo demostrar la obtención de nanofibras de celulosa, además que con la aplicación del tratamiento químico, el material CNF3 demostró una mayor capacidad de remoción del azul de metileno en las pruebas preliminares, mismo que se utilizó para posteriormente ejecutar los experimentos que conllevan el estudio de adsorción.
- Mediante la aplicación del análisis de varianza ANOVA se determinó que el material CNF3 presentó mayor porcentaje de remoción del 59,8% para el azul de metileno, puesto que los factores que influyen en el proceso de adsorción están relacionados entre el adsorbente ya que se considera el tamaño de poro, adsorbato y el medio en el cual se está desarrollando el proceso.
- En base a los estudios de pH, isothermas de equilibrio y cinética de adsorción realizados al material lignocelulósico CNF3 aplicado para la remoción del AM, en el análisis de pH el más óptimo fue 8, en las isothermas el modelo que mejor se ajustó fue el de Langmuir con una  $Q_0=146,69663$  mg/g y  $R^2=0.98686$ , y por último en el estudio de cinética el modelo que más se acercó a la curva es el pseudo segundo orden con  $R^2=0,96933$  y con  $q_e=15,76277$  lo que indica que los mecanismos químicos pueden influir en la adsorción del azul de metileno.



## CAPÍTULO V

### 6 RECOMENDACIONES

- Comparar el material lignocelulósico CNF3 con otro material adsorbente que contenga el mismo tratamiento químico para determinar la adsorción.
- Realizar estudios de desorción para determinar la regenerabilidad y vida útil del CNF3.
- Probar el material CNF3 para otros contaminantes en soluciones acuosas.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Peralta, W. ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO “ OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS AGRÍCOLAS ,” ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO, 2021.
- (2) Cevallos, A.; Herdoíza, V.; Yagual, M.; Zambrano, V.; Llive, P.; Carvajal, F. Utilización de La Fibra de Banano (*Musa Sapientum*) Proveniente de Los Pseudotallos Para La Elaboración de Papel y El Aprovechamiento de Residuos Agrícolas Use of Pseudostem Banana Fiber ( *Musa Sapientum* ) to Produce Paper and Utilize Agricultural Residues. *Dialnet* **2021**, *13*, 1–7. <https://doi.org/10.18272/aci.v13i1.1772>.
- (3) Meneses, M. M.; Agatón, L. Aprovechamiento Industrial de Residuos de Cosecha y Poscosecha Del Plátano En El Departamento de Caldas. **2010**, 128–139.
- (4) Salah- omer, A.; A.El-Naeem, G.; Abd- Elhamid, A. .; O.M Farahat, O.; El- Bardan, A. A. Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue Dyes Using a Cellulose-Based Adsorbent from Sugercane Bagasse : Characterization , Kinetic and Isotherm Studies. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *19*, 3241–3254. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.045>.
- (5) Carrillo, H.; Martinez, D.; Llive, W.; Yanez, E.; Gavilanez, T.; Dieguez, K. Estudio de La Adsorción de Azul de Metileno En Medio Acuoso Mediante El Uso de Cáscara de Yuca “*Manihot Esculenta*” Como Bioadsorbente. *UTCiencia* **2018**, *5* (3), 174–187.
- (6) Asim, N.; Amin, M. H.; Alghoul, M. A.; Sulaiman, S. N. A.; Razali, H.; Akhtaruzzaman, M.; Amin, N.; Sopian, K. Developing of Chemically Treated Waste Biomass Adsorbent for Dye Removal. *J. Nat. Fibers* **2021**, *18* (7), 968–977. <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1675214>.
- (7) Albis Arrieta, A.; Llanos Reales, H.; Galeano Gil, J.; García Moreno, D. Adsorción de Azul

- de Metileno Utilizando Cáscara de Yuca (*Manihot Esculenta*) Modificada Químicamente Con Ácido Oxálico. *Rev. ION* **2019**, *31* (2), 99–110. <https://doi.org/10.18273/revion.v31n2-2018007>.
- (8) Ahmad Khorairi, A. N. S.; Sofian-Seng, N. S.; Othaman, R.; Abdul Rahman, H.; Mohd Razali, N. S.; Lim, S. J.; Wan Mustapha, W. A. A Review on Agro-Industrial Waste as Cellulose and Nanocellulose Source and Their Potentials in Food Applications. *Food Rev. Int.* **2021**. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1926478>.
- (9) Santiago, B.; Moreira, M. T.; Feijoo, G.; González-García, S. Environmental Comparison of Banana Waste Valorisation Strategies under a Biorefinery Approach. *Waste Manag.* **2022**, *142*, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.02.005>.
- (10) Tres, M. V; Santos, M.; Zobot, G.; Mazutti, M. Biointerface Research in Applied Chemistry Potential Applications of Pecan Residual Biomasses : A Review. **2020**, *10* (3), 5524–5531. <https://doi.org/10.33263/BRIAC103.524531>.
- (11) Intatch, H.; Duangdao, A.-O. Nano Fibrillation and Characterization of Sugarcane Bagasse Agro-Waste Using Water-Based Steam Explosion and High-Pressure Homogenization. *J. Clean. Prod.* **2020**, *277*, 123471. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123471>.
- (12) Shaghaleh, H.; Xu, X.; Wang, S. Current Progress in Production of Biopolymeric Materials Based on Cellulose, Cellulose Nanofibers, and Cellulose Derivatives. *RSC Adv.* **2018**, 825–842. <https://doi.org/10.1039/C7RA11157F>.
- (13) Almendárez, A.; Flores, C.; Balcázar, V.; Aguirre, M.; Martínez, A.; Velasco, C. Nanocellulose Extraction of Pineapple Leaves for Chitosan-Starch Nanocomposites. *Taylor Fr.* **2020**, *00* (00), 1–14. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1848715>.
- (14) Waghmare, N. K.; Khan, S. Extraction and Characterization of Nano-Cellulose Fibrils from

- Indian Sugarcane Bagasse- an Agro Waste. *J. Nat. Fibers* **2021**, *00* (00), 1–9. <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1907831>.
- (15) Zumárraga Pech, J. A. Efecto de Los Pretratamientos Hidrótermicos En La Composición Química y La Sacarificación Del Bagazo de Agave Tequilana, 2012, Vol. 33.
- (16) Domine, M.; Chavéz, M. Lignina, Estructura y Aplicaciones: Métodos de Despolimerización Para La Obtención de Derivados Aromáticos de Interés Industrial. *Redalyc* **2013**.
- (17) Caicedo, W.; Viáfara, D.; Pérez, M.; Norberto, F.; Ferreira, A.; Rubio, G.; Yanza, R.; Caicedo, M.; Caicedo, L.; Valle, S. Características Químicas Del Ensilado de Raquis de Plátano ( Musa Paradisiaca ) y Banano Orito ( Musa Acuminata AA ) Tratado Con Suero de Leche y Urea. **2020**, *31* (4), 1–9.
- (18) Haro, A.; Borja, A.; Triviño, S. Análisis Sobre El Aprovechamiento de Los Residuos Del Plátano, Como Materia Prima Para La Producción de Materiales Plásticos Biodegradables. *Dialnet* **2017**, *3*, 506–525. <https://doi.org/10.23857/dom.cien.pocaip.2017.3.2.esp.506-525>.
- (19) Brindha, R.; Narayana, C. K.; Vijayalakshmi, V.; Nachane, R. P. Effect of Different Retting Processes on Yield and Quality of Banana Pseudostem Fiber. *J. Nat. Fibers* **2019**, *16* (1), 58–67. <https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1401505>.
- (20) Naeem, M. A.; Siddiqui, Q.; Mushtaq, M.; Farooq, A.; Pang, Z.; Wei, Q. Insitu Self-Assembly of Bacterial Cellulose on Banana Fibers Extracted from Peels. *J. Nat. Fibers* **2020**, *17* (9), 1317–1328. <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1563580>.
- (21) Mozombite, L. Caracterización Botánica y Evaluación Preliminar Del Rendimiento En Tres Ecotipos de Musa Paradisiaca L, Universidad Nacional de San Martín-Tarapoto, 2019.
- (22) Abril González, M. F. Optimización de La Reacción de Hidrólisis Ácida de Los Residuos de La Planta de Banano, Para Mayor Rendimiento a Glucosa, 2016.

- (23) Paladines, D.; Tinoco, B. Obtención de Celulosa a Partir de Raquis de Banano Aplicado a La Remoción de Plomo y Cadmio En Solución Acuosa. **2019**, 19–27.
- (24) Restrepo, A.; Zuluaga, R.; Castro, C.; Natalia, C.; Vélez, J.; Gañan, P. Nanocomposites Reinforcement with Cellulose Microfibrils Isolated from Cell Wall of Banana Rachis. *Dialnet* **2007**, No. 36, 689–694.
- (25) Salas, J. T.; Rafael, F. M. Ensayos Preliminares Para Producción de Celulosa Por Bacterias Aisladas de Caña de Azúcar. **2021**, 87 (2), 128–136. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v87i2.339>.
- (26) Dassanayake, R. S.; Dissanayake, N.; Fierro, J. S.; Abidi, N.; Quitevis, E. L.; Boggavarappu, K.; Vidura, D. Characterization of Cellulose Nanocrystals by Current Spectroscopic Techniques. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2021**, 0 (0), 1–26. <https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1951283>.
- (27) Deepa, B.; Abraham, E.; Mathew, B.; Bismarck, A.; Blaker, J. J.; Pothan, L. A.; Lopes, A.; Ferreira, S.; Kottaisamy, M. Structure , Morphology and Thermal Characteristics of Banana Nano Fibers Obtained by Steam Explosion. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102 (2), 1988–1997. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.030>.
- (28) Ávila, J. TESIS DOCTORAL OBTENCIÓN Y ESTERIFICACIÓN SOSTENIBLE DE, INSTITUTO DE TECNOLOGÍA EN POLÍMEROS Y NANOTECNOLOGÍA (ITPN-UBA-CONICET), 2019.
- (29) Alvarez, A.; Salgado, R.; García, E.; Domínguez, M.; Granandos, J.; Aguirre, A.; Roselis, C.; Morales, A.; Herrera, P.; Licea, A.; Mendoza, A. Aprovechamiento Integral de Los Materiales Lignocelulósicos. *Rev. Iberoam. Polim.* **2012**, 13 (4), 140–150.
- (30) Wahyuna, S.; Wirjosentono, B.; Meliana, Y. Influence of Crosslinking Agent on the Morphology , Chemical , Crystallinity and Thermal Properties of Cellulose Nanofiber Using

- Steam Explosion. *Case Stud. Therm. Eng.* **2020**, *22*, 100740.  
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100740>.
- (31) Carmo, M.; Oliveira, C. R.; Capparelli Mattoso, L. H.; Marconcini, J. M. Cellulose Nanocrystals as Additives in Nafion Membranes for Water Electrolysis Applications. **2022**, *23* (version 1), 1–41. <https://doi.org/10.1590/SciELOPreprints.4294>.
- (32) Ilyas, R. A.; Sapuan, S. M.; Ishak, M. R.; Zainudin, E. S. Sugar Palm Nanofibrillated Cellulose (Arenga Pinnata (Wurmb.) Merr): Effect of Cycles on Their Yield, Physic-Chemical, Morphological and Thermal Behavior. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *123*, 379–388.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.124>.
- (33) Ali, J. B.; Danladi, A.; Bukhari, M. M.; Nyakuma, B. B.; Marnza, P.; Mohamad, Z.; Musa, A.; Inuwa, I. Extraction and Characterization of Cellulose Nanofibres and Cellulose Nanocrystals from Sammaz-14 Maize Cobs. *Taylor Fr.* **2020**, *00* (00), 1–16.  
<https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1856279>.
- (34) Lee, C. H.; Khalina, A.; Lee, S. H.; Liu, M. A Comprehensive Review on Bast Fibre Retting Process for Optimal Performance in Fibre-Reinforced Polymer Composites. **2020**, *2020*, 27.  
<https://doi.org/10.1155/2020/6074063>.
- (35) Moreno, D.; Neusa, J. EVALUACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE UNA FIBRA TEXTIL A PARTIR DE PSEUDOTALLO DE PLÁTANO, 2021.
- (36) Rodríguez, M.; Campo, R.; Cardona, C.; Manjares, E.; Rossi, B. Trichoderma Spp . Biocontrolador de Marchitez Vascular (Fusarium Spp.) La Berenjena En El Caribe Colombiano \* Trichoderma Spp . Vascular Wilt Biocontroller ( Fusarium Spp .) of Eggplant in the Colombian Caribbean. *scielo* **2021**, *19* (2), 158–169.  
<https://doi.org/10.18684/bsaa.v19.n2.2021.1847>.

- (37) Schuster, A.; Schmoll, M. Biology and Biotechnology of Trichoderma. *Springer Link* **2010**, 787–799. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2632-1>.
- (38) Hernández, J.; Perez, E.; Piñeros, Y. Identificación y Evaluación de Actividad Celulolítica En Aislamientos Nativos de Trichoderma Spp Obtenidos de Biomasa de Palma de Aceite Identification and Screening of Lignocellulosic Activity in Native Isolates of Trichoderma Spp . . . , Obtained from Palm. *scielo* **2018**, XX (1). <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.bjote.v20n1.73693>.
- (39) Sarker, T. R.; Pattnaik, F.; Nanda, S.; Dalai, A. K.; Meda, V. Hydrothermal Pretreatment Technologies for Lignocellulosic Biomass : A Review of Steam Explosion and Subcritical Water Hydrolysis. *Chemosphere* **2021**, 284 (June), 131372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131372>.
- (40) Song, Y.; Li, X.; Han, G.; Zhang, Y.; Jiang, W. Comparison of Different Methods to Produce Pineapple Leaf Fibers with Steam Explosion Steam Explosion. *J. Nat. Fibers* **2019**, 0 (0), 1–9. <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1612301>.
- (41) Ribeiro, G. L.; Gandara, M.; Moreno, D. D. P.; Saron, C. Low-Density Polyethylene/Sugarcane Fiber Composites from Recycled Polymer and Treated Fiber by Steam Explosion. *J. Nat. Fibers* **2019**, 16 (1), 13–24. <https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1379044>.
- (42) Jacquet, N.; Quiévy, N.; Vanderghem, C.; Janas, S.; Blecker, C.; Wathélet, B.; Devaux, J.; Paquot, M. Influence of Steam Explosion on the Thermal Stability of Cellulose Fibres. *Sci. Direct* **2011**, 96, 1582–1588. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.021>.
- (43) Boonterm, M.; Sunyadeth, S.; Dedpakdee, S.; Athichalinthorn, P.; Patcharaphun, S.; Mungkung, R.; Ratchatee, T. Characterization and Comparison of Cellulose Fiber Extraction from Rice Straw by Chemical Treatment and Thermal Steam Explosion. *J. Clean. Prod.* **2015**,

- 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.084>.
- (44) Pinto, E.; Aggrey, W. N.; Boakye, P.; Amenuvor, G.; Sokama-Neuyam, Y. A.; Fokuo, M. K.; Karimaie, H.; Sarkodie, K.; Adenutsi, C. D.; Erzuah, S.; Rockson, M. A. D. Cellulose Processing from Biomass and Its Derivatization into Carboxymethylcellulose: A Review. *Sci. African* **2022**, *15*, e01078. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e01078>.
- (45) Galbe, M.; Zacchi, G. A Review of the Production of Ethanol from Softwood. *Springer Link* **2002**, 618–628. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1058-9>.
- (46) Alberto, F.; Villa, A.; Anaguano, A. H. Determinación Del Punto de Carga Cero y Punto Isoeléctrico de Dos Residuos Agrícolas y Su Aplicación En La Remoción de Colorantes Determination of the Point of Zero Charge And. *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.* **2013**, *4* (Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes Determination), 27–36.
- (47) Pineda- ayala, D. M.; Durán-herrera, J. E. Evaluación de Residuos de Raquis de Palma de Aceite Como Adsorbente Para La Remoción de Tintes Reactivos de Soluciones Acuosas Evaluation of Oil Palm Empty Fruit Bunch Wastes as Adsorbent for the Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solutions. *Ing. Investig. y Tecnol.* **2019**, *xx*, 1–9. <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2019.20n1.008>.
- (48) Barcelos da Costa, T.; Meuris Gurgel, C. da S.; Adeodato Vieira, M. G. Recovery of Rare-Earth Metals from Aqueous Solutions by Bio / Adsorption Using Non-Conventional Materials : A Review with Recent Studies and Promising Approaches in Column Applications \*. *J. Rare Earths* **2019**, No. xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.06.001>.
- (49) Zhou, C.; Wang, Y. Recent Progress in the Conversion of Biomass Wastes into Functional Materials for Value-Added Applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2020**, *21* (1), 787–804. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1848213>.



- (50) Ighalo, J. O.; Omoarukhe, F. O.; Ojukwu, V. E.; Iwuozor, K. O.; Igwegbe, C. A. Cost of Adsorbent Preparation and Usage in Wastewater Treatment : A Review. *Clean. Chem. Eng.* **2022**, 3 (June), 100042. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100042>.
- (51) Varghese, R. T.; Cherian, R. M.; Antony, T.; Tharayil, A.; Das, H.; Kargarzadeh, H.; Chirayil, C. J.; Thomas, S. A Review on the Best Bioadsorbent Membrane- Nanocellulose for Effective Removal of Pollutants from Aqueous Solutions. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* **2022**, 3 (April), 100209. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100209>.
- (52) Priyadarshana, R. W. I. B.; Kaliyadasa, P. E.; Ranawana, S. R. W. M. C. J. K.; Senarathna, K. G. C. Biowaste Management: Banana Fiber Utilization for Product Development. *J. Nat. Fibers* **2022**, 19 (4), 1461–1471. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1776665>.
- (53) Li, H.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; North, M.; Wu, X. Rapid and Efficient Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Hierarchically Porous, Activated Starbons®: Mechanism and Porosity Dependence. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 436 (April), 129174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129174>.
- (54) Lemus Sagrero, K. A. Remoción de Colorantes Textiles AD71 Y VB4 Presentes En Solución Acuosa Mediante Micropartículas de Semilla de Guayaba (Psidium Guajava L.) Magnetizadas, 2020.
- (55) Bejarano, M.; Estrella, A.; Ríos, A.; Rodríguez, M. Estudio de La Adsorción de Los Colorantes Drimaren Amarillo CL-2R y Basic Azul Marino 2 RN En Arcillas Activadas Study of the Adsorption of Drimaren Yellow CL-2R and Basic Navy Blue 2 RN Dyes on Activated Clays Introducción Metodología Colorantes Caracter. **2020**, 3 (2), 93–107. <https://doi.org/10.37135/ns.01.06.08>.
- (56) Candelario, R. D. L.; Barajas- Fernandez, J.; Pérez-Hernández, G.; Rivera-Hernández, Á.; Díaz -Flores, L. L. Adsorción de Cobre ( II ) y Cadmio ( II ) En Suspensiones Acuosas de

- CaCO<sub>3</sub> Biogénico Nanoestructurado. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **2018**, 58 (1), 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.05.003>.
- (57) Gras Llopis, M. Estimación Estadística, Modelado y Análisis de La Trasmisión y Coste de La Variabilidad En Procesos Multi-Etapa. Aplicación En La Fabricación de Baldosas Cerámicas, UNIVERSITAT JAUME, 2010.
- (58) Gutiérrez Pulido, H.; De la Vara Salazar, R. *Análisis y Diseño de Experimentos*, Segunda.; McGraw-Hill Interamericana: México, 2008.
- (59) Zuluaga, R.; Putaux, J. L.; Cruz, J.; Vélez, J.; Mondragon, I.; Gañán, P. Cellulose Microfibrils from Banana Rachis: Effect of Alkaline Treatments on Structural and Morphological Features. *Carbohydr. Polym.* **2009**, 76 (1), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.024>.
- (60) Gañán, P.; Zuluaga, R.; Velez, J. M.; Mondragon, I. Biological Natural Retting for Determining the Hierarchical Structuration of Banana Fibers. *Macromol. Biosci.* **2004**, 4 (10), 978–983. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400041>.
- (61) Lavado Meza, C.; Sun Kou, R.; Castro Arroyo, T. BIOSORCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE METILENO USANDO LOS CLADODIOS DE LA TUNA (*Opuntia Ficus Indica*). *Rev. la Soc. Química del Perú* **2020**, 86 (3), 231–245. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v86i3.297>.
- (62) Afroze, S.; Sen, T. K.; Ang, M.; Nishioka, H. Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Novel Biomass Eucalyptus Sheathiana Bark: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics and Mechanism. *Desalin. Water Treat.* **2016**, 57 (13), 5858–5878. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1004115>.
- (63) Misran, E.; Bani, O.; Situmeang, E. M.; Purba, A. S. Banana Stem Based Activated Carbon as a Low-Cost Adsorbent for Methylene Blue Removal: Isotherm, Kinetics, and Reusability. *Alexandria Eng. J.* **2022**, 61 (3), 1946–1955. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.07.022>.

- (64) Pandey, D.; Daverey, A.; Dutta, K.; Kumar, V. Environmental Technology & Innovation Valorization of Waste Pine Needle Biomass into Biosorbents for the Removal of Methylene Blue Dye from Water : Kinetics , Equilibrium and Thermodynamics Study. *Environ. Technol. Innov.* **2022**, 25, 102200. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102200>.

## ANEXOS



*Figura 19 Raquis de banano*



*Figura 20 Troceado del raquis*



*Figura 21 Raquis en la estufa*



*Figura 22 Tamizado del polvo de raquis*



*Figura 23 Polvo particulado del raquis*



*Figura 24 Fermentación del trichoderma con muestra de raquis*





*Figura 25 Preparación de solución*



*Figura 26 Proceso de explosion de vapor*



*Figura 27 Nanofibras de celulosa obtenidas*