



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DE ADSORBENTES SINTETIZADOS CON PULPA
KRAFT, NATURAL Y MODIFICADO A PARTIR DE *Moringa*
oleífera LAM.: EN ADSORCIÓN DE Cd (II) EN SOLUCIÓN
ACUOSA.**

TESIS presentada por:

I.Q. ADRIANA VILLA RODRÍGUEZ

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Director de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-Directora de Tesis: Dra. Adriana Vázquez Guerrero

Morelia, Mich.

Febrero 2023



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereth Medina Ortiz
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "EVALUACIÓN DE ADSORBENTES SINTETIZADOS CON PULPA KRAFT, NATURAL Y MODIFICADO A PARTIR DE *MORINGA OLEÍFERA* LAM.: EN ADSORCIÓN DE Cd (II) EN SOLUCIÓN ACUOSA.", después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna Adriana Villa Rodríguez con matrícula 2132548F concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Director: Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201

Codirector: Dra. Adriana Vázquez Guerrero EXT21144

Vocales:

Dr. Fabricio Nápoles Rivera 12002518

Dr. Raúl Cortes Martínez 05004381

Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga 07001002

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 27 de enero de 2023.

Dr. Luis Fernando Lira Barragán
Coordinador de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

LFLB/mcpa.



DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad San Nicolás de Hidalgo

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

RESUMEN

Evaluación de Adsorbente PMC y SN-PMC; Adsorción de Cd (II) en Solución Acuosa.

Adriana Villa Rodríguez, febrero 2023

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

Codirectora: Dra. Adriana Vázquez Guerrero

Entidad: Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

En el presente proyecto se realizó la evaluación de materiales adsorbentes a partir de celulosa pulpa Kraft de *Moringa oleífera* Lam. (PC), utilizando microfibras sin modificar (PMC) y modificadas con partículas de óxido de hierro (SN-PMC) en el proceso de adsorción de Cadmio (II) en solución acuosa, la capacidad de adsorción de los materiales en la remoción de cadmio se analizó con modelaciones cinéticas resultando en PMC el modelo Elovich y en SN-PMC el modelo Pseudo primer orden. Las isothermas de adsorción en PMC y SN-PMC se ajustaron a la ecuación de equilibrio de Langmuir y Freundlich, respectivamente.

Ambos materiales demostraron gran eficiencia de remoción de cadmio en condiciones de 25°C y pH 5 de la solución acuosa. El material PMC aportó resultados de remoción del 99.5 % y 88.1 % mientras que el material SN-PMC tuvo remoción de 99.9 % y 89.2 % en una solución de cadmio con concentración de 5 ppm y 550 ppm, respectivamente.

Palabras clave: celulosa, óxido de hierro, adsorbentes, isoterma, cinética, remoción.

ABSTRACT

Evaluation of Adsorbent PMC and SN-PMC; Adsorption of Cd (II) in Aqueous Solution.

Adriana Villa Rodríguez, February 2023

Directed by: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-directed by: Dra. Adriana Vázquez Guerrero

Entity: Postgraduate of the Faculty of Chemical Engineering

In the present project, the evaluation of adsorbent materials from Kraft pulp cellulose from *Moringa oleifera* Lam. was carried out. (PC), using unmodified microfibers (PMC) and modified with iron oxide particles (SN-PMC) in the process of adsorption of Cadmium (II) in aqueous solution, the adsorption capacity of the materials in the removal of cadmium It was analyzed with kinetic modeling resulting in PMC the Elovich model and in SN-PMC the Pseudo first order model. The adsorption isotherms on PMC and SN-PMC were fitted to the equilibrium equation of Langmuir and Freundlich, respectively.

Both materials demonstrated high cadmium removal efficiency under conditions of 25°C and pH 5 from the aqueous solution. The PMC material provided removal results of 99.5% and 88.1% while the SN-PMC material had 99.9% and 89.2% removal in a cadmium solution with a concentration of 5 ppm and 550 ppm, respectively.

Keywords: cellulose, iron oxide, adsorbents, isotherm, kinetics, removal.

Dedicatoria

A mis padres Constantino Villa Cuevas y María Felipa Rodríguez Santoyo, por su apoyo el cual me han otorgado en cada una de mis decisiones. No existen palabras para agradecer todo el sacrificio y entrega que han hecho por mí.

A mis hermanos César Brayan y Angélica Lizbeth, por sus consejos para orientarme, estoy inmensamente agradecida por el tiempo compartido en cada momento.

A toda mi familia por darme alegrías en los buenos y malos días.

Sin duda alguna, sin ustedes yo no estaría aquí, de la manera en la que ahora estoy.

Agradezco a mis amigos por siempre darme palabras de aliento, por apoyarme en las decisiones que he tomado, por saber ser una buena guía, por hacerme crecer como persona y por valorar el tiempo compartido en cada instante.

A mis profesores por todo lo que me han enseñado, por su paciencia y por confiar en mí.

El esfuerzo hoy es un reflejo, gracias a todos por darme siempre la motivación de ser alguien mejor y tener grandes aspiraciones.

ÍNDICE

RESUMEN	3
Índice de Figuras	9
Índice de Tablas	11
Nomenclatura	12
Agradecimientos	12
Glosario	14
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	15
1.1 Antecedentes	15
1.2 Justificación	20
1.3 Planteamiento del Problema	21
1.4. Hipótesis	22
1.5 Objetivos	22
1.5.1 Objetivo General.	22
1.5.2 Objetivos Específicos	22
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	23
2.1 Contaminación del agua por metales pesados.	23
2.2 Cadmio	24
2.3 Efectos del Cadmio en el ser humano.	25
2.4 Especificaciones normativas de Límites permisibles de Cadmio en agua.	26
2.5 Biomasa.	27
2.5.1 Celulosa.....	29
2.5.2 Microfibras de celulosa	30
2.5.3 Lignina	31
2.5.4 Hemicelulosa.....	32
2.6 Moringa Oleífera.	33
2.7 Síntesis de nanopartículas	34
2.7.1 Química Verde	34
2.7.2 Nanopartículas metálicas.....	34
2.7.3 Óxido de hierro.....	35
2.8 Adsorción	36

2.8.1 Materiales adsorbentes	37
2.9 Cinética de Adsorción	39
2.9.1 Modelo de pseudo primer orden.....	39
2.9.2 Modelo de pseudo segundo orden.....	40
2.9.3 Modelo de Elovich	40
2.10 Variables que afectan los procesos de adsorción	41
2.10.1 pH.....	41
2.10.2 Temperatura	42
2.10.3 Dosis de adsorbente.....	42
2.10.4 Concentración.....	42
2.11 Equilibrio de Adsorción.....	42
2.11.1 Isotermas de adsorción	43
2.12 Modelación de Isotermas.....	44
2.12.1 Isoterma de Langmuir	44
2.12.2 Isoterma de Freundlich.....	44
2.12.3 Isoterma de Sips (Freundlich- Langmuir)	45
2.12.4 Isoterma de Redlich-Peterson.....	46
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	47
3.1 Obtención de material adsorbente (microfibras de pulpa celulósica).....	47
3.2 Obtención del bioagente reductor.....	48
3.3 Obtención de material adsorbente modificado (Síntesis de Nanopartículas de Fe soportadas en las microfibras).....	48
3.4 Caracterización de materiales.....	48
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	48
3.4.2. Espectroscopia de infrarrojo.....	49
3.4.3. Potencial Z.	49
3.4.4. Difracción de rayos X.	49
3.4.5. Análisis y métodos de determinación de Cd (II).....	50
3.5. Experimentos de Adsorción.....	50
3.5.1. Cinética de Adsorción	50
3.5.2. Isotermas de Adsorción.....	51
3.6 Estudios Termodinámicos	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....	53

4.1 Microfibras de celulosa	53
4.2 Obtención de bioagente reductor	53
4.3 Síntesis de nanopartículas de Hierro.....	54
4.4 Análisis de caracterización de materiales PMC y SN-PMC.....	56
4.4.1 Determinación de FTIR.....	56
4.4.2 Determinación de la Difracción de Rayos X.	59
4.4.3 Determinación de Microscopía Electrónica de Barrido.....	61
4.4.4 Determinación de Potencial Z.	65
4.5 Proceso de Adsorción tipo batch.....	67
4.5.1 Cinética.....	67
4.5.2 Modelos cinéticos.....	69
4.5.3 Efecto de Dosis del adsorbente en el proceso de adsorción tipo batch.	73
4.5.4 Efecto de pH en un sistema de adsorción.	74
4.5.5 Isotermas de equilibrio de adsorción.....	75
4.5.6 Modelos de isotermas	77
4.5.7 Parámetros Termodinámicos	83
4.6 Remoción de cadmio mediante los adsorbentes PMC y SN-PMC.....	85
4.6.1 Mecanismos de remoción en el proceso de adsorción de Cd II.....	87
CONCLUSIONES.....	90
BIBLIOGRAFÍA.....	91

Índice de Figuras

Figura 2.1: Compuestos estructurales de la biomasa.....	28
Figura 2.2: Estructura de la celulosa.	29
Figura 2.3: Estructura fibrilar de la celulosa.	31
Figura 2.4: Principales alcoholes fenilpropílicos presentes en la lignina.....	32
Figura 2.5: Sistema de adsorción de iones metálicos (Hubbe, 2019).....	36
Figura 2.6: Diagrama de distribución de especies de cadmio en función del pH (Perez Díaz, 2021).....	41
Figura 2.7: Tipos de isothermas.	43
Figura 3.1: Metodología.	47
Figura 4.1: Microfibras de celulosa.....	53
Figura 4.2: Extracto de hojas de <i>Moringa oleífera</i> Lam.	54
Figura 4.3: Síntesis de nanopartículas de Fe modificada con PMC.	55
Figura 4.4: Filtrado de SN-PMC.	55
Figura 4.5: SN-PMC seco y en polvo.....	55
Figura 4.6: Análisis FTIR en material PMC (material sin modificar).	56
Figura 4.7: Análisis FTIR en material SN-PMC (material híbrido).	57
Figura 4.8: Espectros combinados de PMC y SN-PMC.....	58
Figura 4.9: Difractograma DRX de PMC.....	59
Figura 4.10: Difractograma DRX de SN-PMC.	60
Figura 4.11: Micrografías de análisis MEB de material PMC.	62
Figura 4.13: Micrografías de análisis MEB de material SN-PMC.....	64
Figura 4.14: Análisis EDS en material SN-PMC.	65
Figura 4.15: Potencial Z de materiales adsorbentes PMC y SN-PMC.....	66
Figura 4.16: Cinética de adsorción de cadmio mediante PMC y SN-PMC.	68

Figura 4.17: Capacidad de adsorción de PMC y SN-PMC para la remoción de Cd (II).....	68
Figura 4.18: Modelos cinéticos evaluando el adsorbente PMC.	69
Figura 4.19: Modelos cinéticos evaluando el adsorbente SN-PMC.	70
Figura 4.20: Efecto de la Dosis de los adsorbentes PMC y SN-PMC en la remoción de cadmio.	73
Figura 4.21: Efecto del pH de la solución acuosa en el proceso de adsorción para la remoción de cadmio.	74
Figura 4.22: Isoterma a 25 °C y pH 3, 4 y 5 en material PMC y SN-PMC.	75
Figura 4.23: Isoterma a 30 °C y a pH 3, 4 y 5 en material PMC y SN-PMC.....	76
Figura 4.24: Isoterma a 40°C y pH 3, 4 y 5 en material PMC y SN-PMC.	76
Figura 4.25: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 25°C en material PMC.....	79
Figura 4.26: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 30°C en material PMC.....	79
Figura 4.27: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 40°C en material PMC.....	80
Figura 4.28: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 25°C en material SN-PMC.	80
Figura 4.29: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 30°C en material SN-PMC.	81
Figura 4.30: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 40°C en material SN-PMC.	81
Figura 4.31: Estimación de parámetros termodinámicos mediante la ecuación de Vant' Hoff en material PMC.....	83
Figura 4.32: Estimación de parámetros termodinámicos mediante la ecuación de Vant' Hoff en material SN-PMC.	83

Figura 4.33. Remoción de cadmio en materiales PMC y SN-PMC a distintas concentraciones en condiciones de 25°C y pH de 5 en la solución acuosa.....	85
Figura 4.34. Posibles interacciones de cadmio en forma iónica con los grupos funcionales carbonilo, hidroxilo, amino.	87
Figura 4.35: Interacción del ion cadmio con el oxi enlace O-Fe-O de las nanopartículas de óxido de hierro (α -Fe ₂ O ₃).....	89

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Caracterización fisicoquímica y composición química de PC.	18
Tabla 2.1. Especificación de agua para uso y consumo humano.	26
Tabla 2.2. Límite máximo de Cadmio en descargas de aguas residuales en sistemas de alcantarillado urbano y municipal.	27
Tabla 2.3. Límite permisible de Cadmio para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.	27
Tabla 3.1. Detalles de los diseños de experimentos con punto central en el sistema de equilibrio de adsorción.	52
Tabla 4.1 Grupos funcionales en material celulósico adsorbente, (PMC).	58
Tabla 4.3. Confirmación de óxido de hierro III mediante Fluorescencia de rayos X.	61
Tabla 4.4. Modelos cinéticos de adsorción de Cd (II) mediante PMC y SN-PMC.....	72
Tabla 4.5. Cantidad de ion retenido y parámetros de modelos de equilibrio.	78
Tabla 4.6. Parámetros termodinámicos del proceso de adsorción de cadmio en materiales PMC y SN-PMC.....	84
Tabla 4.7. Remoción de cadmio mediante los adsorbentes PMC y SN-PMC sujeta a variabilidad de concentración en condiciones de 25°C y pH 5 de la solución acuosa.....	86
Tabla 4.8. Comparación de la remoción de cadmio mediante distintos adsorbentes estudiados.	86

Nomenclatura

PMC	Adsorbente de microfibras de celulosa, sin modificar.
PC	Fibras de celulosa pulpa Kraft antes de ser microfibrilada.
SN-PMC	Adsorbente híbrido, nanopartículas de hierro-microfibras de celulosa.
R	Coefficiente del grado de relación
q_e	Cantidad del ion retenido en el adsorbente, (mg/g)
$q_e \text{ cal.}$	calculada
$q_e \text{ exp.}$	experimental
Ce	Concentración del ion en el equilibrio, (mg/L)
qt	Capacidad de adsorción, (mg/g)
$q_t \text{ cal.}$	calculada
$q_t \text{ exp.}$	experimental
ΔG°	Energía libre de Gibbs
ΔH°	Entalpía
ΔS°	Entropía
M^{2+}	Iones metálicos
NP's	Nanopartículas
NP's Fe	Nanopartículas de Hierro
t	tiempo (min)
rpm	revoluciones por minuto (agitación)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita, óxido de hierro III
Fe	Hierro
Cd (II)	Cadmio en estado $+2$ de oxidación

Agradecimientos



Agradezco a CONACYT por otorgarme ser becario nacional para poder desarrollar y concluir la maestría.

Especiales agradecimientos para:

Dr. Eric M. Rivera Muñoz

CFATA UNAM- Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada.

Dra. Adriana Vázquez Guerrero

Dr. Rafael Huirache Acuña

UMSNH- Posgrado de Ingeniería Química

Dr. Raúl Cortés Martínez

UMSNH- Facultad de Ingeniería Ambiental.

Facultad de Químico Farmacobiológico.



Agradezco el apoyo brindado para el desarrollo del presente trabajo de investigación, fueron indispensables los equipos que pusieron a disposición y las instalaciones que permitieron llevar a cabo el proyecto.

También agradezco al jurado de tesis por compartir su conocimiento permitiendo tener una mejor elaboración del proyecto y un mayor desempeño durante el proceso de investigación.

Glosario

Hidroxilación: es una reacción química en la que se introduce un grupo hidroxilo (OH) en un compuesto, reemplazando un átomo de hidrógeno, oxidando al compuesto.

Acuocomplejo: es una especie química (neutra o iónica) constituida por un ion central (generalmente un metal del bloque d) unido a una serie de ligandos. El enlace entre el ion central y los ligandos es un enlace covalente coordinado (o dativo).

Síntesis: Síntesis química es el proceso por el cual se producen compuestos químicos a partir de compuestos simples o precursores químicos.

Células Parénquimas: son células vegetales y se disponen acompañando a los elementos verticales como las fibras y vasos.

Hematita: como óxido de hierro (III); su fórmula es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tiene una masa de 70% de Fe y 30% de O, es paramagnética y aislante eléctrica, posee estructura hexagonal, variando su color de marrón rojizo a negro y es la fase de óxido de hierro termodinámicamente más estable.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

La contaminación del agua tiene indicios desde los principios de industrialización del país. El crecimiento de la industria en México tuvo como consecuencia la degradación ambiental y la alteración de las condiciones del agua. Entre el año 1880 y 1930, ya existían más de 30 empresas en todo el país, desde entonces los desechos de las industrias no redujeron los efectos de la contaminación (Jiménez y Durán, 2010).

La situación del agua en México en el 2017 se vio representada por la contaminación, el impacto del cambio climático sobre el ciclo hidrológico, el desorden ecológico y la necesidad de fortalecer el sistema de ciencia y tecnología en el país. Las principales fuentes de contaminación tuvieron origen en la basura arrojada en alcantarillado, ríos y lagos, las descargas industriales, y áreas agrícolas (Robles y col., 2019).

En México, el 80% de los cuerpos de agua del país presenta algún tipo de contaminación por descargas industriales (López, 2017).

La gran cantidad de carga residual vertida en los sistemas acuíferos tiene en existencia peligrosas sustancias contaminantes como los metales pesados, que provienen de las actividades urbanas e industriales, causando graves consecuencias en la salud humana, los suelos, ecosistemas acuáticos, y la calidad del agua para usos destino. (Muyulema-Allaica y col., 2019).

El ion metálico como el Cd^{2+} puede afectar negativamente a los organismos acuáticos, la biota y la salud humana incluso en concentraciones relativamente bajas (Fosso-Kankeu et al., 2017), a este contaminante metálico se les atribuyen diferentes enfermedades como las que afectan el funcionamiento del hígado o el riñón, entre otras (Ramón De Los Santos y col., 2019).

Los investigadores han perseguido el desarrollo de materiales a base de carbón activado, zeolitas y materiales celulósicos, son muy prometedores como medio para remover varios compuestos disueltos o metales pesados en solución acuosa. Se ha prestado mucha atención

en los procesos de adsorción como principal mecanismo para estudiar la capacidad que tienen los materiales sobre los metales pesados como adsorbentes, en caso particular el enfoque es remover el cadmio presente en agua (Hubbe y col., 2019).

La remoción del cadmio (Cd^{2+}) en solución acuosa requiere de técnicas eficaces y sostenibles (Chávez, 2017). El campo de la ciencia y la tecnología de la adsorción ofrece múltiples características atractivas como el bajo costo, fáciles condiciones de operación, rangos de pH amplios para operación y altas capacidades de remoción (Bolívar Marimon & González Jiménez, 2018). Se puede relacionar fácilmente a la adsorción con el empleo de pulpa Kraft procedente de los desechos agrícolas o agroindustriales disponibles y baratos, son de fuentes biodegradables y renovables que abordan la remediación del contaminante de interés (Hubbe, 2021).

La aplicación de celulosa en la actualidad es realmente uno de los campos más fascinantes y amplios en la investigación de ciencia de materiales e ingeniería debido a su interesante estructura polimérica con fases cristalina y amorfa, y a la posible manipulación en el diseño estructural y característica de procesos no convencionales. Aunque la celulosa es el polímero natural más abundante de la naturaleza se debe considerar que la biomasa que se utilice para pulpa Kraft sea sustentable, una opción es la *Moringa oleífera* Lam. (Franco y col., 2020).

La *Moringa oleífera* Lam. es cultivada en México, mayormente en los estados del centro hasta el sur del país, considerando hasta las regiones costa, y con menor cultivo en los estados del norte, prospera preferentemente en zonas tropicales con temperaturas mínimas por encima de los 15 °C, la distribución en el estado de Michoacán es muy enriquecida. Se trata de una especie de rápido crecimiento, es una especie de madera dura, alcanzando 10 a 12 m de altura que se adapta a un amplio rango de suelos sin requerimientos de fertilizantes naturales o químicos (Benitez, 2019).

Estudios realizados en la remoción de metales pesados de soluciones acuosas han propuesto materiales adsorbentes a base de celulosa de *Moringa oleífera* o extracto de sus semillas.

Uno de esos materiales ya conocidos que fue en base a semillas de *Moringa oleífera* Lam. se encontró que como bioadsorbente posee un alto rendimiento y capacidad de remoción de Cd, Fe y Pb en agua preparada, identificaron un tiempo de contacto agua-adsorbente de una hora, pH 6.0, dosis de moringa 2.0 g/L y concentración inicial de Cd 0.2 mg/L, Fe 1.0 mg/L y Pb 2.0 mg/L, en esos parámetros tuvieron una remoción de 80.6% de Cd, 90.4% para Fe y 97.0% para Pb. Siguieron una cinética de pseudo segundo orden y realizaron ajuste de isoterma al modelo Langmuir (Andrés Sebastián Lagos Estrella, 2017).

Con mayor interés, investigaciones presentadas en el año 2021 estudiaron la remoción de metales en agua, una primera investigación tuvo como objetivo reducir la cantidad de metales pesados como fueron: Arsénico, Cadmio y Plomo mediante nanopartículas de Hierro y lignina procedente de banano, el resultado obtenido en las muestras fue la remoción de los metales en más de un 50% en cada muestra, en el que el tratamiento empleado con nano partículas de Hierro y lignina, haciendo relación a que este proceso tiene la misma competitividad e implementación que otros métodos utilizados (Iturralde Raza y col., 2021).

Un segundo trabajo de investigación fue acerca de un material adsorbente novedoso desarrollado por vía verde mediante la combinación de nanopartículas metálicas de hierro con nanofibras de celulosa procedentes de pulpa Kraft de *Moringa oleífera* Lam. Este material híbrido tomó ventajas en la capacidad de adsorción de cadmio en soluciones acuosas, dando como resultado que el mejor ajuste fue el modelo de Langmuir, describió todas las isotermas de Cd a 25 °C, 30°C y 40 °C, con capacidades de adsorción de 21.233, 34.999 y 46.697 mg/g para cada temperatura respectivamente (Vázquez-Guerrero y col., 2021a). Como indicio a una segunda investigación, el material lignocelulósico procedente de la pulpa Kraft tratada por Vázquez-Guerrero y col, es el indicio para esta investigación actuando como materia prima para obtener materiales adsorbentes y remover cadmio (II) en solución acuosa.

Vázquez-Guerrero y col. han obtenido como resultados previos los siguientes datos de estudio, como se muestra en la Tabla 1.1, el material celulósico de pulpa Kraft (PC) tiene contenido de α -celulosa y lignina en un 81 y 3.1% respectivamente, que son los componentes de interés particular para aplicar como material adsorbente.

Tabla 1.1 Caracterización fisicoquímica y composición química de pulpa Kraft (PC).

Análisis	Contenido (%)
pH	8.59
Ceniza ¹	5
Sustancias extraíbles ¹	2.7
Holocelulosa ²	72.1
Lignina Runkel ²	3.1
α -Celulosa ³	81

¹Porcentaje basado en harina de pulpa Kraft libre de humedad

²Porcentaje basado en harina de pulpa de Kraft libre de humedad y sin sustancias extraíbles.

³Porcentaje basado en harina de holocelulosa sin humedad.

(Vázquez Guerrero, 2021)

La importancia que tiene la celulosa y la lignina como material adsorbente, como es bien sabido la celulosa es el componente resistente a la degradación, es estable químicamente e insoluble en agua, de gran área superficial y el componente origen de microfibras; la lignina contiene sitios de unión capaces de adsorber más de un metal y da cohesión a las fibras de celulosa. Este tipo de material lignocelulósico es particular por su uso, al combinarlo con nanopartículas de hierro, actuará como soporte y facilitará el manejo y la manipulación del material.

A pesar de la variedad de experimentaciones realizadas, seguirá existiendo tema de investigación a razón de que los metales pesados como el Cadmio (II) sigue siendo un agente contaminante en el agua, afectando de manera exponencial en la actualidad.

Para intensificar el estudio a bordo, la solución alternativa es el desarrollo de materiales de adsorción sin tratar o modificados que sean capaces de remover Cd^{2+} (Hubbe, 2021), el

proceso inicia con la aplicación de las fibras de celulosa pulpa Kraft (PC) para obtener microfibras (PMC), este nuevo material es un conjunto de cadenas de azúcares entrelazadas con dimensiones aproximadas de longitud (L) $> 1\mu\text{m}$, diámetro(d) de $0.01\text{-}0.04\mu\text{m}$ y una relación de longitud y diámetro (L/d) de $0.1\text{-}0.15\mu\text{m}$ (Benitez, 2019), el material natural PMC es útil para la evaluación de adsorción de cadmio y para una modificación atractiva.

Las partículas de hierro se han convertido importantes en la ciencia a nanoescala, es posible obtener propiedades de los compuestos que a mayor escala no se podrían aprovechar, las nanopartículas metálicas han atraído el interés durante las últimas dos décadas debido a sus propiedades optoelectrónicas y fisicoquímicas (Robles Ardila y col., 2019). La importancia de obtener nanopartículas de hierro (NPs Fe) es actuar de manera atractiva en la modificación del material PMC, se obtienen generalmente por una mezcla estequiométrica entre sales ferrosas y férricas en medio acuoso (Pabón-Guerrero y col., 2021).

La estrategia para el desarrollo de materiales adsorbentes modificados o híbridos (SN-PMC) es la química verde, es un área en la educación química donde la comunidad científica y académica actúa de manera más responsable con el cuidado y preservación de la vida en general y el medio ambiente (Moreno & Carlosama, 2020), la modificación de materiales naturales como PMC se realiza mediante síntesis verde y consiste en combinación con nanopartículas metálicas (NPs Fe) y un agente reductor, se elige un agente reductor el cual no sea agresivo con el medio ambiente o genere un gran costo como el extracto de las hojas de *Moringa oleífera* Lam. (Benitez, 2019).

La adsorción del ion Cd^{2+} en soluciones acuosas mediante los materiales PMC y SN-PMC son evaluados para definir la capacidad que tienen los materiales de remoción, en base a estudios termodinámicos y experimentos cinéticos. La importancia de los estudios mencionados es que muestran los parámetros experimentales que afectan o benefician el proceso de adsorción como lo son, el pH, dosificación y concentración inicial del metal, temperatura, tiempo de remoción, tamaño de partícula del adsorbente y tiempo de contacto. La capacidad de adsorción de los materiales es dada por los porcentajes de remoción (Hubbe y col., 2019).

1.2 Justificación

El Cadmio (II) es un metal pesado calificado como un contaminante extremadamente tóxico, en la actualidad su presencia está en gran medida en las aguas residuales y es en gran mayoría resultado de los residuos industriales que las empresas descargan en los cuerpos de agua y el crecimiento de urbanización. La contaminación del agua generada por metales pesados, en especial por cadmio, es un problema que afecta principalmente a la calidad del agua y que repercute dañinamente a la salud del ser humano, el medio ambiente, el ecosistema acuático y suelos actuando de una manera agravante.

Debido a la característica bioacumulativa que el cadmio posee, su efecto tiene de manera directa en los seres vivos, ocasionando que estos transmitan estos contaminantes a su consumidor cuando este los consume. Haciendo relación al consumo de seres vivos que posean algún contaminante con estos metales por parte del ser humano, puede atraer una serie de efectos negativos en la salud de este, trayendo consecuencias crónicas a largo plazo; haciendo relación a los efectos que producen estos metales, el cadmio produce una serie de alteraciones en el sistema óseo, problemas intestinales, renales y alteraciones respiratorias (Rodríguez y col., 2016).

La eliminación de metales pesados en soluciones acuosas utilizando materiales celulósicos, es una tecnología que permite la reutilización de residuos agrícolas e industriales. Tal es que, la adsorción de cadmio (Cd II) puede tomar relevancia al originar un adsorbente sintetizado con microfibras de pulpa Kraft modificada a partir de *Moringa oleífera* Lam, siendo representación a una nueva solución alternativa.

El aprovechamiento de la biomasa resulta del auge de su cultivo, un total de 13 estados presentan localidades óptimas para el cultivo de la *Moringa oleífera* Lam, destacando por su área Guerrero, Michoacán, Oaxaca y Jalisco (Olson & Alvarado-Cárdenas, 2016).

La estrategia del método concentra la utilidad de la química verde para la elaboración del material híbrido (SN-PMC), elegir un bioagente reductor (extracto de hojas de moringa) es con el fin de lograr la síntesis de estos materiales reduciendo el costo de fabricación y la reducción en los residuos peligrosos.

1.3 Planteamiento del Problema

Actualmente la contaminación del agua producida por metales pesados se ha convertido en un tema de gran importancia en la investigación debido a la preocupación por preservar los ecosistemas acuáticos y la serie de efectos que producen en los seres vivos. Para mejorar la calidad del agua es necesario desarrollar métodos que permitan el tratamiento óptimo de metales como el Cd (II) (Jimenez Verdesoto, 2012).

El Cadmio ha sido designado como elemento de alto riesgo ambiental, esto se debe a su toxicidad y al elevado índice de contaminación, sus características no biodegradables y la capacidad que poseen para ser absorbidos por los seres vivos. Las múltiples actividades efectuadas por el hombre, en la cual se utilizan componentes en cuya composición se encuentren ciertas cantidades de estos componentes, además de su distribución y uso extensivo, han provocado que se generen ciertos residuos de estos metales desembocando principalmente en ecosistemas acuáticos, donde generan el mayor índice de contaminación (Sánchez Padilla, 2016). Los metales pesados son componentes considerados altamente contaminantes debido a la elevada toxicidad que estos poseen en concentraciones bajas, además de no poseer características de biodegradación.

Por este motivo hemos planteado una alternativa para el tratamiento de estos componentes, el propósito de esta investigación es el desarrollo de un método que ayude a la reducción de las concentraciones de cadmio II en las aguas, siendo esta una alternativa para reducir la contaminación general de este.

La propuesta para llevar a cabo la adsorción del Cadmio II de las aguas industriales residuales, está en función de la obtención de un material adsorbente de origen lignocelulósico y para mejorar las propiedades como adsorbente se hará un agregado de nanopartículas mediante la síntesis verde. La evaluación de qué tan eficiente puede ser la obtención del material mencionado en el proceso de adsorción de Cadmio II se aplica en un sistema simple de solución acuosa basado en la experimentación de adsorción y determinación de la cinética química y las isothermas de adsorción, considerando el análisis económico como importante enfoque en los resultados de la solución alternativa para

poder saber si el material puede ser comprometido a una aplicación a gran escala y no sólo de laboratorio.

1.4. Hipótesis

Los materiales adsorbentes derivados del material PC tendrán la capacidad de remover Cadmio (II) en solución acuosa basado en un proceso de adsorción de tipo lote.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General.

Evaluación del efecto de remoción que tiene el adsorbente de celulosa (microfibras pulpa Kraft de *Moringa oleífera*) y su modificación con nanopartículas de hierro como material celulósico adsorbente, para obtener información de sus propiedades fisicoquímicas de superficie y su capacidad de adsorción de Cd (II) en solución acuosa a escala laboratorio.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Obtener del material adsorbente celulósico derivado de pulpa Kraft de moringa mediante los métodos: ultrasónico y trituración en frío con la finalidad de obtener microfibras a través de la fibrilación mecánica.
- Obtener el material adsorbente híbrido mediante la síntesis de las nanopartículas de hierro (NPs Fe) soportadas en las microfibras de celulosa mediante métodos fisicoquímicos alternativos.
- Estudiar las propiedades fisicoquímicas del material adsorbente (superficie y estructurales) mediante diferentes técnicas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, Difracción de Rayos X y Potencial Z.
- Determinar de la cinética y las relaciones de equilibrio en los procesos tipo lote mediante el ajuste de modelos cinéticos: Pseudo primer orden, Elovich y Pseudo segundo orden, y de equilibrio: Freundlich, Langmuir y Freundlich-Langmuir, durante la adsorción de Cd (II) en sistemas simples en solución acuosa.

- Estimar los parámetros termodinámicos y los mecanismos de remoción de Cd (II) para el adsorbente bajo estudio.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Contaminación del agua por metales pesados.

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos, entre ellos están: Plomo, Cromo hexavalente, Mercurio y Cadmio, se consideran a aquellos metales con una densidad mayor a 4 g/cm^3 y peso atómico superior a 20. Son tóxicos para todos los seres vivos, ya que, en algunos casos, las sales de estos metales son solubles y forman soluciones acuosas, lo que

dificulta su separación al ser tratada por métodos ordinarios (Bojacá Méndez & Mora Burgos, 2020).

Estos no se degradan y persisten en el entorno si no se hace un adecuado tratamiento. Según el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, en el país las intoxicaciones por metales pesados son por medio de ingestión o inhalación, afectando en gran medida a la población. Otra de las causas por la que los metales pesados se incorporan a los animales y seres humanos es por medio de la liberación de iones metálicos en disolución a los medios acuáticos, representando un riesgo para la población humana debido a la capacidad de bioacumulación de los metales a medida que se avanza en los eslabones de la cadena trófica (Orjuela Garzón y col., 2017).

La calidad del agua es uno de los problemas que se ven agravados por la contaminación de la urbanización y las industrias que contribuyen significativamente a la liberación de metales pesados en aguas superficiales y subterráneas (Fosso-Kankeu et al., 2017), las industrias han jugado papeles importantes en la contaminación de los recursos hídricos, impactando directamente a través de la liberación de efluentes cargados con metales en el río red o indirectamente mediante la eliminación de residuos sólidos, un claro ejemplo son los vertimientos a los cuerpos de agua superficiales, provenientes de fuentes antrópicas e industriales como metalurgias, textiles, curtiembres, minería, papel, refinería de petróleo, farmacéuticas y manufactura química que representan un riesgo para la salud pública y para el ambiente (Fosso-Kankeu y col., 2017).

2.2 Cadmio

El Cadmio es un elemento químico, su símbolo es Cd, número atómico 48, peso atómico de 112.40, densidad relativa 8.65 g/ml a 20°C (68°F), punto de fusión de 320.9°C (610°F) y ebullición de 765°C (1410° F), tiene una relación estrecha con el elemento Zinc, con el que se lo encuentra asociado en la naturaleza, pero a diferencia del mismo es más maleable y blando, empleado en algunas aplicaciones que tiene la industria de galvanización, pigmentos de pinturas y vidrios, baterías, aleaciones de bajo punto de ebullición, etc. Se encuentra por largos periodos de tiempo en los ecosistemas ya que es difícil una degradación natural (Rodríguez-Heredia, 2017).

Los problemas relacionados con el agua se ven agravados por la liberación de metales potencialmente tóxicos como el cadmio (Cd^{2+}). Los actuales cambios ambientales derivados de la pérdida de biodiversidad y el mal manejo que la humanidad da a los recursos naturales amenazan entre otros muchos problemas, el abastecimiento de agua.

Los ecosistemas ayudan a regular el flujo de dicho líquido, el volumen de sedimentos y contaminantes en nuestros recursos hídricos. La pérdida de biodiversidad reduce la capacidad del planeta para limpiarse a sí mismo de este contaminante, lo que conlleva a la aparición de enfermedades transmitidas por el agua o relacionadas con ella. Se estima que más de 768 millones de personas dependen todavía de suministros de agua deficientes, cuyos niveles de contaminación suelen ser elevados (Bojacá Méndez & Mora Burgos, 2020).

2.3 Efectos del Cadmio en el ser humano.

Cuando el cadmio es absorbido en el ser humano, su medio de transporte es la sangre y viaja hasta llegar a depositarse o bioacumularse en varios órganos y tejidos, entre los principales tenemos a riñones e hígado en donde se deposita hasta 50% del Cd, que luego de un proceso químico es eliminado por la orina, pero si la cantidad de cadmio que ingresó al cuerpo humano sobrepasa la reserva de metalotioneína este empieza a acumularse en dichos órganos, entre otros órganos que son afectados como las glándulas salivales, páncreas, músculo y sistema nervioso central, pero a diferencia del hígado y el riñón, estos últimos lo bioacumulan en pequeñísimas concentraciones a causa de la potenciación del cadmio que está presente por ingerir alimentos ricos en cadmio (Herrera Robles, 2020).

Al ingerir el ser humano dosis elevadas de sales solubles de cadmio produce gastroenteritis aguda. La exposición prologada al cadmio producida por actividades laborales ha provocado efectos crónicos graves, primordialmente en el pulmón y el riñón. Otros efectos que también se encontraron son la hipercalciuria, formación de cálculos renales, osteoporosis y/u osteomalacia. Según la OMS en la ingestión de alimentos o bebidas contaminadas con cadmio, adquisición de utensilios que contienen cadmio y almacenamiento de alimentos muy ácidos en recipientes que contienen cadmio, puede causar trastornos agudos en el tracto gastrointestinal. Además del tracto gastrointestinal y el pulmón, es el riñón el órgano más afectado por exposición crónica al cadmio. La exposición prolongada de cadmio por inhalación o ingestión de humanos a niveles que causan disfunción renal, puede conducir a

una enfermedad ósea dolorosa y debilitante en personas con una mala nutrición. También se han observado aumentos en el riesgo de osteoporosis en poblaciones que viven en áreas contaminadas con cadmio. Muy extensa es la vida media del cadmio en el cuerpo humano y se considera que permanece en el mismo entre 10 y 30 años, cuando el cadmio ha ingresado en el humano es expulsado de diferentes maneras, entre estas la principal es la eliminación por la orina y en más pequeñas cantidades por la bilis, también es posible que se elimine a través del sudor, pero en cantidades muy pequeñas, también en la secreción gastrointestinal así como en el pelo. Otro medio importante de eliminación de cadmio es las heces donde mayormente se encuentra la proporción que no fue absorbido por el cuerpo (Herrera Robles, 2020).

2.4 Especificaciones normativas de Límites permisibles de Cadmio en agua.

Los metales pesados es un término general aplicado al grupo de metales y metaloides, que en su mayoría son tóxicos para los seres humanos, incluso a baja concentración, el análisis tiene enfoque a el cadmio , se detalla la concentración máxima permisible del cadmio (II) en cuerpos de agua de acuerdo a distintas normatividades, así como el daño a la salud por la presencia de estos metales en el cuerpo humano, razón imprescindible para encontrar alternativas y evitar la contaminación o en su caso la remoción de metales en los cuerpos de agua.

La Norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-2017 define especificaciones del agua para uso y consumo humano, en la Tabla 1 aparece el pH como parámetro y el límite de concentración permisible de Cadmio (Federación, 2021).

Tabla 2.1. Especificación de agua para uso y consumo humano.

Parámetros	Límite permisible
Cadmio	0.005 mg/L
pH	6.5 - 8.5

Fuente: Con datos de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2017.

La Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) tiene otra normatividad que es de suma importancia y hace referencia a la tolerancia del contaminante dentro de la urbanización y la industrialización, se especifica en la Tabla 2.2 y 2.3 a partir desde qué nivel la calidad del agua se opaca en lo extenso del territorio nacional mexicano (CONAGUA, 1997) alcantarillado urbano y municipal.

Tabla 2.2. Límite máximo de Cadmio en descargas de aguas residuales en sistemas de alcantarillado urbano y municipal.

Cadmio Total (mg/L)		
Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
0.5	0.75	1

Fuente: Con datos de Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996

Tabla 2.3. Límite permisible de Cadmio para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Parámetros	Ríos, arroyos canales, drenes			Embalses, lagos y lagunas			Zonas marinas		
	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.
mg/L									
Cadmio	0.2	0.3	0.4	0.1	0.15	0.2	0.2	0.3	0.4

P.D.=Promedio diario P.M.=Promedio mensual V.I.=Valor instantáneo.

Fuente: Con datos de Normas Oficiales Mexicanas NOM-001-SEMARNAT-2021.

2.5 Biomasa.

La biomasa es el resultado de transformación que sufre la materia orgánica de origen animal o vegetal, por medio de este proceso, que puede hacerse en forma natural o artificial, se generan subproductos que no tienen valor para la cadena nutritiva o no sirven para la fabricación de productos de mercado, pero pueden utilizarse como bioadsorbente y combustible.

La utilización de subproductos agroindustriales como bioadsorbentes ha mostrado ser una alternativa para su aprovechamiento, consecuentemente, México tiene potencial en la producción de bioadsorbentes. La bioadsorción utiliza subproductos agroindustriales

(biomasa) con el objetivo de utilizar la excesiva generación de estos residuos para la remoción de metales pesados en aguas residuales.

En México, la agroindustria es una de las actividades más importantes debido a su crecimiento en los últimos años y es la que más genera subproductos que no son aprovechados. La ventaja de utilizar subproductos como un bioadsorbente es el bajo costo con aplicación para aguas contaminadas y aguas residuales industriales (Sanchez-Silva y col., 2020).

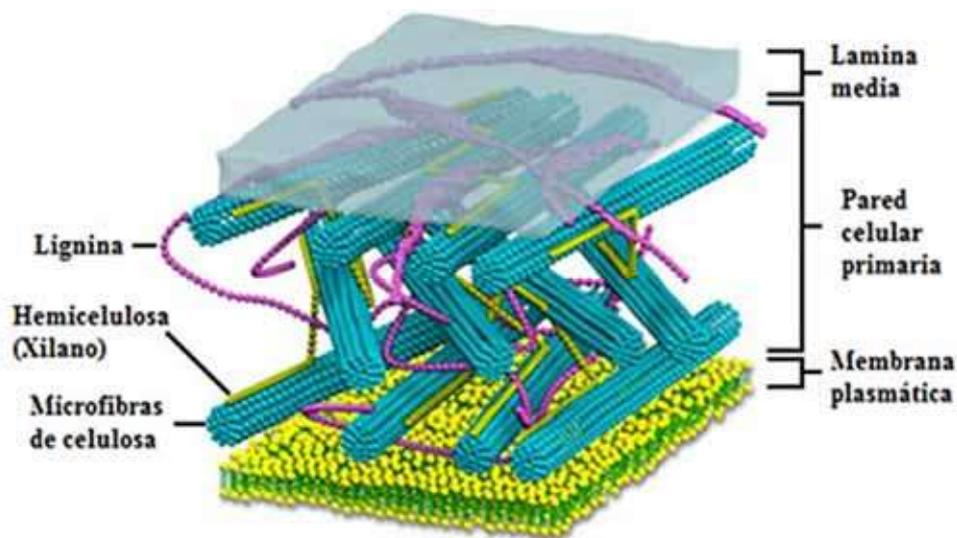


Figura 2.1: Compuestos estructurales de la biomasa.

Todas las células vegetales están rodeadas de una estructura delgada y fuerte, conocida como pared celular. Dicha pared consiste en una mezcla compleja de polisacáridos y otros polímeros que son secretados por la célula y ensamblados en una red organizada por enlaces covalentes y no covalentes, donde también se encuentran proteínas estructurales, enzimas, polímeros fenólicos, y otros materiales que modifican sus características físicas y químicas. La pared celular forma el exoesqueleto de las plantas, limitando el tamaño de las células y determinando su forma y resistencia mecánica y estructural; además, varía en apariencia y composición con el tipo de célula y la especie vegetal. A pesar de esto, la estructura de la pared celular como es de observarse en la Figura 2.1, siempre cuenta con sustancias específicas, como: celulosa, hemicelulosa y lignina, además de pectina y minerales como silicio, en menor cantidad (Restrepo, 2021).

2.5.1 Celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante en la biomasa lignocelulósica global, se puede representar como cadenas lineales de enlaces glicosídicos entre residuos de glucosa adyacentes, es un homopolímero cuya estabilización de las largas cadenas moleculares se origina por las interacciones entre los grupos -OH de los residuos de glucopiranosas, adyacentes unos con otros. Las interacciones entre grupos -OH forman puentes de hidrógeno, los cuales no son solamente responsables por la estructura supramolecular, sino también por los comportamientos físicos y químicos (Dufresne, 2013).

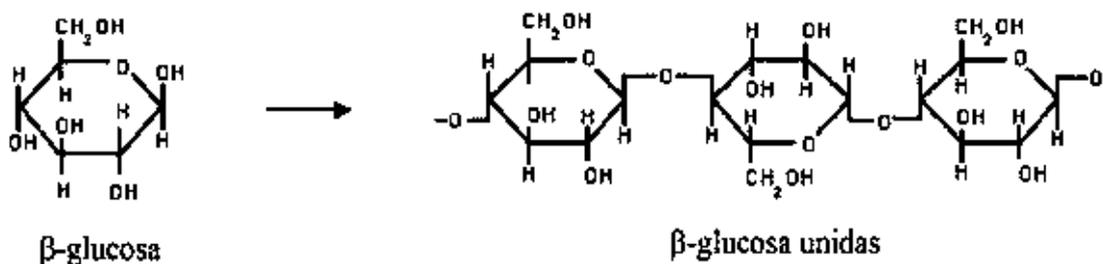


Figura 2.2: Estructura de la celulosa.

La celulosa se forma por la unión de moléculas de β -glucopiranosas mediante enlaces β -1,4-O-glicosídicos. Al hidrolizarse totalmente se obtiene glucosa (izquierda Figura 2.2). La celulosa es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, se han dado valores de 50.000 a 2.500.000 umas correspondientes a 300-15.000 unidades de glucosa. La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales, al ser observada en el microscopio es similar a un cabello humano, cuya longitud y espesor varía según el tipo de planta o árbol (Montes Mejía, 2019).

2.5.2 Microfibras de celulosa

La estructura precisa de las microfibras de celulosa es indeterminada. Los modelos actuales sugieren que la organización de las microfibras se da por subestructuras, que consisten en regiones altamente cristalinas unidas a otras regiones menos organizadas o amorfas. En los dominios cristalinos, los glucanos adyacentes están altamente ordenados y unidos mediante interacciones no covalentes, tales como puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas que excluyen al agua y hacen a estos dominios relativamente inaccesibles al ataque químico.

Como resultado, la celulosa es estable químicamente, insoluble en agua, resistente a la degradación enzimática y fuerte, incluso teniendo una resistencia a la tracción comparable a la del acero que contribuye a la resistencia estructural de la pared celular. Las microfibras de celulosa tienen una longitud indeterminada y varían considerablemente en el ancho y grado de ordenamiento, dependiendo de la fuente de la que provienen (Restrepo, 2021).

Las microfibras de celulosa (PMC) son partículas que se obtienen de materiales lignocelulósicos, este tipo de material puede ya estar sometido a algún proceso térmico antes de ser modificado su tamaño de partícula, uno de esos procesos es el método Pulpa Kraft. Físicamente los materiales derivados de las pulpas celulósicas se pueden reducir a un tamaño en escala micrométrica basado en procesos mecánicos de obtención. Entre los métodos de separación fibrilar que existen están los siguientes:

La ultra sonicación. A alta intensidad, donde las fibrillas de celulosa se separan mediante las fuerzas hidrodinámicas del ultrasonido. Durante el proceso, la cavitación produce una acción mecánica mediante el poder oscilante y, por lo tanto, las ondas altas e intensas provocan la formación, expansión e implosión de burbujas de gas microscópicas cuando las moléculas absorben la energía ultrasónica químicos (Balea Martín, 2017).

Crio-trituración. Estos métodos de aislamiento mecánico suelen ser más respetuosos con el medio ambiente que los métodos químicos.

La crio-trituración es un método alternativo para producir fibras en menor tamaño (nano y micro), en el cual las fibras son congeladas con nitrógeno líquido y luego se aplican fuerzas de alto esfuerzo de corte. Estas fuerzas de alto impacto aplicadas a las fibras congeladas

generan que los cristales de hielo presionen sobre las paredes de las células y hacen que se rompan y liberen las microfibrillas (Balea Martín, 2017).

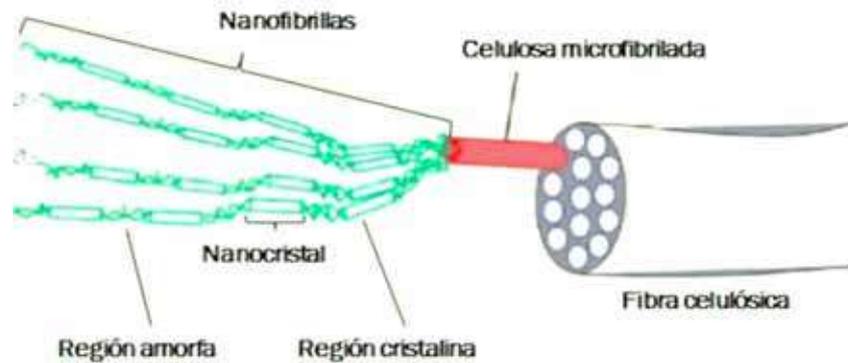


Figura 2.3: Estructura fibrilar de la celulosa.

2.5.3 Lignina

La lignina es el segundo polímero natural más abundante en el mundo, después de la celulosa. Su riqueza en carbono, alto contenido en subunidades aromáticas y bajo contenido de oxígeno la hacen particularmente atractiva para la producción de químicos y combustibles. La lignina aporta rigidez mecánica, impermeabilidad y resistencia estructural a la pared celular y está considerada como la fuente mundial predominante de carbono aromático; además, previene contra el ataque microbiano y el estrés oxidativo. Dependiendo de su origen y propiedades, se encuentran los siguientes tipos de lignina: lignina de madera blanda, lignina de madera dura y lignina de pastos.

La lignina es un largo complejo e irregular hetero-biopolímero aromático de residuos fenilpropanoides unidos por la conjugación de un vasto número de monómeros aromáticos con diferentes enlaces derivados de tres mono-lignoles principales, los alcoholes p-coumarilo, coniferilo y sinapilo. Estos lignoles se encuentran presentes en la biomasa dependiendo de su origen (Terrell y col., 2020).

En investigaciones previas demuestra que la lignina es un gran absorbente de metales pesados y esta aplicación de la lignina se basa en el hecho que muchos de los fenoles forman complejos con metales. La afinidad de los metales hacia la lignina tiene el siguiente orden: Au (III) > Pb (II) > Hg (II) > Zn (II) > La (III) > Fe (III) > Pt (IV) > Cd (II) > Co (II) > Cu (II) > Pd (II) > Cr (III) > Ni (II) > Cr (VI) > V (II), esta secuencia muestra una mayor afinidad en la medida que el número atómico aumenta. Se puede concluir que una alta densidad electrónica en la molécula permite incrementar la capacidad máxima de adsorción y que los grupos funcionales como los hidroxilos, carbonilos y carboxílicos son los que mayor relación tienen con la afinidad de la lignina hacia los iones metálicos.

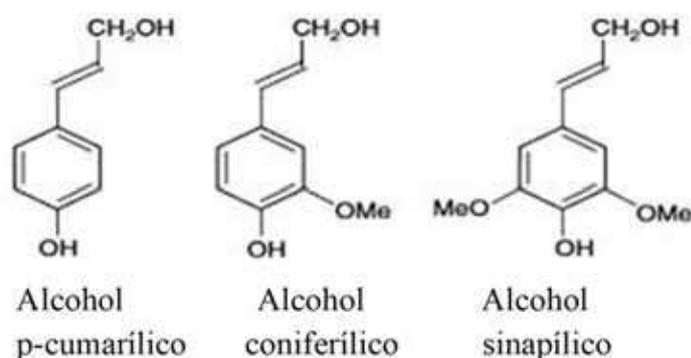


Figura 2.4: Principales alcoholes fenilpropílicos presentes en la lignina.

2.5.4 Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polisacárido flexible que tiene un menor peso molecular que la celulosa y presenta pequeñas ramificaciones laterales que son fácilmente hidrolizadas, esto hace que, de los componentes principales en la biomasa lignocelulósica, la hemicelulosa sea la más sensible termoquímicamente. Sin embargo, estas ramificaciones pueden formar ataduras que se unen a las microfibras de la celulosa, formando una red cohesiva, o pueden actuar como un revestimiento resbaladizo para evitar el contacto directo entre las microfibrillas de celulosa (Restrepo, 2021).

2.6 Moringa Oleífera.

La *Moringa oleífera* es nativa de las regiones del sub-Himalaya, naturalizada en gran parte del mundo, incluyendo las regiones tropicales y sub-tropicales. Es característica por la gran velocidad de crecimiento, facilidad de cultivo y puede desarrollarse en suelos afectados por la sequía.

Adicionalmente, se le han dado utilidades como biocontrolador antimicrobiano, purificador de agua, potenciador del crecimiento vegetal, biosorbente y biogás o combustible.

Ha sido objeto de estudio en los últimos años. Se han desarrollado investigaciones relacionadas con la composición de aceites y ácidos grasos contenidos en las semillas de la planta. Se referencian estudios que reconocen a la especie como promisoría para los sistemas de corte y pastoreo y en el tratamiento de residuales líquidos.

La *Moringa Oleífera* Lam. es una de las especies más conocidas y ampliamente distribuidas en el mundo. Se considera como uno de los árboles más útiles, con múltiples beneficios. Una de sus características distintivas es que en sus hojas se acumulan altos contenidos de compuestos fenólicos (Linares y col., 2018). Conocida también como resedá, árbol de rábano, drumstick tree, ángela, árbol de los espárragos, árbol de las perlas, árbol “ben” y por varios otros nombres, es el miembro más conocido de la familia de las Moringácea que contiene unas 13 especies. La *Moringa oleífera* es una latifoliada de tamaño mediano y crecimiento rápido ya que alcanza de 10 a 12 m de alto en su madurez (12 años) y de 20 a 40 cm de diámetro. Tiene una copa abierta y abundante follaje, esparcida de ramas inclinadas y frágiles, las hojas son compuestas y están dispuestas en grupos de folíolos con cinco pares de estos, acomodados sobre el pecíolo principal y un folíolo en la parte terminal. Las hojas compuestas son alternas tripinadas con una longitud total de 30 a 70 cm, el fuste es generalmente recto, de corteza gruesa y color grisáceo. Las flores son bisexuales con pétalos blancos, estambres amarillos, perfumadas. Los frutos se encuentran en cápsulas trilobuladas, dehiscentes (se abre al madurar para liberar las semillas) de 20 a 40 cm de longitud y contienen de 12 a 25 semillas por fruto. Las semillas son de forma redonda y color castaño oscuro con 3 alas blanquecinas (Benitez, 2019).

2.7 Síntesis de nanopartículas

2.7.1 Química Verde

La química verde es un área que ha venido incorporándose en el ámbito de la educación química, hace parte de la perspectiva de educación científica para la sustentabilidad ambiental hacia una sociedad más responsable con el cuidado y preservación de la vida en general (Bolade y col., 2020). El enfoque de la química verde ha surgido a partir de un conjunto de principios que apuntan a la reducción o eliminación del impacto ambiental de sustancias peligrosas usadas en la manufactura, en la industria y aplicación de productos químicos. Se pueden implementar cuando se lleve a cabo un proceso que implique el uso o generación de residuos peligrosos son (Moreno y col., 2020):

1. Prevención
2. Economía atómica
3. Síntesis química menos peligrosa
4. Diseñar productos químicos más seguros
5. Solventes y sustancias más seguras
6. Eficiencia energética
7. Uso de materias primas renovables
8. Reducir derivados
9. Catálisis
10. Productos fácilmente degradables
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación
12. Prevenir accidentes

2.7.2 Nanopartículas metálicas

Las NPs son la forma más simple de estructuras con un rango de tamaño de 1–100 nm y con propiedades únicas debido a su elevada relación superficie-volumen. El uso de NPs en diferentes campos como la biología molecular, la física, la catálisis, la química orgánica, la medicina y la ciencia de los materiales ha aumentado de manera exponencial (Jiménez Alba y col., 2019).

La importancia cada vez mayor de las nanopartículas de hierro de base verde en la última década y sus aplicaciones es una razón de peso para investigar nuevas rutas para su síntesis.

Por tanto, los principios de la química verde, la prevención de residuos, la eficiencia energética, los disolventes más seguros y los materiales precursores benignos se han convertido en consideraciones fundamentales en el proceso de síntesis de estos materiales, dando lugar a un extenso estudio en este campo, por ejemplo utilizarlas y estudiarlas en la modificación de microfibras de celulosa mediante síntesis verde, dando mejores ventajas (Bolade y col., 2020).

La ventaja más obvia de los híbridos orgánico-inorgánicos es que pueden combinar favorablemente las propiedades, a menudo diferentes, de los componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material.

La utilización de extractos de plantas actuando como bioagente reductor en la síntesis ha ganado cada vez más atención debido a sus prometedoras aplicaciones finales. Uno de sus usos es la eliminación de metales pesados presentes en aguas residuales industriales, debido a su capacidad de sorción de éstos (Jiménez Alba y col., 2019). Los extractos ricos en polifenoles y carbohidratos son los más utilizados por su potencial de reducción de iones Fe^{3+} . Cuando agente vegetal tiene esa característica se puede trabajar con cloruro de hierro (III) como precursor en la síntesis (Bolívar Marimon & González Jiménez, 2018).

2.7.3 Óxido de hierro

El fácil acceso al recurso y facilidad en la síntesis hacen que las nanopartículas de óxidos de hierro sean buenos adsorbentes de bajo costo para la remoción de metales tóxicos presentes en altas concentraciones en agua residual. Desde el hierro elemental es ambientalmente amigable, las nanopartículas férricas pueden ser bombeadas directamente hacia sitios contaminados con poco riesgo de contaminación secundaria. Las nanopartículas de óxido de hierro son estudiadas intensamente en la remoción de metales pesados de agua/agua residual los cuales incluye Geothita ($\alpha\text{-FeOOH}$), Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Óxidos de Hierro hidratado amorfo, Magetita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Chuquisengo Picon, 2018).

2.8 Adsorción

La adsorción es la acumulación preferencial de una sustancia sobre la superficie de un sólido normalmente poroso. La sustancia adsorbida se le llama adsorbato y puede ser un ion o una molécula; por otra parte, la superficie sólida donde ocurre el proceso de adsorción se denomina adsorbente.

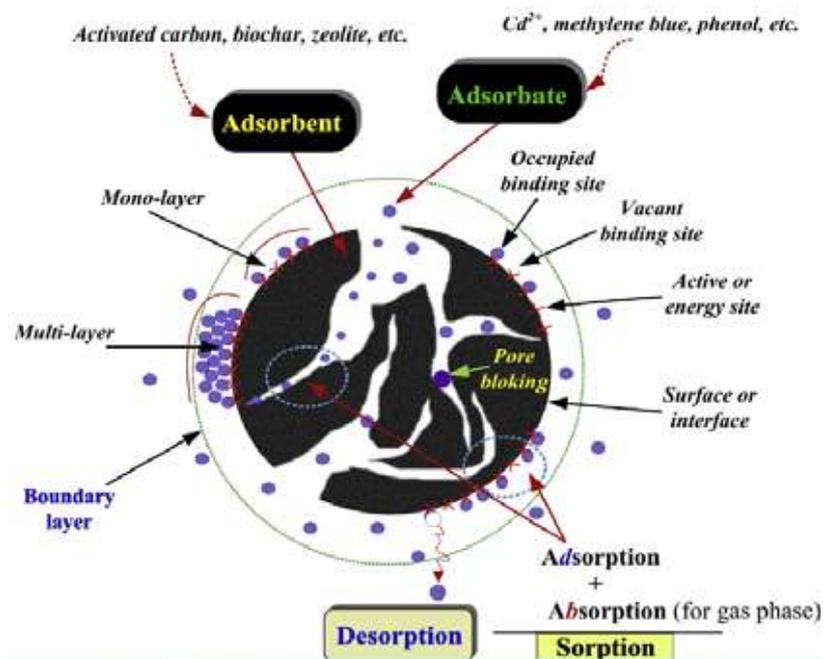


Figura 2.5: Sistema de adsorción de iones metálicos (Hubbe, 2019).

La adsorción se fundamenta en el desequilibrio de las fuerzas intermoleculares que existen entre la superficie de un sólido como el carbón activado y un soluto, propiciando la atracción

o repulsión de las moléculas que se encuentran en la interfase. El proceso de adsorción se puede clasificar como físico o fisorción y como químico o quimisorción, dependiendo del tipo de interacciones que estén involucradas. La adsorción física en general es un proceso reversible que involucra interacciones intermoleculares débiles entre el soluto y la superficie del adsorbente; mientras que, la adsorción química implica la formación y el rompimiento de enlaces químicos, que son fuertes en comparación con las interacciones físicas, resultando en un proceso regularmente irreversible (Ortiz Anaya & Leyva Ramos, 2020). Normalmente, la quimisorción provoca la adsorción de una monocapa sobre la superficie adsorbente.

2.8.1 Materiales adsorbentes

Los materiales usados como adsorbentes deben disponer de una alta afinidad por los contaminantes en solución que se desea remover. Existen una gran diversidad de adsorbentes, y entre estos destacan las arcillas, zeolitas, alúmina activada, silicio poroso, resinas poliméricas, materiales celulósicos y materiales carbonosos. Las propiedades deseables de los adsorbentes son:

-Selectividad. Los adsorbentes deben ser afines al tipo de contaminante que se desee remover de un cuerpo de agua.

-Alta capacidad de adsorción. Los materiales deben tener una alta capacidad de adsorción, de lo contrario, sería necesaria una gran cantidad del mismo para el tratamiento del cuerpo de agua contaminado.

-Altas velocidades de adsorción. La adsorción tiene que ser un proceso rápido, de tal manera que no se requieran tiempos de residencia excesivamente largos para el tratamiento del agua contaminada.

-Regeneración del adsorbente. El adsorbente de preferencia debe ser recuperable, esto con la finalidad de optimizar el uso tanto del mismo como de los recursos económicos que implican su adquisición.

-Propiedades mecánicas deseables. El material debe ser lo suficiente rígido para que sea fácil de transportar sin una apreciable cantidad de pérdidas.

-Bajo costo. Debe ser económicamente viable la compra del adsorbente para el tratamiento de grandes volúmenes de agua.

-Fácil separación del sólido de la solución acuosa. El adsorbente no debe formar suspensiones en solución acuosa, puesto que la separación del adsorbente de la solución es más complicada.

-Alta disponibilidad. El material tiene que estar disponible en cantidades industriales para su uso a gran escala (Ortiz Anaya & Leyva Ramos, 2020).

Las características principales de un material que son evaluables en su uso como adsorbente son: la capacidad de adsorción, la selectividad hacia determinados adsorbatos, su facilidad de regeneración, la cinética de adsorción, la compatibilidad con la totalidad de los componentes de la corriente, sus propiedades mecánicas y su coste.

1. La capacidad de adsorción es una de las características más importantes de un adsorbente. Se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen. La capacidad de adsorción se relaciona directamente con la superficie específica del material y con su volumen de poros, así como con el tamaño de poro promedio del material. Este parámetro establece el coste de la operación de adsorción, pues determina tanto la cantidad de adsorbente necesaria, y por tanto su coste, como el volumen del equipo o dispositivo de adsorción (columna o tanque).

2. La selectividad es el cociente entre la capacidad de adsorción de un componente y la correspondiente a otro en una mezcla dada. De esta forma, la selectividad representa la manera más simple de descripción de un equilibrio multicomponente.

Otra forma de evaluar la selectividad consiste en la relación de las pendientes de las isothermas individuales para valores bajos de concentración o presión parcial, es decir se expresa mediante el cociente de las constantes de Henry para el equilibrio gas o líquido-sólido.

3. La regenerabilidad de un adsorbente es la capacidad de mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización. La regeneración de un adsorbente se puede llevar a cabo mediante la elución de un disolvente

que tenga mayor afinidad que el adsorbente por el adsorbato; este proceso se conoce como regeneración química. También puede hacerse por calefacción mediante un gas inerte o haciendo vacío. Es frecuente el uso de ciclos de presión y temperatura, integrando en un sistema continuo las etapas de adsorción y desorción.

4. La cinética de transferencia de materia se relaciona directamente con la resistencia al transporte en las zonas interparticulares. Resulta muy relevante, pues controla el tiempo de un ciclo en los procesos de adsorción en lecho fijo. En general, la velocidad del proceso de adsorción queda determinada por la difusión interna. Para solventar problemas difusionales se puede hacer uso de un tamaño de partícula inferior, pero este tipo de soluciones suele conllevar un aumento de la pérdida de carga del sistema, lo que en última instancia afecta notablemente al coste de operación. A veces, suele ser más efectivo aumentar la cantidad de adsorbente y mantener el tamaño de partícula.

5. Respecto de las propiedades mecánicas, un buen material adsorbente debe presentar una adecuada resistencia mecánica, si este se va a utilizar en un lecho fijo, y una buena resistencia a la abrasión, en el caso de adsorbentes para lechos móviles, fluidizados o tanques agitados (Ramirez, 2021).

2.9 Cinética de Adsorción

La evaluación se realiza con los modelos cinéticos que se describen a continuación (Prieto García y col., 2020):

2.9.1 Modelo de pseudo primer orden

Este modelo tiene por principio, la capacidad de adsorción del sólido, donde a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente. El modelo propuesto por Lagergren en 1898 (Leon, 2017).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (2)$$

2.9.2 Modelo de pseudo segundo orden

En él supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. Desde ahí muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa enseguida (Leon, 2017).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

2.9.3 Modelo de Elovich

El modelo, como lo indica la ecuación 15 se utiliza comúnmente para describir la adsorción de gases y describir la adsorción de contaminantes sólidos en solución acuosa (Leon, 2017).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (4)$$

Donde:

q_e = cantidad de metal adsorbido en el equilibrio (mg/g).

q_t = cantidad de metal adsorbido en cualquier instante (mg/g).

t = tiempo (minutos).

K_1 = constante de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1}).

K_2 = constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$).

α = velocidad de adsorción inicial ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$).

β = constante de desorción (g/mg).

2.10 Variables que afectan los procesos de adsorción

2.10.1 pH

El pH de la solución afecta la carga de la superficie de los adsorbentes. El pH de la solución es uno de los primordiales factores que perturban la capacidad de adsorción, el pH interviene considerablemente, porque la carga de la superficie del adsorbente es función del pH de la solución. También, en el proceso de compuestos que se ionizan en una solución acuosa por reacciones de aceptación y donación de protones, las interacciones entre la superficie y el soluto en solución acuosa depende de la especie iónica del soluto que se localice en solución acuosa. La distribución de especies de cadmio en función del pH se presenta en la Figura 2.6.

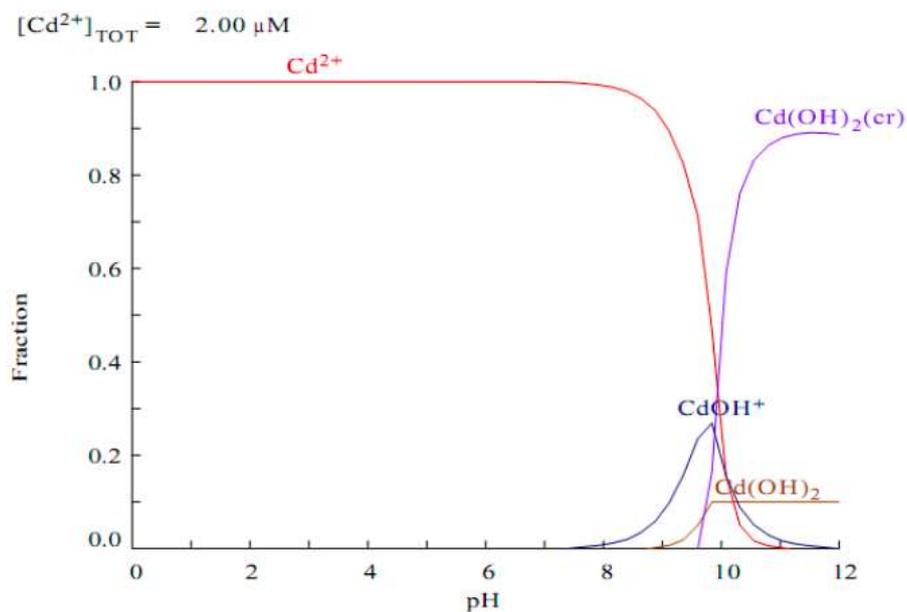


Figura 2.6: Diagrama de distribución de especies de cadmio en función del pH (Perez Díaz, 2021).

2.10.2 Temperatura

La influencia de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción, constituye una disminución de la adsorción a temperaturas mayores a 40°C, de acuerdo a lo deseado para un proceso exotérmico como es la adsorción. Esto representa que el equilibrio de adsorción se beneficia al disminuir la temperatura.

2.10.3 Dosis de adsorbente

En solución acuosa las características de la superficie del adsorbente dependen de las interacciones entre el adsorbente y el medio acuoso. La capacidad de adsorción de un adsorbente no poroso, varía con el inverso del diámetro de la partícula; mientras que para un adsorbente muy poroso debería ser respectivamente independientes del diámetro de la partícula. No obstante, para los materiales porosos tales como los óxidos de hierro, al fragmentar las partículas mayores para constituir partículas de menor tamaño, consiguen en ciertos casos formarse pequeñas canalizaciones estancas disponibles para la adsorción, facilitando a una posible dependencia de la capacidad de equilibrio con el tamaño de la partícula (Sanchez Cuadros, 2019).

2.10.4 Concentración

Cuando la concentración de reactivos es mayor, asimismo es mayor la posibilidad de que se den choques entre las moléculas de reactivo, y la velocidad es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir reduciendo la concentración de los reactivos, reduce la posibilidad de choques y con ella la velocidad de la reacción (Sanchez Cuadros, 2019).

2.11 Equilibrio de Adsorción

La representación más habitual de figurar el equilibrio en los procesos de adsorción se da expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, q_m , como

función de la concentración de soluto en la solución en el equilibrio, C , a una temperatura precisa. Esto se lo conoce como “isoterma de adsorción”.

Una isoterma de adsorción es la presentación gráfica de la variación de la capacidad de adsorción de un sólido versus presión o la concentración del adsorbato a una temperatura elegida. Las partículas libres y las partículas adsorbidas están en equilibrio dinámico. La forma de la isoterma puede explicar lo que está sucediendo durante el proceso de adsorción en fase acuosa (Ju y col., 2020).

2.11.1 Isotermas de adsorción

Usualmente, la cantidad de soluto adsorbido, q , aumenta al acrecentar la concentración de la solución, aunque no en compensación directa. Constan cuatro tipos de formas manipuladas como modelos experimentales según Sposito, para representar y especificar las isoterma de adsorción.

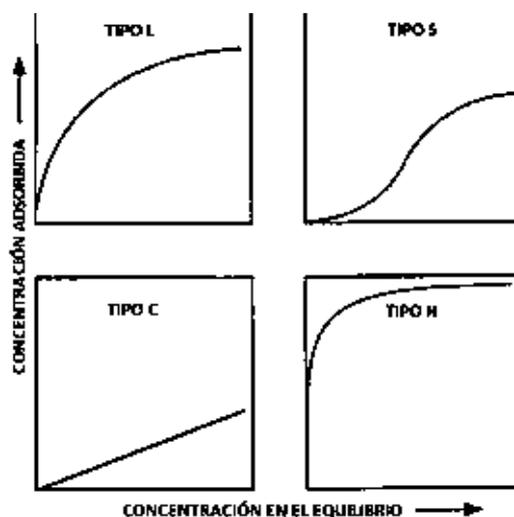


Figura 2.7: Tipos de isotermas.

Como podemos observar la curva tipo L representa una alta afinidad de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente, y comúnmente muestra que hay quimisorción. Tenemos la curva tipo S que representa una adsorción en asociación, mostrando que las interacciones

adsorbato-adsorbato son más energéticas que las interacciones adsorbato-adsorbente, lo que beneficia a un grupo de las moléculas de adsorbato sobre la superficie, siendo concretos quiere decir que hay una adsorción duradera a pesar de alcanzar una saturación. Por otro lado, tenemos la curva tipo C la cual indica una afinidad referente de las moléculas de adsorbato con el adsorbente, y es observada únicamente en el rango bajo de adsorción. Finalmente tenemos la curva tipo H que representa una muy fuerte quimiadsorción adsorbato-adsorbente, y especialmente se describe a casos más excesivos de la curva tipo L, este tipo de isoterma se ajusta a la isoterma descrita por Langmuir, se usa mucho en casos de quimisorción o de adsorción de gases en sólidos no porosos. Esto no significa que haga un buen trabajo en los casos de quimisorción, en un gran número de casos es necesario utilizar isotermas "de Langmuir" modificadas, tales como las propuestas por Freundlich o por Temkin (Sanchez Cuadros, 2019).

2.12 Modelación de Isotermas.

2.12.1 Isoterma de Langmuir

Esta isoterma se basa en que la capacidad máxima de adsorción se obtiene cuando se forma la monocapa sobre la superficie del sólido, que todos los sitios activos son equivalentes y la superficie es plana en escala microscópica y que la capacidad de una molécula para adsorberse en un sitio determinado es independiente de la ocupación de sitios vecinos, es decir no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas, la ecuación matemática es:

$$q_e = \frac{Q_0 b K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

En la ecuación q_e (mg/g) es la cantidad de soluto adsorbido en condiciones de equilibrio, C_e (mg/g) es la concentración en equilibrio, Q_0 (mg/g) la capacidad de adsorción en la monocapa, b (mg/L) es la constante de Langmuir referida a la energía de adsorción y K_L (L/g) una constante de adsorción en equilibrio (Monogr y col., 2021).

2.12.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich corresponde a un cambio logarítmico, donde intenta incorporar interacciones sustrato-sustrato en la superficie:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

En la ecuación, K_F (L/g) es una constante de la adsorción en equilibrio y n_F es una constante característica asociada al grado de favorabilidad de la adsorción (intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente) (Haro y col., 2021).

2.12.3 Isoterma de Sips (Freundlich- Langmuir)

Fue propuesta por Robert Sips en 1948. Es una combinación de las isothermas de Langmuir y Freundlich. Este modelo al igual que el de Freundlich no se reduce a la ley de Henry para el límite de presión cero.

$$q_e = \frac{(K_{sips})^b q_{max}}{1+(K_{sips})^b} \quad (7)$$

Donde K_{sips} y b son constantes empíricas. El parámetro $b=1/n$ varía con el grado de heterogeneidad de la superficie del adsorbente. Cuando n es mayor que 1 se establece el fenómeno de cooperación positiva entre el adsorbente y el adsorbato, mientras que para un valor menor que 1 esta cooperación positiva no existe; un valor igual a 1 asume un comportamiento tipo Langmuir. La isoterma de Sips tiene la ventaja que se reduce a la isoterma de Freundlich a bajas presiones, y aproxima la capacidad de la monocapa a altas presiones de forma similar a la isoterma de Langmuir (Nacional y col., 2020).

La cantidad de ion retenido (mg/g) también se puede calcular mediante una fórmula que incluye la concentración del ion en equilibrio (mg/L) y algunas constantes empíricas como K_{sips} , a_{sips} y n_{sips} .

$$q_e = \frac{K_{sips} C_F^{n_{sips}}}{1+(a_{sips} C_e)^{n_{sips}}} \quad (8)$$

2.12.4 Isoterma de Redlich-Peterson

La ecuación del modelo de Redlich-Peterson sugiere una adsorción de tres parámetros; la ecuación combina dos modelos exitosos como lo son el de Langmuir y Freundlich, la isoterma de R-P tiene una precisión igual de alta a la Langmuir, debido a que cuando el valor en la ecuación R-P es igual a 1, su forma es la misma que la ecuación de Langmuir, en cambio cuando el valor de la constante de R-P es lo suficiente grande su forma es la misma que la ecuación de Freundlich. La siguiente expresión es la forma lineal de la ecuación de isoterma de Redlich-Peterson:

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1+a_{RP}C_e^{\beta_{RP}}} \quad (9)$$

En la ecuación q_e (mg/g) cantidad de ion retenido en el adsorbente, C_e (mg/L) es la concentración del ion en equilibrio y K_{RP} , a_{RP} , β_{RP} son parámetros de la ecuación de isoterma de Redlich-Peterson (constantes empíricas) (González Duarte & Martínez Africano, 2021).

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.

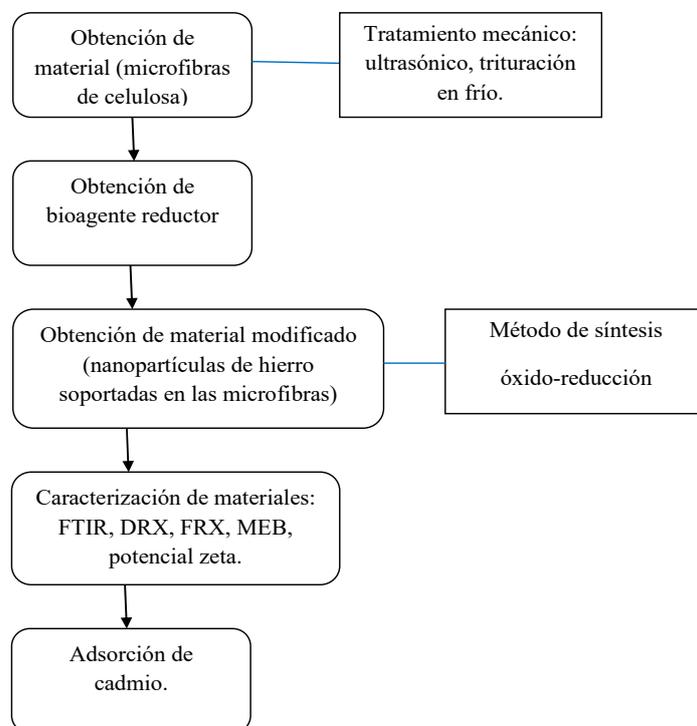


Figura 3.1: Metodología.

3.1 Obtención de material adsorbente (microfibras de pulpa celulósica).

Las microfibras (PMC) se obtuvieron mediante dos métodos de separación fibrilar como el ultrasónico y crio-trituración.

El aislamiento mecánico que tuvo el material (PC) como primera estancia fue la ultrasonicación, en un matraz Erlenmeyer de 1 L de volumen, se agregarán 80 gr del material PC y se colocó en el equipo ultrasónico a una intensidad de 40 a 60 kHz sobre un tiempo de 1 hora (Vázquez-Guerrero et al., 2021a). Después se realizó una trituración en frío, donde se utilizó nitrógeno líquido para congelar las fibras, por consiguiente, en un mortero de porcelana se trituraron las fibras congeladas para su rompimiento y finalmente se homogenizó el material PMC (Benitez, 2019).

3.2 Obtención del bioagente reductor

Se acondicionó a las hojas de *Moringa oleífera Lam.* mediante un lavado con agua desionizada y se redujo el tamaño de la hoja a cortes pequeños, después se pesaron 20 g de hojas y someter a calentamiento con 180 ml de agua destilada a 50°C durante 45 minutos y resultó una solución de color amarillo marrón. Posteriormente se filtró y el extracto de las hojas se llevó a almacenamiento a 4°C para el uso de la síntesis. El tiempo de almacenamiento no debe sobrepasar un periodo máximo de 21 días para su conservación en refrigeración (Vázquez-Guerrero y col., 2021b).

3.3 Obtención de material adsorbente modificado (Síntesis de Nanopartículas de Fe soportadas en las microfibras).

Para la síntesis de nanopartículas de hierro se requirió preparar una solución 0.5M de cloruro de Hierro III (FeCl_3), se tomaron 50 ml de la solución del FeCl_3 al 0.5M y se realizó un ajuste del pH con NaOH 0.1M hasta lograr un $\text{pH}=8 \pm 1$, una vez ajustado el pH se colocan los 50 ml de la solución en un matraz Erlenmeyer e introducir 2g de PMC y controlar la temperatura a $60 \pm 1^\circ\text{C}$ con agitación continua, después se agregaron 40 ml del bioagente reductor (extracto de las hojas de moringa) gota a gota a la solución de FeCl_3 con agitación durante un tiempo de 90 min para la separación de partículas, alcanzado ese tiempo la solución final tornó un color oscuro, posteriormente se lavó el precipitado con agua desionizada y por último secar a 60°C en estufa durante un tiempo de 180 min. Guardar el nuevo material (SN-PMC) en desecador.

3.4 Caracterización de materiales

3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se analizó la superficie del material adsorbente mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca Hitachi modelo SU-8230. Las muestras se montaron sobre soportes metálicos con cinta de carbón y luego se recubrieron con partículas de oro durante 10 segundos. Las imágenes que se pudieron obtener son de alta resolución y sirven para evaluar la porosidad, forma y tamaño (Franco y col., 2020), así como la composición

elemental en la microestructura del material analizada mediante el equipo Bruker Nano GmbH, Germany.

3.4.2. Espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia infrarroja (IR) es una herramienta para identificar grupos funcionales de las moléculas presentes en las muestras. Es una técnica óptica que se basa en la medición de la absorción de la radiación infrarroja. La espectroscopia FT-IR es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula, el espectro de infrarrojo se obtiene al hacer pasar un haz de luz infrarroja a través de una muestra.

Las interacciones de la radiación infrarroja con la materia son entendidas con movimientos vibratorios y de rotación, el espectro infrarrojo fue recogido en la región media infrarroja, la cual incluye longitudes de onda desde 4000 cm^{-1} hasta 500 cm^{-1} . Esta franja de radiación está en el rango de las vibraciones moleculares y de esa manera se pudo utilizar para identificar diferentes grupos funcionales presentes que componen a los materiales adsorbentes PMC y SN-PMC (Cebado Alonso, 2020).

3.4.3. Potencial Z.

El potencial Z es una magnitud de la carga superficial neta de las partículas, la importancia de esta medición radica en la estabilidad que aporta a los materiales obtenidos. Esta evaluación se utilizó para determinar el punto isoeléctrico del adsorbente en la solución acuosa, donde se busca una carga cero o muy cercana a cero el cual favorece a la aglomeración de las partículas o contaminantes para facilitar su extracción de las soluciones (García Reynoso, 2021).

3.4.4. Difracción de rayos X.

Esta técnica se basó en irradiar la muestra del material adsorbente con un haz monocromático de rayos X, las ondas incidentes de rayos X son difractadas por los átomos de la estructura cristalina obedeciendo la ley de Bragg, lo que generó un patrón característico de difracción único de un compuesto cristalino específico. Con esta técnica se comprobó la pureza o cristalinidad de los materiales obtenidos (Lucien I & Veleza Antonio, 2020).

3.4.5. Análisis y métodos de determinación de Cd (II).

La medición de Cadmio se realizó por absorción atómica, la técnica de esta prueba está establecida en la norma NMX-AA-051-SCFI-2016, esta norma establece el método de espectrofotometría de absorción atómica por medio de atomización por flama, horno de grafito, generador de hidruros y vapor frío para la medición de metales disueltos, totales, suspendidos y extractables en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas (Oficial y col., 2021).

3.5. Experimentos de Adsorción

3.5.1. Cinética de Adsorción

Se realizó una preparación de una solución de estándar de cadmio marca Aldrich con una concentración determinada de 5 mg/L y se mantuvo en refrigeración, de la misma solución se tomará una muestra control (solución problema) en la experimentación.

El proceso de adsorción es de tipo lote y los experimentos se realizaron a distintos tiempos de contacto con los materiales PMC y SN-PMC, de 5 a 1600 minutos tomando en cuenta puntos. La técnica de lote se selecciona para obtener datos de equilibrio debido a su simplicidad.

En un frasco de plástico se colocó una cierta cantidad de PMC y en otro frasco una dosis de SN-PMC, para ambos la dosis será de 0.01 gr considerando y se agregarán 10 ml de la solución salina respectivamente, después se pondrá en agitación a una temperatura de ambiente $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y 100 rpm (Vázquez-Guerrero y col., 2021a). En ambos materiales, el análisis será por triplicado en cada una de las dosis sobre cada tiempo de contacto, es decir:

Se realizó la misma relación por triplicado para cada material PMC y SN-PMC. El tiempo de contacto se vio definido en la experimentación práctica, puesto que la cinética podría tardarse más de 480 minutos. Los datos cinéticos fueron ajustados a los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

3.5.2. Isotermas de Adsorción

Variación de la Dosis de los materiales adsorbentes

Se tomaron en cuenta algunos datos que se mencionaron en el punto anterior de cinética de adsorción como, el tiempo de contacto, y la cantidad de los materiales PMC y SN-PMC, estos datos ayudaron a determinar cuál es la mejor dosis, se utilizó la concentración dependiente del experimento anterior (5 mg/L).

Variación de pH

El mejor resultado que se obtuvo en el experimento de Dosis (g) fue determinado para utilizarlo en la variación de pH a temperatura de 25°C y con la concentración inicial (5 mg/L) de solución de estándar de cadmio, se puso en agitación a 100 rpm y se evaluó a distintos pH (3, 4, 5, 6 y 7) para ver la influencia que origina en el porcentaje de remoción.

Variación de Concentración de la solución

La adsorción se llevó a cabo a diferentes concentraciones iniciales de operación para obtener las isotermas de equilibrio, las concentraciones son de 5 mg/L a 550 mg/L para la experimentación, se realizó para PMC y SN-PMC. Los modelos que fueron utilizados para las isotermas son Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich.

En frascos distintos se agregaron 20 ml respectivamente de la solución de cadmio con las concentraciones respectivas (5 ppm, 13 ppm, 30 ppm, 75 ppm, 200 ppm, 400 ppm y 550 ppm). Después se colocaron en agitación a 100 rpm a diferentes temperaturas (25, 30 y 40°C) y pH (3, 4 y 5). Se prosiguió a analizar lo correspondiente una vez transcurrido el tiempo de contacto (Vázquez-Guerrero y col., 2021b).

Tabla 3.1. Detalles de los diseños de experimentos con punto central en el sistema de equilibrio de adsorción.

Diseño Factorial 2 ⁴						
Factor	U. originales			U. codificadas		
	Bajo	Medio	Alto	Bajo	Medio	Alto
Concentración mg/L	5	200	550	-1	0	1
pH	3	4	5	-1	0	1
Temperatura °C	25	30	40	-1	0	1
Dosis g	0.01	0.05	0.1	-1	0	1

3.6 Estudios Termodinámicos

Para predecir los mecanismos de adsorción (físicos y químicos) los estudios termodinámicos son un componente indispensable. Los parámetros termodinámicos se pueden calcular de acuerdo con las leyes de la termodinámica, los valores que se necesitaron para el cálculo son los datos estimados en la isoterma:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (10)$$

Donde $R=8.3144 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$ y representa la constante de los gases ideales (Tran y col., 2017).

Se relacionó por principios termodinámicos a ΔG° , ΔH° y ΔS°

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

La conocida ecuación de Van't Hoff se obtiene sustituyendo ambas ecuaciones anteriores:

$$\ln K_c = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

El cambio de entalpía $\Delta H^\circ \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}^\circ\text{K} \right)$ y el cambio de entropía $\Delta S^\circ \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}^\circ\text{K} \right)$ se determinó a partir de la pendiente y la intersección de $\ln K_c$ versus $1/T$ (Tran y col., 2017). Las temperaturas fueron 25°C, 30°C y 40°C.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 Microfibras de celulosa

Una vez que se preparó el material de pulpa Kraft, con ultrasónico, trituración en frío y adecuada homogenización, se obtienen las microfibras de celulosa de *Moringa oleífera* Lam. Las microfibras que se aprecian en la figura 4.1, serán utilizadas en la adsorción como un material adsorbente (PMC) sin modificar.



Figura 4.1: Microfibras de celulosa.

Para su conservación, el material PMC debe estar aislado del medio ambiente, se guardó en un desecador para que la humedad no sea un factor consecuente.

4.2 Obtención de bioagente reductor

A continuación, en la figura 4.2 a) se observa en frascos cerrados el extracto de las hojas de *Moringa Oleífera* Lam., estos se almacenan en refrigeración hasta esperar su empleo en la síntesis y en la parte b) de la figura correspondiente se aprecia cuando ya se tiene preparada la cantidad medida de bioagente reductor que se agregó a la síntesis.



Figura 4.2: Extracto de hojas de *Moringa oleífera* Lam.

4.3 Síntesis de nanopartículas de Hierro.

Se obtuvieron las nanopartículas de hierro con la síntesis verde, se utilizó el agente reductor (extracto de *Moringa*) y el material adsorbente PMC (microfibras de celulosa) para llevar a cabo la síntesis en las condiciones apropiadas y obtener el material híbrido SN-PMC. Estudios demuestran que el extracto de *Moringa oleífera* Lam. favorece a la formación y estabilización de las nanopartículas para posible forma cuasi esférica (Belmares-Perales y col., 2015).

Como anteriormente se describe, la síntesis se llevó a cabo a una temperatura de 60°C para que las nanopartículas metálicas tengan un tamaño controlado a esta baja temperatura (Belmares-Perales y col., 2015) y una vez el tiempo transcurrido se dejó precipitar para obtener el mayor producto posible del material SN-PMC.



Figura 4.3: Síntesis de nanopartículas de Fe modificada con PMC.

Para poder llevar después el proceso de secado del material, se filtró (Figura 4.4) para retirar la mayor humedad posible y una vez hecho esto se incorporó al tiempo de secado adecuado para reducir su tamaño en polvo como se muestra en la Figura 4.5 y se almacenó en desecador.



Figura 4.4: Filtrado de SN-PMC.



Figura 4.5: SN-PMC seco y en polvo.

4.4 Análisis de caracterización de materiales PMC y SN-PMC.

4.4.1 Determinación de FTIR

Para el material adsorbente PMC la posición de los picos en su espectro es similar a los descritos en otros trabajos. En el espectro PMC se pueden observar los picos típicos del material lignocelulósico, alrededor de 3350 cm^{-1} se encuentra uno muy amplio y característico, corresponde el enlace en los grupos hidroxilo del anillo aromático de la celulosa. El pico observado a 2900 cm^{-1} se debió al estiramiento asimétrico de $-\text{CH}_2$, la vibración a 1160 cm^{-1} representa el estiramiento de los grupos C-OH , los picos de banda alrededor de 1640 cm^{-1} y 1429 cm^{-1} fueron de los grupos $-\text{COO}-$ vibración estirada simétrica y asimétricamente, el pico en 1641 cm^{-1} se observa el enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo bencénico de la lignina.

En el pico 1429 cm^{-1} se presenta el doblamiento de $-\text{CH}_2$ y en el número de onda 1375 cm^{-1} el doblamiento de CH . En el pico observado en 1060 cm^{-1} representa el enlace C-O del anillo aromático, en un último pico detectado en 900 cm^{-1} se observa un doblamiento en CH o estiramiento en $-\text{CH}_2$. característicos de los materiales celulósicos.

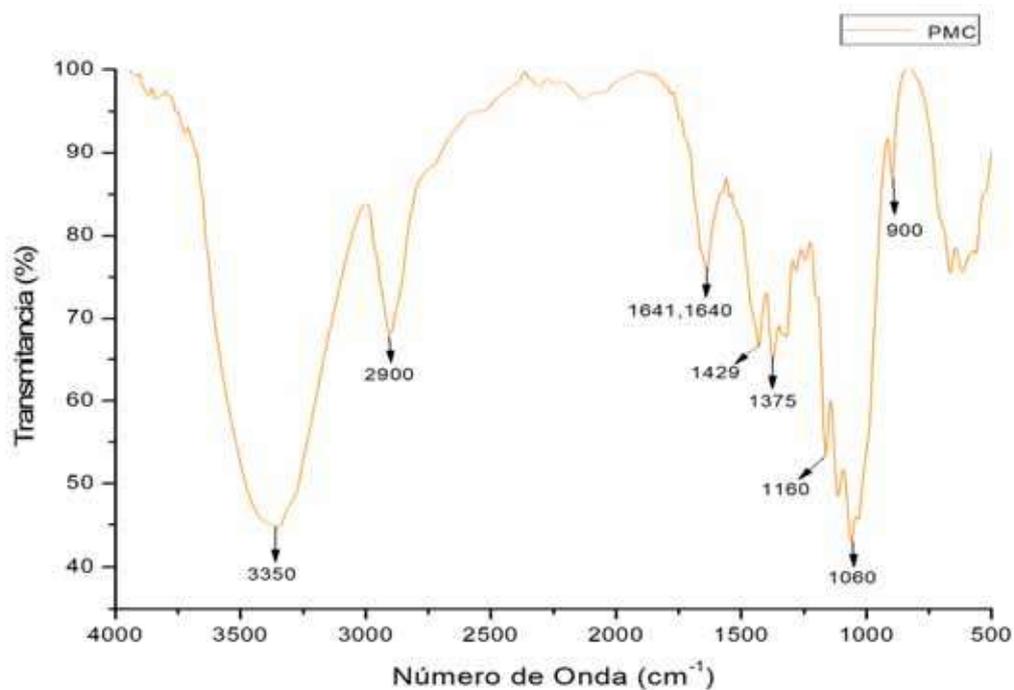


Figura 4.6: Análisis FTIR en material PMC (material sin modificar).

Debido a la síntesis, el espectro del material SN-PMC presenta en las bandas 2340 y 2346 cm^{-1} indicando los grupos NO_2 , C_3HN^+ que son característicos de las vibraciones del nitrógeno, esto es debido a la gran interacción entre las partículas de hierro y las microfibras de celulosa. Se pudo observar en el pico 3360 cm^{-1} un estiramiento de O-H. Por otro lado, la literatura indica que en el número de onda de 600 cm^{-1} se encuentran picos que corresponden a la unión de los enlaces de Fe-O (Mayorga, 2019), lo cual resulta que la modificación del material adsorbente produjo las vibraciones en los picos 620 y 660 cm^{-1} atribuyendo la presencia al enlace Fe-O del compuesto, haciendo referencia a las partículas de hierro. α - Fe_2O_3 . Las Tablas 4.1 y 4.2 muestran los grupos funcionales de los materiales PMC y SN-PMC.

La gráfica representada en la Figura 4.8 tiene el conjunto de los dos espectros de la caracterización por el método infrarrojo, visualmente es más representativa la diferencia que hay en ambos materiales (PMC y SN-PMC) y la formación de nuevos enlaces químicos en la modificación. Aunque las microfibras de celulosa (PMC) se sometieron a procesos mecánicos, los espectros señalan que se mantienen los grupos hidroxilo y otros picos relevantes.

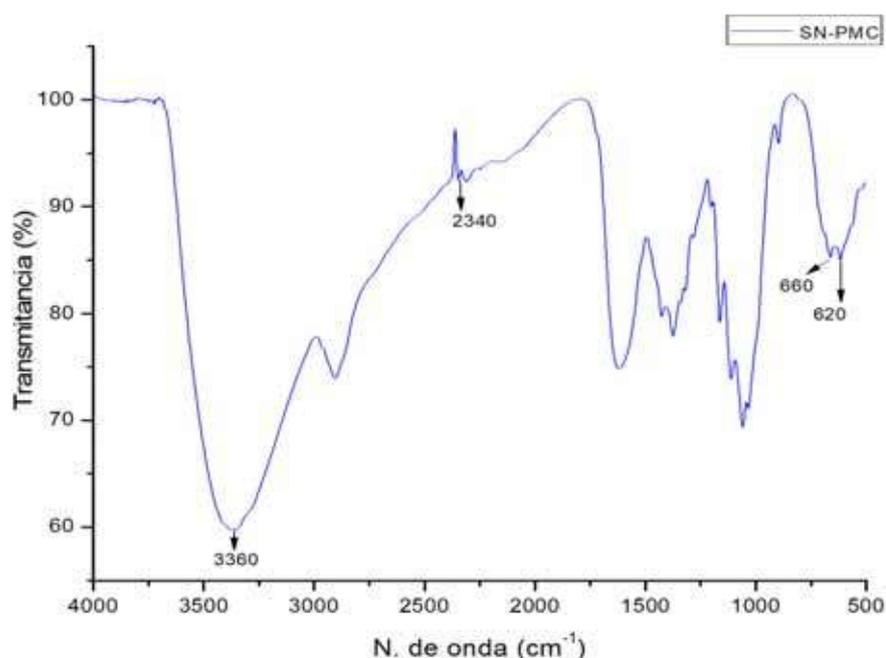


Figura 4.7: Análisis FTIR en material SN-PMC (material híbrido).

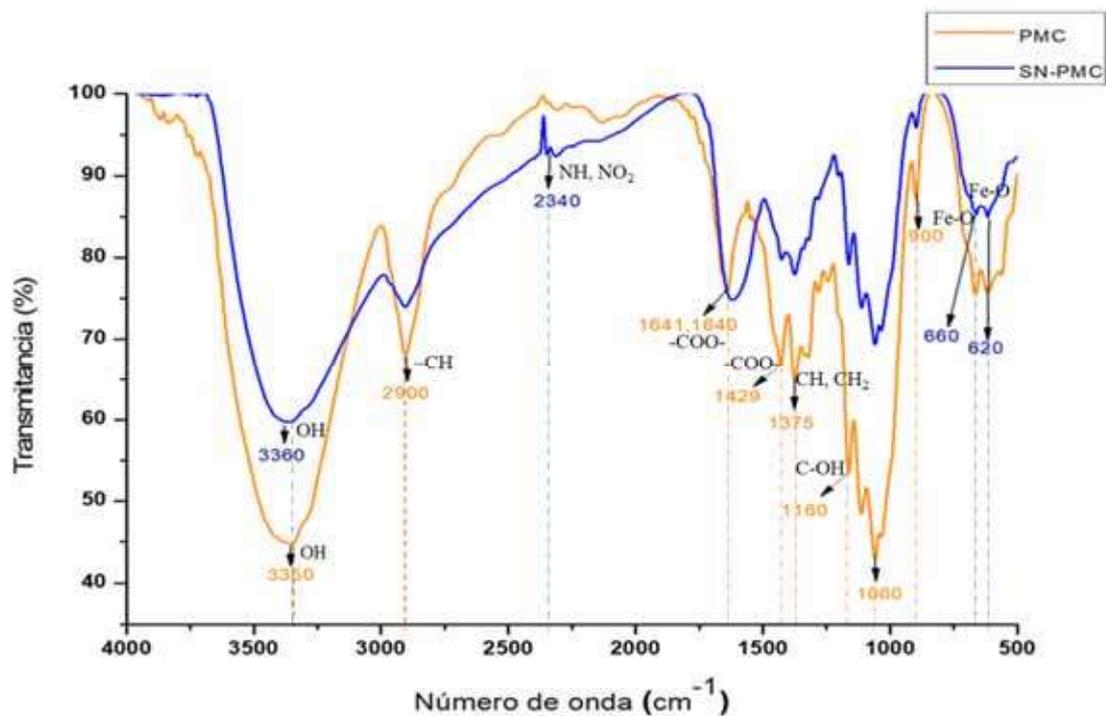


Figura 4.8: Espectros combinados de PMC y SN-PMC.

Tabla 4.1 Grupos funcionales en material celulósico adsorbente, (PMC).

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace
3350	anillo aromático, celulosa OH (hidroxilo)
1641	anillo bencénico, lignina C=C
1640	-COO- (carbonilo)
1429	-COO- (carbonilo)
1160	C-OH (carboxilos)
2900	-CH (alcanos).
1375, 900	CH, CH ₂

Tabla 4.2. Grupos funcionales en material celulósico modificado con nanopartículas de hierro, (SN-PMC).

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace
3360	O-H (hidroxilo)
2346 y 2340	interacción entre las Np's de Fe y PMC NH y NO ₂ (grupos nitro)
620 y 660	Fe-O

4.4.2 Determinación de la Difracción de Rayos X.

El análisis para el material adsorbente PMC se realizó mediante un difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo Ultima IV en el rango de 10-80° en un ángulo de 2θ , en la Figura 4.9 se aprecia el difractograma donde se presentaron dos picos principales definidos y se debe a que el material PMC procedente de la *Moringa oleífera* Lam. contiene estructura altamente cristalina en la celulosa. En el pico de reflexión $22.68 \approx 23$ se observa una mayor intensidad, seguido de picos menos definidos que disminuyen la cristalinidad debido a que existen componentes amorfos (no celulósicos) como la lignina y también a las partes de las microfibras que no están enlazadas ordenadamente.

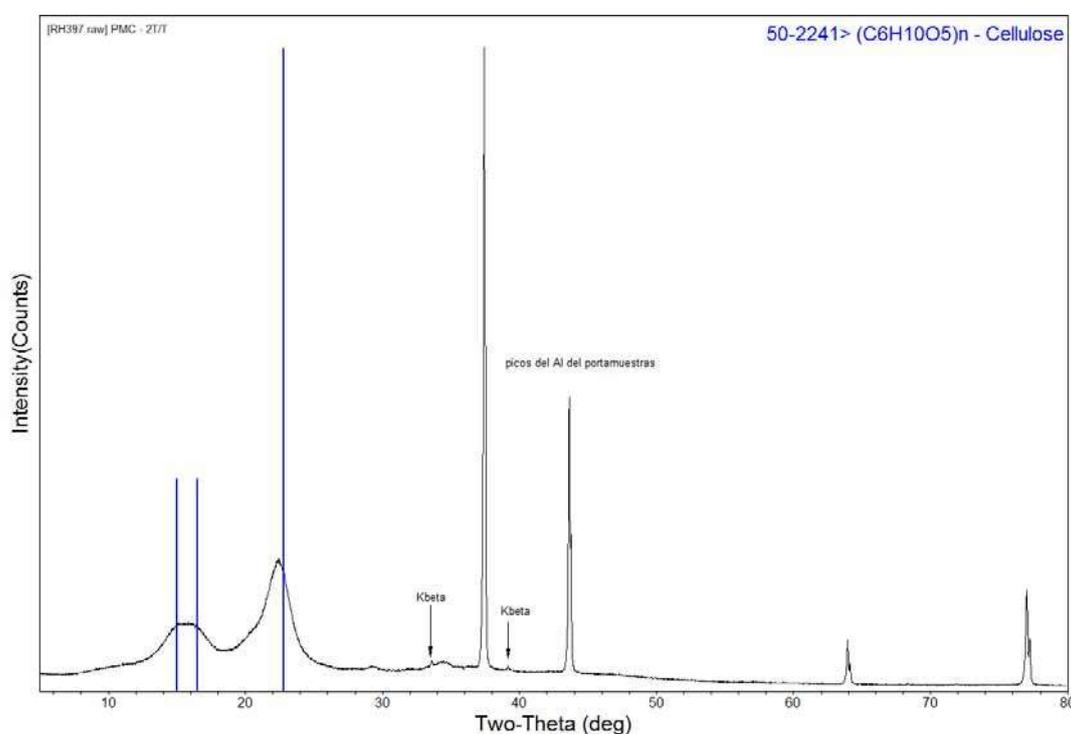


Figura 4.9: Difractograma DRX de PMC.

A diferencia del anterior, la difracción de rayos X en el material SN-PMC se representa en el mismo ángulo de 2θ y a igual rango, de 10-80°. Mostrado el difractograma en la Figura 4.10 el resultado tiene un similar acercamiento a datos reportados por Starbid y Montero en

el 2015 respecto a las nanopartículas metálicas de hierro donde evidencian señales a 22 °, 36°, 42 ° y 51° (Starbird-Pérez & Montero-Campos, 2015).

Por otra parte se tienen valores reportados con picos de reflexión específicos en 32.9°, 35.4°, 40.6°, 49.3°, 53.9°, 62.2° y 63.8° (Palos Barba, 2019). La muestra SN-PMC analizada presentó los picos característicos de reflexión al óxido férrico en 32°, 45. 5°, 56. 2° y 61.9°. Considerando que a pesar que el material PMC es modificado el pico a 23° que representa la cristalinidad no tiene una disminución aparente de intensidad. El difractograma de las nanopartículas presenta ruido apreciable porque el material SN-PMC tiene materia orgánica y presenta señales en las mismas regiones, se trata del bioagente reductor.

Mediante la determinación de Fluorescencia de rayos X se obtuvieron datos de la existencia de partículas de óxido de hierro III en el material híbrido, lo cual confirmó la presencia de concentración de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en los picos típicos de reflexión antes mencionados, dando como valor de concentración 40.95%.

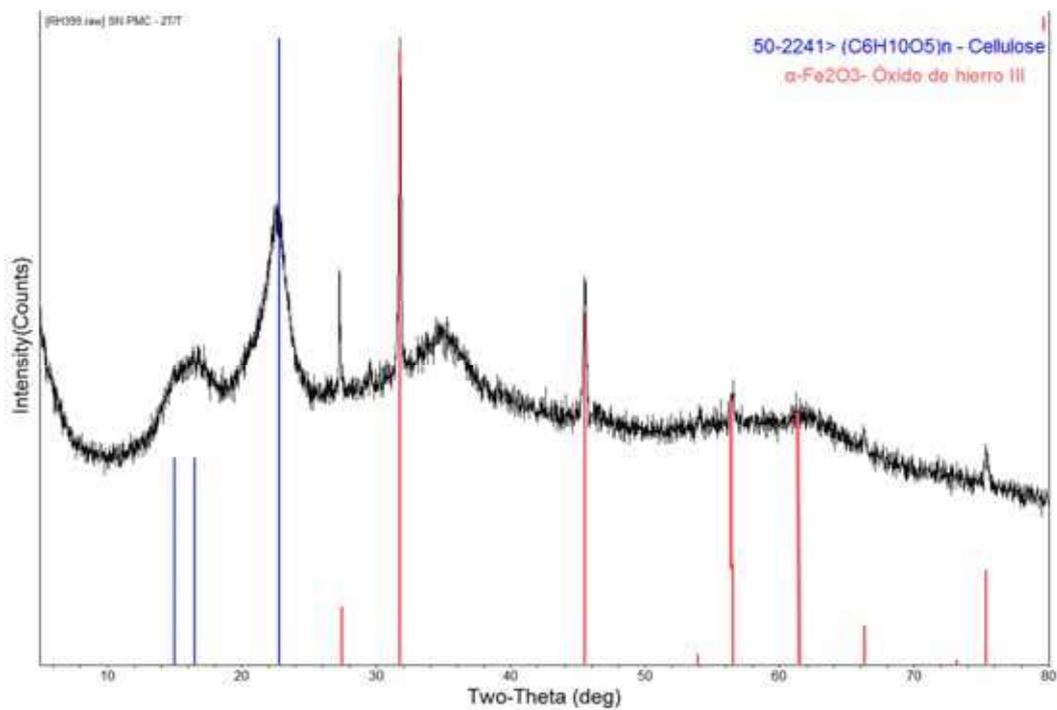


Figura 4.10: Difractograma DRX de SN-PMC.

Tabla 4.3. Confirmación de óxido de hierro III mediante Fluorescencia de rayos X.

PMC		SN-PMC	
Fórmula	Concentración	Fórmula	Concentración
SiO ₂	0.95%	SiO ₂	0.95%
P ₂ O ₅	0.49%	P ₂ O ₅	1.78%
SO ₃	0.24%	SO ₄	45.75%
Cl	0.23%	Cl	0.03%
CaO	2.91%	MnO	0.20%
C ₆ H ₁₀ O ₅	95.18%	Fe₂O₃	40.95%
		C ₆ H ₁₀ O ₅	10.34%

4.4.3 Determinación de Microscopía Electrónica de Barrido

En las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (Figura 4.11), se puede observar que el ancho de las fibras es mayor a una micra (Velázquez y col., 2020), de acuerdo a la longitud de la fibra hay tres tamaños característicos de anchura aproximada (Figura 4.11 D), la mayor es de 44 μm , seguido de 24 μm y la menor de 7 μm . En este caso, los tratamientos mecánicos de desfibrilación y refinado permitieron obtener partículas de microcelulosa, apreciando su separación gradual. La aglomeración de las mismas es por su carga eléctrica que impiden su detección (Bonilla y col., 2014). Estas fibras presentan diversos tamaños alcanzando más de 600 μm (López Vázquez y col., 2020).

Se formaron fibras entrelazadas con pliegues y torceduras, agregados de las mismas esto debido al enlace de unión del hidrógeno entre los grupos OH y COOH- existentes en el material. Los cambios estructurales en el cuerpo de la fibra y en la ultraestructura de las fibras que se originan por dos tipos de deformaciones, las naturales o inducida; las naturales son las propias del árbol y las inducidas por impacto mecánico deliberado o por el procesamiento. Las deformaciones inducidas son causadas principalmente por la falla por compresión axial de la pared durante el procesamiento de la pulpa (Serrato Rodríguez & Ruiz Marines, 2017).

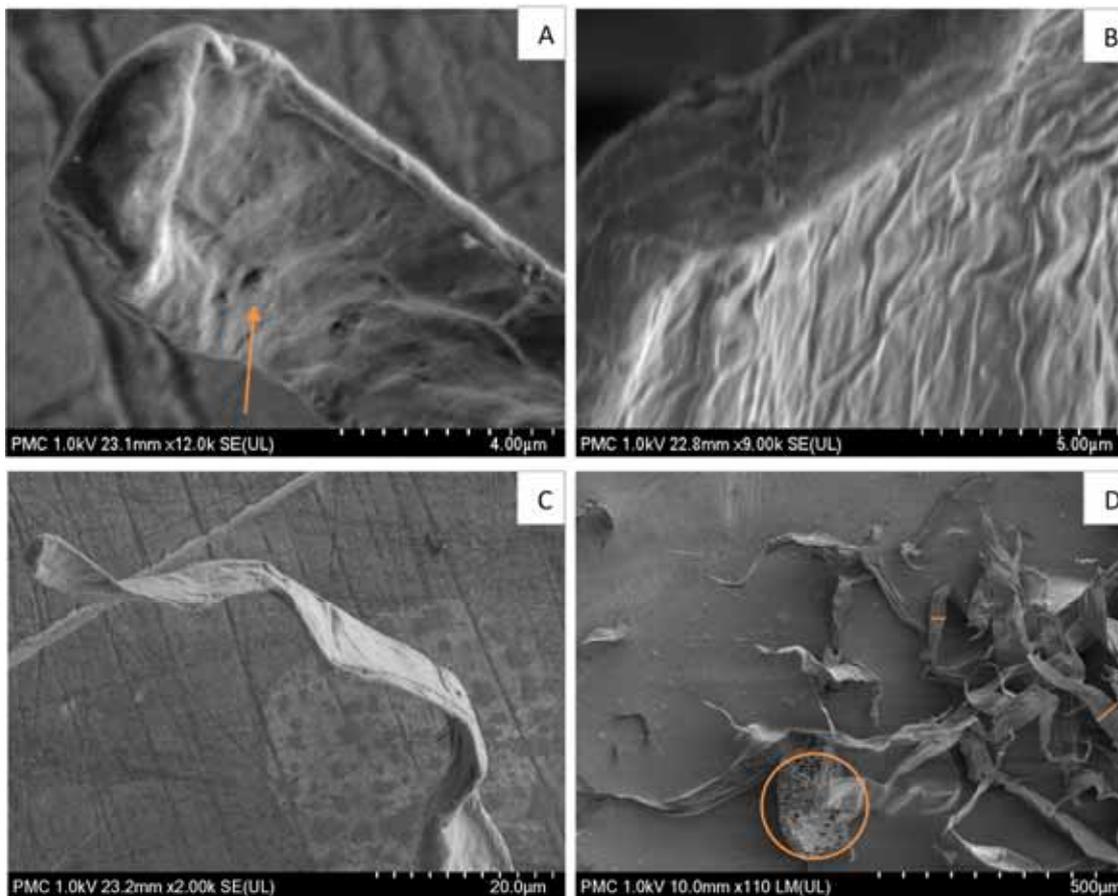


Figura 4.11: Micrografías de análisis MEB de material PMC.

A pesar de la remoción de una gran cantidad de componentes iniciales, en las fibras de celulosa se distinguen ciertas partículas esféricas sobre algunas fibras (Figura 4.11 A). Esto es atribuido a la presencia de tiloses, los cuales cubren los orificios de las paredes celulares cuando las fibras son sometidas a presión o estrés. Este fenómeno llega a ser bastante común, pero su presencia no es uniforme, solo aparece en zonas aisladas de algunas fibras (Pulido Barragán, 2019). Respecto a la micrografía D en la Figura 4.11, se enfoca mediante un círculo una especie de tejido vegetal llamado parénquima, forma masas continuas de células en la corteza y en la médula de los tallos del árbol de *Moringa oleífera* Lam. (Megías Manuel y col., 2020).

En la Figura 4.12 se muestra un recuadro amarillo y dos puntos sobre la imagen a 30 micrómetros donde el análisis la cantidad en % peso de los elementos carbono y oxígeno, elementos característicos de la celulosa, a su vez se reflejan otros elementos como es el caso del magnesio y calcio, dichos elementos son característicos de las membranas de las células vegetales de la *Moringa oleífera* Lam., formando parte de sustancias extraíbles, del contenido presentado en la Tabla 1.1.

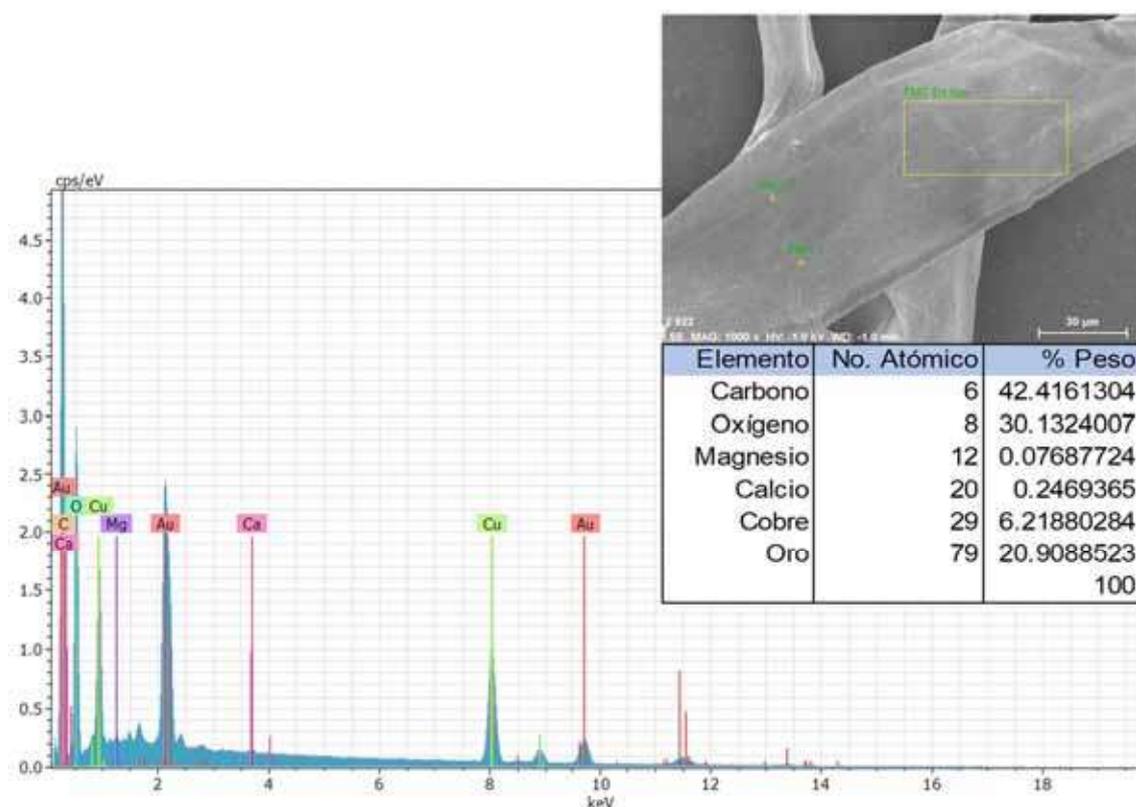


Figura 4.12: Análisis EDS de material PMC.

A continuación, se muestran las micrografías del material híbrido, fibras celulósicas modificadas con partículas de hierro (SN-PMC). En la microscopía mostrada en la Figura 4.13 puede observarse la incorporación de las partículas de óxido de hierro que se depositaron sobre la superficie de las fibras, las cuales debido a la magnificación de la imagen muestran una morfología de forma granular de las partículas férricas. Cabe mencionar que la

deposición de óxido de hierro sobre la superficie de las fibras no es completamente uniforme debido a la superficie no homogénea de las fibras.

El análisis EDS indica una mayoritaria concentración de 38.74 % en peso de Hierro (Figura 4.14) incorporado en las fibras, esta concentración puede ser atribuida por la característica de porosidad de las fibras como madera latifoliada.

Las partículas granulares de óxido de hierro tienden a la formación de aglomeración en la superficie de las fibras, posiblemente es debido a sus propiedades magnéticas, sin embargo, los aglomerados presentes en las micrografías (Figura 4.13 B) tienen superficie uniforme y compacta (Cervantes Mendiola, 2021).

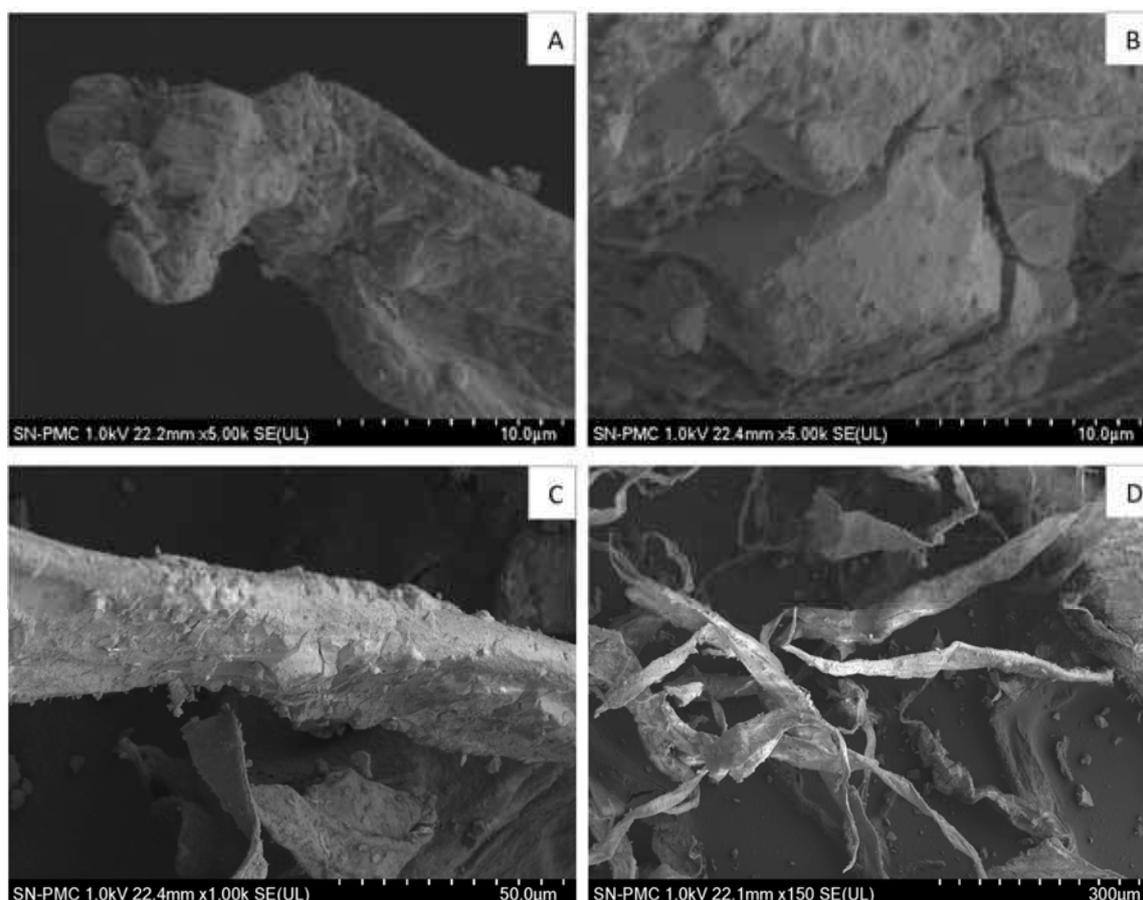


Figura 4.13: Micrografías de análisis MEB de material SN-PMC.

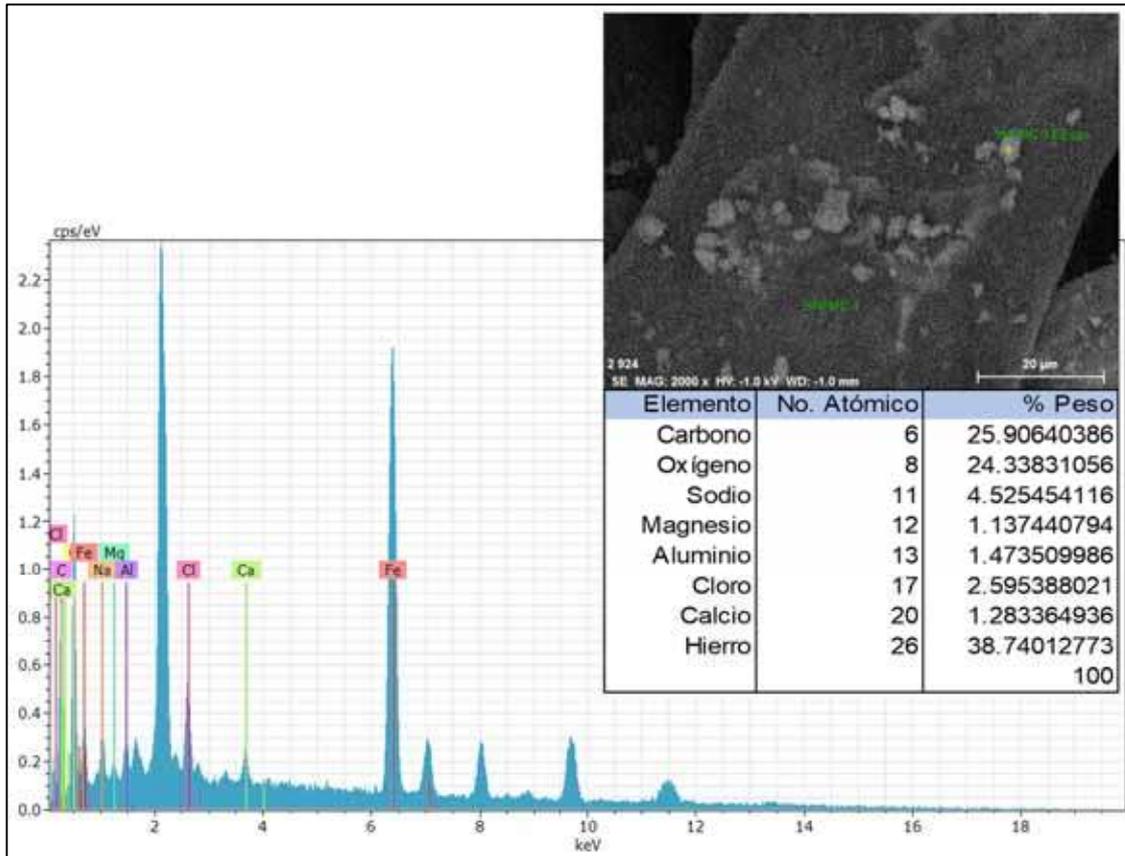


Figura 4.14: Análisis EDS en material SN-PMC.

4.4.4 Determinación de Potencial Z.

En la determinación del material SN-PMC, el pH de la solución del material SN-PMC fue de 6. Se presenta que la superficie del material se encuentra cargada de manera negativa hasta un pH de 4, siendo en ese valor de pH su punto isoeléctrico, mientras que en el material PMC también se observó la presencia de tener punto isoeléctrico en el valor de pH a 4.5, por lo tanto en el proceso de adsorción de cadmio el pH será una variable dependiente para la remoción en el sistema adsorbato-adsorbente (Figura 4.15), esto se atribuye a la desprotonación de los grupos amino en las redes poliméricas. Se relaciona con el aumento de grupos $-Fe-OH$ así como con los grupos aminos en el material, capaces de protonarse o desprotonarse dependiendo del pH en el medio (Pérez Lagos, 2019).

Si el pH de la solución acuosa a contactar con el adsorbente es superior al valor de pH donde se encuentra el punto isoeléctrico, en este sentido a un pH superior a 4 o 4.5, la superficie del óxido se cargará negativamente lo que permitiría la adsorción de especies catiónicas (Dany Santiago, 2021) mediante intercambio de cationes con los iones hidrógenos o bien mediante formación de pares iónicos o atracción electrostática (Pérez Lagos, 2019).

La superficie de los óxidos metálicos sólidos se carga eléctricamente al entrar en contacto con soluciones acuosas iónicas. La determinación del potencial zeta se relaciona justamente con la carga eléctrica en la superficie del sólido adsorbente, y corresponde al pH al cual la carga eléctrica superficial del sólido es igual a cero, Sin embargo, en soluciones acuosas la superficie de los óxidos metálicos se encuentran hidroxilada generándose cargas eléctricas superficiales (Pérez Lagos, 2021).

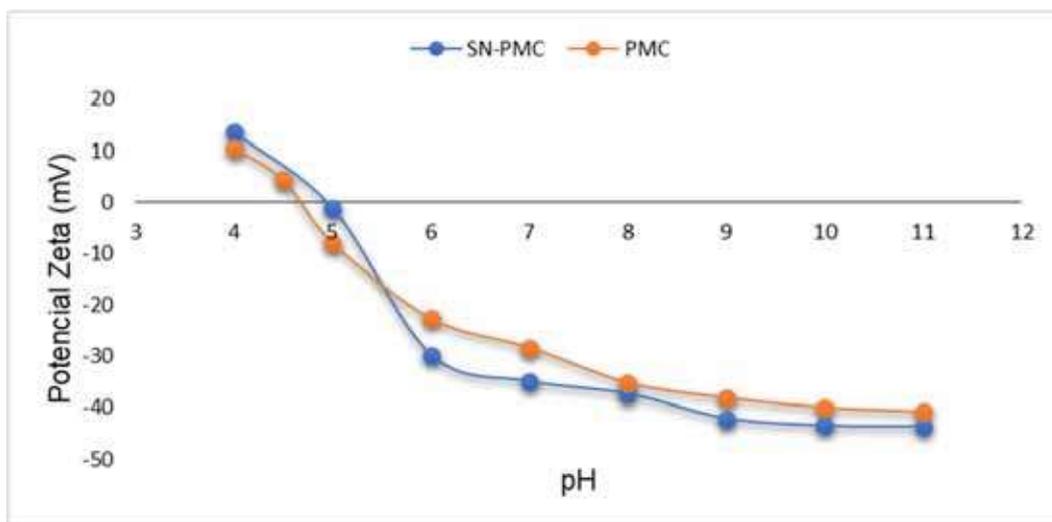


Figura 4.15: Potencial Z de materiales adsorbentes PMC y SN-PMC.

4.5 Proceso de Adsorción tipo batch.

4.5.1 Cinética

La cinética de adsorción describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en el que se alcanza el equilibrio (Jarquín, 2020). En general, la remoción de cadmio depende de mecanismos químicos que implican las interacciones de los iones metálicos de Cd^{+2} con grupos funcionales específicos asociados con la pared celular del adsorbente y las nanopartículas de hierro. Por lo tanto, la cinética de adsorción muestra la evolución de cada una de las etapas por las que se lleva a cabo en determinado tiempo, y también indica el tiempo de contacto del proceso (Peñañiel y col., 2022). A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la cinética de adsorción de cadmio realizados por triplicado a temperatura ambiente 25°C durante 24 horas en agitación constante, utilizando respectivamente PMC y SN-PMC como adsorbentes. En la figura 4.16 se describe la evolución de la remoción respecto al tiempo y se observó que el material PMC tiene un tiempo de contacto a los 350 minutos con un porcentaje de remoción del 69.0889 % y el material SN-PMC tuvo contacto en un tiempo de 300 minutos donde se obtuvo el más alto por ciento de remoción de cadmio con un valor de 89.3578%, siendo un resultado superior visto en la Figura 4.16 en comparación al material sin modificar. La capacidad de adsorción es una de las características más importantes del adsorbente, en la Figura 4.17 se muestra la cantidad de cadmio II (adsorbato) que puede retenerse en el material PMC y SN-PMC (adsorbentes) por unidad de masa, teniendo una capacidad mayor el material híbrido debido a su modificación.

En la cinética de adsorción del cadmio mediante el material híbrido PMC y SN-PMC, se lleva una remoción tardía caracterizando una primera fase de la adsorción en ambos materiales, la segunda fase de adsorción continuó hasta llegar a su equilibrio de reacción. El sistema de adsorción mediante el material PMC tiene respuesta a una remoción más rápida al SN-PMC hasta el punto de 200 minutos, desde ese punto la velocidad de reacción del material SN-PMC fue rápida, llegando al equilibrio a un por ciento de remoción superior y un tiempo de contacto menor en comparación al PMC.

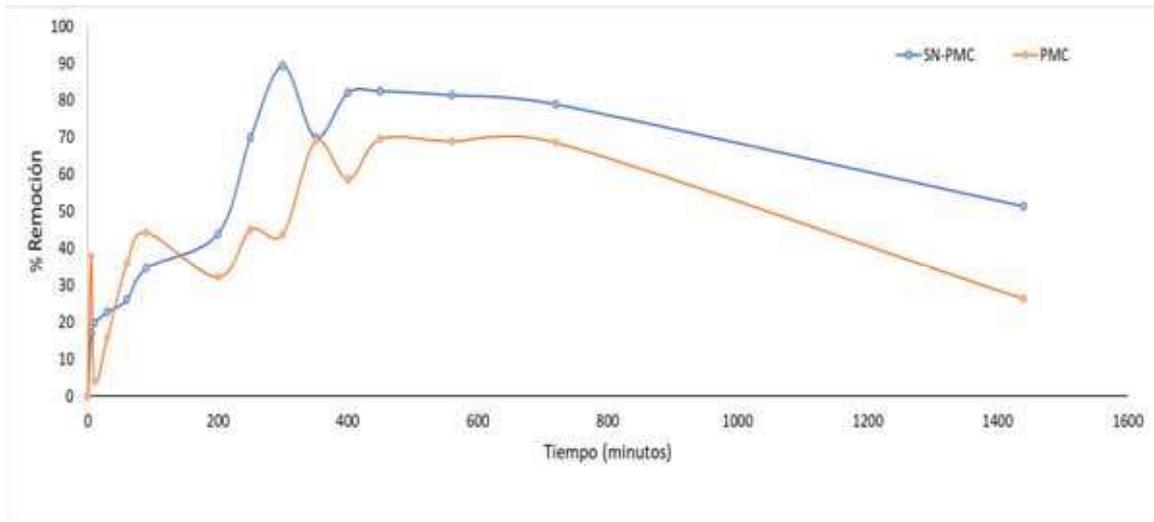


Figura 4.16: Cinética de adsorción de cadmio mediante PMC y SN-PMC.

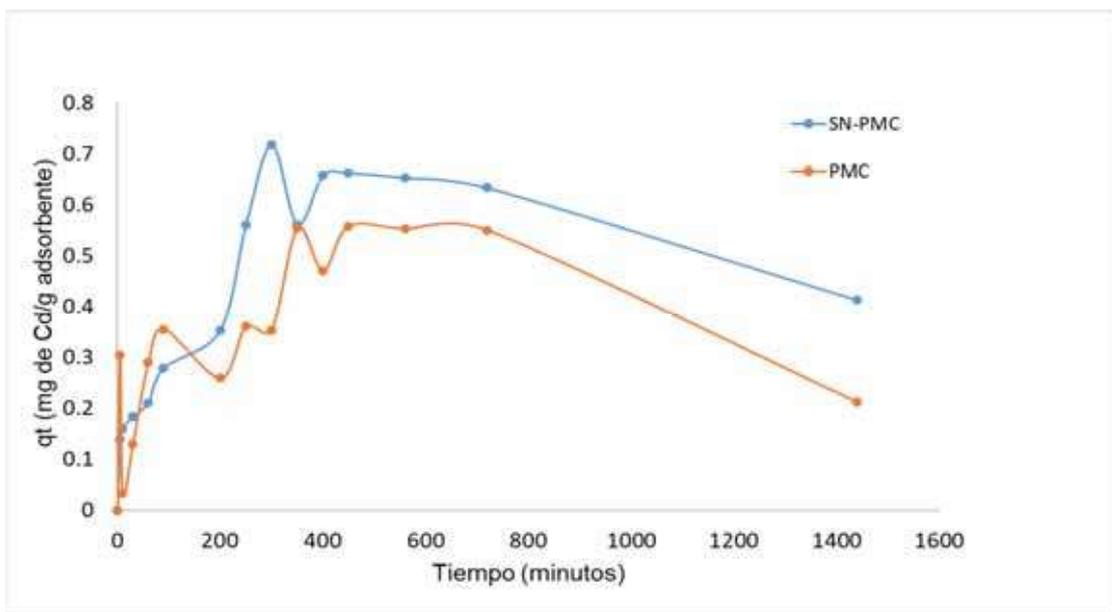


Figura 4.17: Capacidad de adsorción de PMC y SN-PMC para la remoción de Cd (II).

El proceso de adsorción del ion Cd^{+2} muestra una evolución activa hasta los 720 minutos en ambos materiales como es de notarse en las Figuras 4.16 y 4.17, en ese instante los adsorbentes PMC y SN-PMC llegan a la saturación e inicia la desorción en el proceso durante los minutos posteriores hasta los 1400 minutos del tiempo estudiado.

4.5.2 Modelos cinéticos

En el procesos de adsorción de cadmio con PMC se observa en la Figura 4.18 que en la primera fase de la cinética existe una lenta capacidad de adsorción en los primeros 5 a 120 minutos de contacto, caso similar sucede con SN-PMC, donde la capacidad de adsorción es lenta aún hasta los 200 minutos como se muestra en la Figura 4.19, esto es debido al fenómeno de adsorción superficial, en donde el proceso de transporte y difusión del adsorbato tiene lugar a una baja velocidad entre la película y el material adsorbente. La segunda fase se debe a una difusión lenta de los iones de cadmio y a fenómenos de superficies, indicando el paso limitante de la velocidad y el tipo de adsorción que se lleva en el sistema (Rodríguez Marcelo, 2022), siguiendo su proceso hasta tener el incremento ascendente de la capacidad de adsorción después de un tiempo de contacto de 200 minutos, logrando la estabilidad de reacción después de 300 y 350 minutos del contacto, respectivamente. La adsorción de cadmio tiene origen a una capacidad de adsorción en PMC (q_t) de 0.5545 mg de Cd/g de y en SN-PMC de 0.7171 mg de Cd/g de adsorbente.

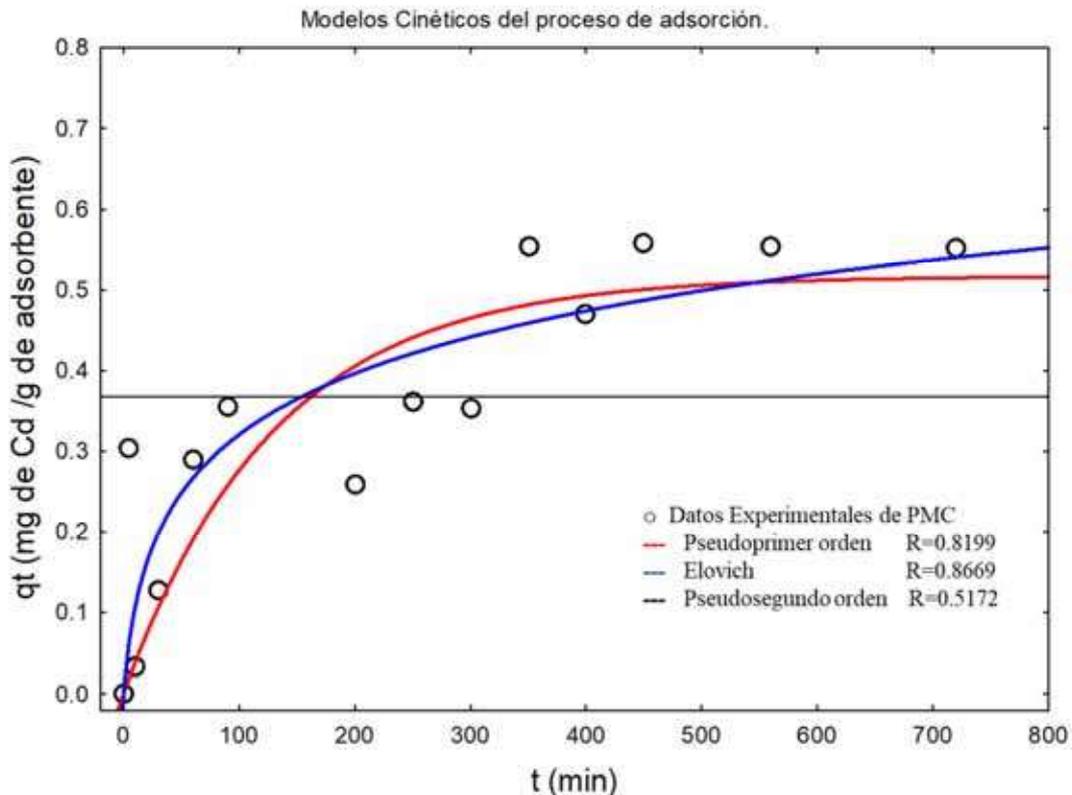


Figura 4.18: Modelos cinéticos evaluando el adsorbente PMC.

Al comparar las cinéticas de reacción entre los dos adsorbentes se puede observar que se lleva una lenta remoción de cadmio en los primeros minutos, esto sugiere que la unión de iones de cadmio con los sitios activos del adsorbente se produce preferentemente después de los 200 minutos, esto se cumple debido a que la cantidad de los adsorbentes PMC y SN-PMC se dispersa uniformemente facilitando el contacto entre grupos activos de la superficie del material adsorbente con el ion metálico, produciendo una mayor captura dirigida a atracciones electrostáticas (Arcos, 2022).

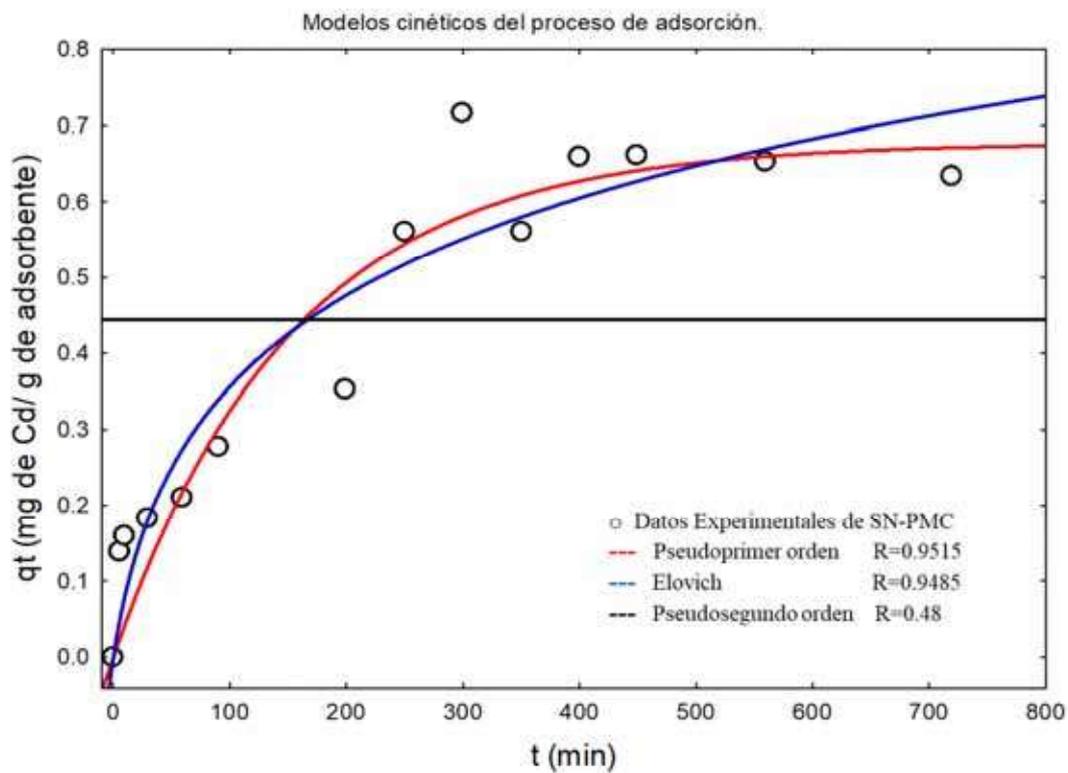


Figura 4.19: Modelos cinéticos evaluando el adsorbente SN-PMC.

El tiempo de equilibrio para los dos sistemas es a los 300 min y superior al mismo, respectivamente al material adsorbente, lo cual puede estar indicando que el mecanismo de adsorción en superficie puede ser similar, sin embargo, la capacidad de remoción para SN-PMC es significativamente mayor en comparación de PMC y representando un porcentaje de remoción mayoritario. La capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción son igualmente importantes en los experimentos de adsorción debido a que ambos factores suelen tomar parte en la decisión de acción de un adsorbente dado en su efecto.

La determinación de la cinética de adsorción de cadmio en las sustancias adsorbentes es necesario para establecer la velocidad de adsorción de cada uno de los adsorbentes en condiciones de tipo batch y dinámicas, es decir, más cercanas a las de uso real, denominado pruebas en columna. Estos estudios ofrecen como resultados experimentales los tiempos máximos de adsorción, porcentajes de adsorción de contaminantes y la saturación de los adsorbentes seleccionados. Y tienen el objetivo de estudiar el mecanismo de adsorción y comprender mejor el comportamiento de las sustancias reactivas para disminuir costes, e incrementar la eficiencia del filtro (Belmont Ráfales, 2020). Por ello, es considerable someter la cinética a modelación para ver un ajuste o acercamiento correspondiente a la cinética para obtener parámetros importantes del proceso de adsorción, en la Figura 4.18 y 4.19 se evaluaron los adsorbentes PMC y SN-PMC con los modelos de Pseudoprimer orden, Elovich y Pseudo segundo orden. En la Figura 4.18 el material PMC no presenta un ajuste representativo a los valores experimentales de la adsorción, sin embargo, donde presenta un comportamiento con similitud es el modelo de Elovich con valor de $R=0.8669$ y en la Tabla 4.4 se muestran los parámetros de los modelos cinéticos y el valor de la capacidad de adsorción calculada es de 0.4814 mg/g . En cuanto al modelo de Pseudo primer orden el comportamiento es parecido al modelo Elovich, pero tiene una R menor lo que hace serlo menos relacionado y el modelo de Pseudo segundo orden es distinto a los valores obtenidos mediante experimentación y no aplica para la cinética de este proceso. Mientras que los modelos cinéticos sobre el material SN-PMC observados en la Figura 4.19 se visualizó que a pesar de no existir un ajuste en su totalidad en los modelos antes mencionados, el modelo de Pseudo primer orden si es función de un acercamiento muy considerable y el comportamiento de la curva es característico a los resultados experimentales del sistema adsorbato-adsorbente del SN-PMC, teniendo el coeficiente de determinación un valor de $R=0.9515$ que si bien no se acerca totalmente a 1 es el que mejor modela el proceso por su comportamiento, se puede mencionar los parámetros obtenidos en la Tabla 4.4, se tiene una capacidad de adsorción calculada del 0.5817 mg/g . Respecto al modelo Elovich se comporta de una manera muy similar (Figura 4.18) a Pseudo primer orden, pero su ajuste es menor, en vista del valor de $R=0.9485$ y el modelo de pseudo segundo orden no es ajustable para la cinética del sistema SN-PMC, debido a que la variabilidad sobre los datos experimentales se refleja ampliamente, ocurre el mismo caso para el material PMC.

Tabla 4.4. Modelos cinéticos de adsorción de Cd (II) mediante PMC y SN-PMC.

Modelo	Cinética de adsorción de Cd (II) mediante el material PMC.				
	Material	Parámetros	R	q_t cal. (mg/g)	q_t exp. (mg/g)
$qt = qe(1 - e)^{(-K_1t)}$ Pseudo primer orden	PMC	$K_1(\text{min}^{-1}) = 0.0143$ $q_e(\text{mg/g}) = 0.4425$	0.8199	0.3669	0.5545
	SN-PMC	$K_1(\text{min}^{-1}) = 0.0076$ $q_e(\text{mg/g}) = 0.5169$	0.9515	0.5817	0.7171
$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$ Elovich	PMC	$\alpha(\text{g/mg}) = 0.0177$ $\beta(\text{g/mg}) = 8.7428$	0.8669	0.4814	0.5545
	SN-PMC	$\alpha(\text{g/mg}) = 0.0099$ $\beta(\text{g/mg}) = 5.0306$	0.9485	0.4438	0.7171
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ Pseudo segundo orden	PMC	$k_2(\text{g/mg} \cdot \text{min}) = -$ 40941.1 $q_e(\text{mg/g}) = 0.7$	0.5172	0.1992	0.5545
	SN-PMC	$K_2(\text{g/mg} \cdot \text{g}) = -44016.1$ $q_e(\text{mg/g}) = 0.9$	0.48	0.2393	0.7171

4.5.3 Efecto de Dosis del adsorbente en el proceso de adsorción tipo batch.

El proceso de adsorción también está en función de la dosis de adsorbente, con PMC y SN-PMC. Para determinar la dosis óptima del adsorbente se utilizó un volumen de 20 mL de la solución de estándar de cadmio a 5 mg/L y agitación constante (100 rpm); las cantidades de dosis evaluadas de dichos materiales adsorbentes fueron las siguientes: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.6, 0.07, 0.08, 0.09 y .1 g. En la Figura 4.18 se muestran los resultados obtenidos, se puede observar que la dosis óptima de PMC y SN-PMC de adsorbente fue de 0.9 g y 0.1 g con un porcentaje de remoción de 59.09.1% y 63.43% del contaminante respectivamente. En el aumento de la dosis de ambos adsorbentes, la cantidad de iones Cd II adsorbidos fue aumentando. Esto puede ser explicado debido a que la eficiencia de eliminación aumenta significativamente con un aumento en la dosis de adsorbente, en este sentido la remoción será en porcentaje mayor con el aumento de sitios activos (Arcos, 2022).

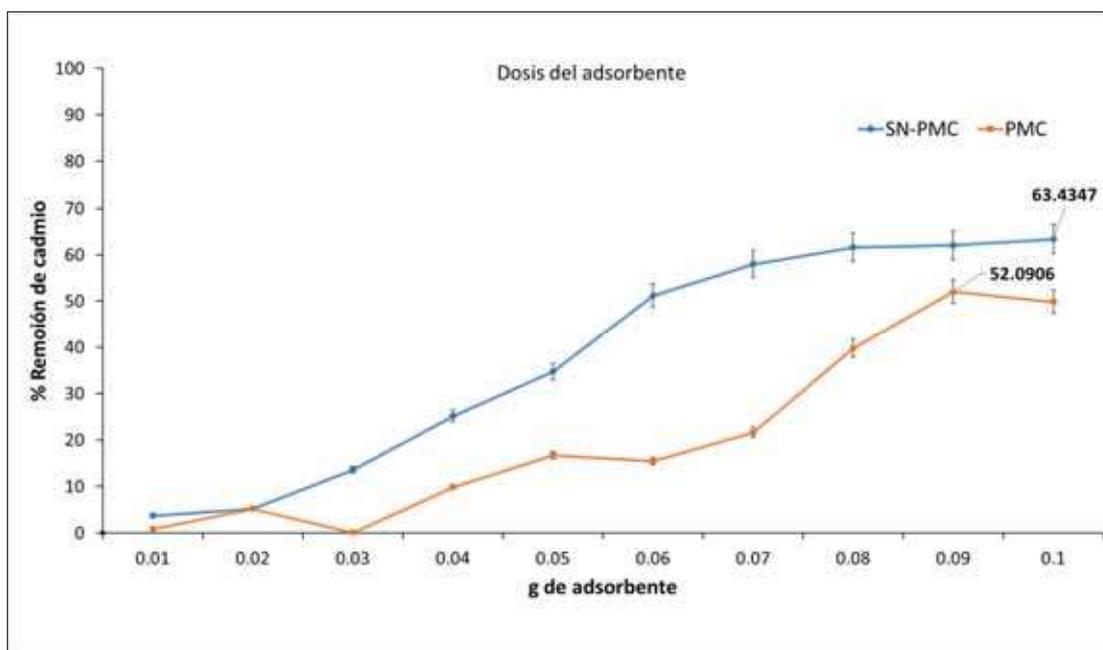


Figura 4.20: Efecto de la Dosis de los adsorbentes PMC y SN-PMC en la remoción de cadmio.

4.5.4 Efecto de pH en un sistema de adsorción.

El efecto del pH es significativo en la adsorción de cadmio por arriba del pH=4, esto es considerando la carga superficial del material en la solución acuosa. La remoción superior de cadmio es 76.8923% con el adsorbente PMC que se encuentra especialmente en forma de catión (Cd^{+2}) según el diagrama de especies de cadmio en función del pH (Figura 2.6), sin embargo, se obtuvo un por ciento de remoción total, 100 % en el valor pH de 5 con el adsorbente híbrido, lo cual hace preferencia debido a la coexistencia mayoritaria en esta zona de pH. En general, la adsorción de los contaminantes típicos del agua aumenta al disminuir el pH (Quintana, 2019), sin embargo, someter el pH de la solución a un valor de 5 mejora el proceso debido a la carga superficial de ambos materiales adsorbentes (PMC y SN-PMC) y a la especiación agrupada de cationes de cadmio en la solución contaminada a ese valor predicho de pH.

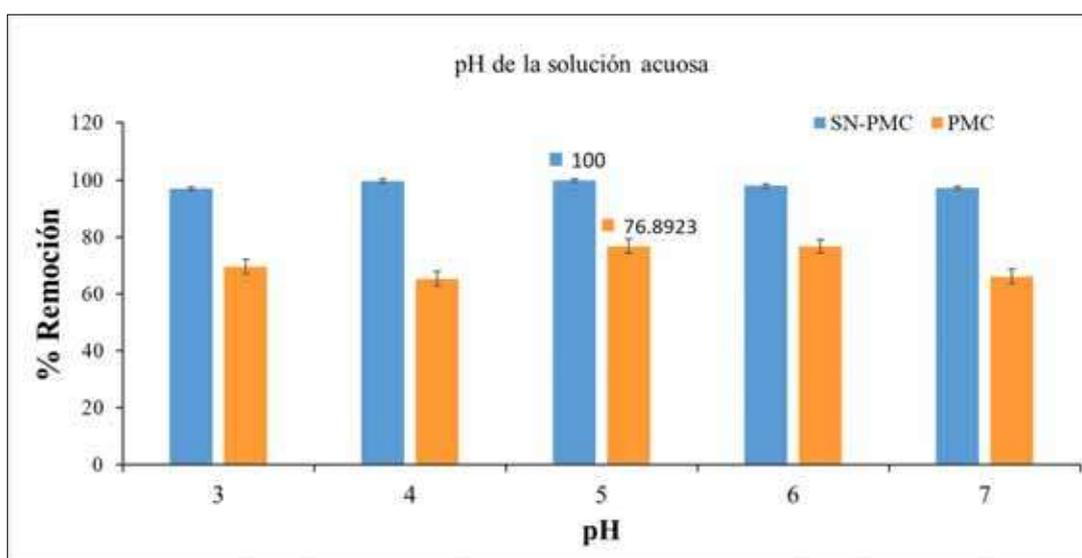


Figura 4.21: Efecto del pH de la solución acuosa en el proceso de adsorción para la remoción de cadmio.

4.5.5 Isotermas de equilibrio de adsorción

Para obtener la isoterma de un determinado adsorbato se realizan experimentos en los cuales la solución (concentrada en cadmio o solución contaminada) con concentración inicial conocida se hace pasar por el material adsorbente correspondiente a determinada temperatura y a un pH específico de la solución contaminada. Después de la adsorción se mide la concentración de la solución filtrada C_e , y la diferencia de concentraciones es la cantidad de sustancia disuelta que se adsorbió por PMC y SN-PMC, respectivamente. Esta diferencia se divide entre la cantidad de adsorbente utilizado y la relación obtenida representa la capacidad de intercambio en el equilibrio (q_e) y se grafica contra la concentración de equilibrio C_e , que es la concentración (ideal) del adsorbato en la cual se detiene el proceso de adsorción (Nolasco, 2022).

En las Figuras 4.20, 4.21 y 4.22 se aprecian las isotermas de adsorción a temperatura de 25°C, 30°C y 40 °C, respectivamente, del material modificado (SN-PMC) y del material sin modificar (PMC) a distintos pH de la solución enriquecida por cadmio, en ellos se ve la diferencia de comportamiento de la cantidad de ion retenido en el adsorbente de cada material respecto a la concentración del adsorbato, como es de observarse tienen características similares, y tienen la particularidad de tener una mayor retención de Cd^{+2} en el pH=5.

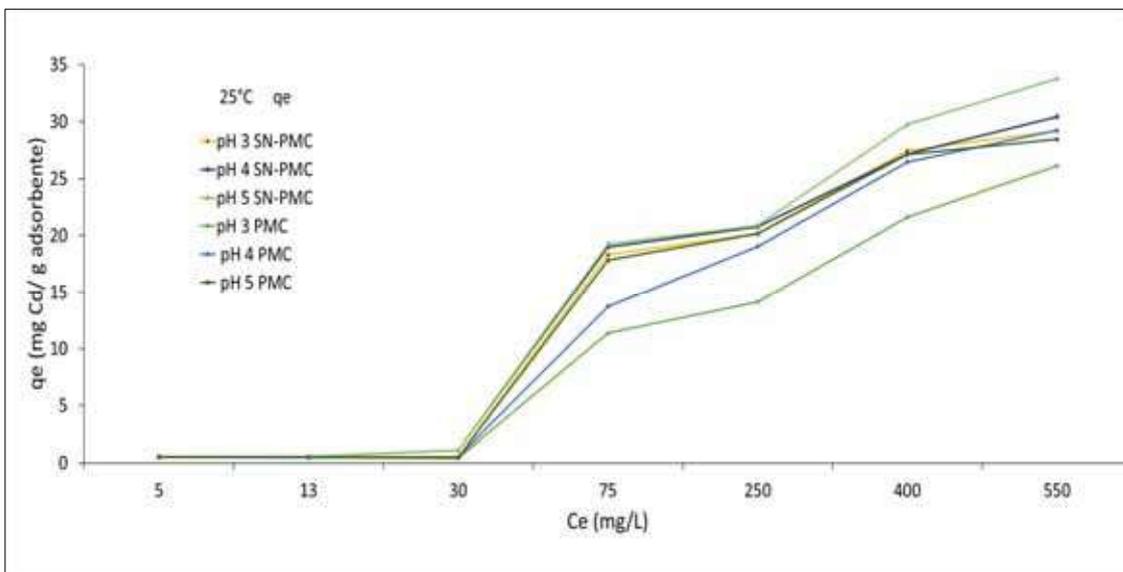


Figura 4.22: Isooterma a 25 °C y pH 3, 4 y 5 en material PMC y SN-PMC.

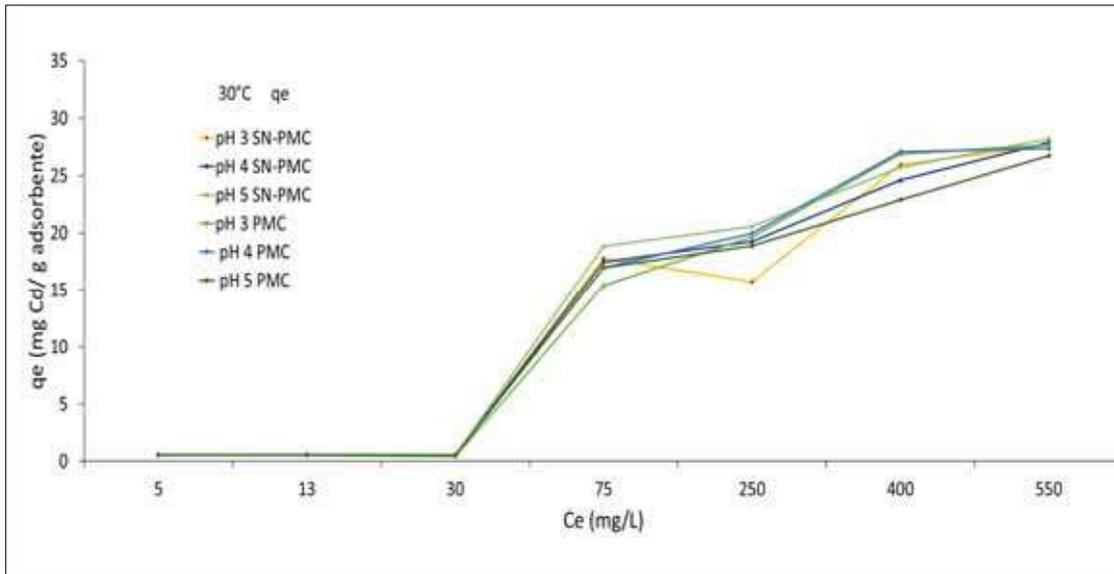


Figura 4.23: Isoterma a 30 °C y a pH 3, 4 y 5 en material PMC y SN-PMC.

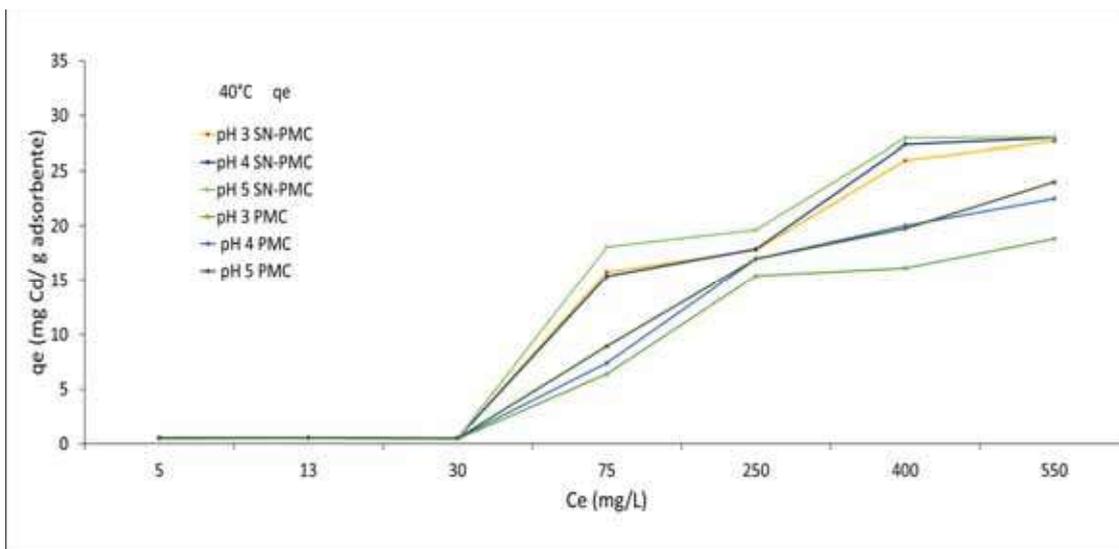


Figura 4.24: Isoterma a 40°C y pH 3, 4 y 5 en material PMC y SN-PMC.

Sin embargo, no son iguales, la isoterma superior en adsorción del material PMC es a la temperatura de 25°C y pH a 5, específicamente en la concentración de 550 ppm tiene una $q_e=28.45$ mg/g, de igual manera las demás isotermas tienen su mayor retención de cadmio en el adsorbente en la concentración más alta y en valor de pH, dando la isoterma de 30°C como resultado una $q_e=23.74$ mg/g y la isoterma a temperatura de 40° obtuvo una $q_e=24.00$ mg/g.

Las isotermas de adsorción del material modificado (SN-PMC) también se observan en las Figuras 4.20, 4.21 y 4.22 a distintos pH, en ellos se ve la diferencia de comportamiento en la cantidad del ion retenido respecto a la concentración del adsorbato, comparten características similares, como la particularidad de tener una mayor cantidad de cadmio retenido en el pH=5 y en la concentración más alta de 550 ppm, sin embargo no son iguales, el resultado superior es a la temperatura de 25°C con un valor de $q_e=33.75$ mg/g, la isoterma de 30°C como resultado una $q_e=28.19$ mg/g y la isoterma a temperatura de 40° obtuvo una $q_e=29.00$ mg/g.

Como se ha hecho mención, la mayor cantidad de ion (Cd^{+2}) retenido en ambos materiales se obtuvo a un pH de 5 de la solución acuosa, en las tres distintas temperaturas (25, 30 y 40°C) de isotermas. Por tanto, se consideraron las isotermas de PMC y SN-PMC a esas condiciones para el ajuste mediante los modelos de equilibrio.

4.5.6 Modelos de isotermas

Las principales variables que modifican las fuerzas del proceso de adsorción son las propiedades fisicoquímicas de los componentes, la temperatura y el pH de la disolución (Pérez-Botella y col., 2019). En la Tabla 4.5 se describen los parámetros y la cantidad de ion retenido en el proceso de adsorción de cadmio, el proceso de adsorción con el material PMC tuvo el mayor ajuste con $R=0.989$ a la temperatura de 25°C mediante el modelo de Langmuir, en la isoterma de 30°C también fue en modelo de Langmuir a $R=0.95$ y la isoterma de 40°C tuvo acercamiento de $R=0.982$ mediante el modelo de Freundlich. La adsorción del material SN-PMC tuvo un coeficiente de determinación de $R=0.98$ en la isoterma de 25°C con el modelo de Langmuir, mismo modelo tuvo acercamiento en la isoterma de 30°C con un $R=0.95$ y la isoterma a 40°C se ajustó a $R=0.99$ en el modelo de Freundlich.

Tabla 4.5. Cantidad de ion retenido y parámetros de modelos de equilibrio.

Modelo	Material	T°C	Parámetros			q_e (mg/g)		R	
						q_e cal.	q_e exp.		
Freundlich $q_e = k_F + (C_e^{1/n_F})$ k_F (mg/g) $(\frac{L}{mg})^{1/n_F}$ n_F (mg/g) $(\frac{L}{mg})^{1/n_F}$ C_e (mg/L)	PMC		k_F	n_F					
		25	0.9486	1.8158	28.07	28.45	0.94		
		30	0.9276	1.8569	22.53	23.74	0.93		
		SN-PMC	40	0.4051	1.5326	23.67	24	0.982	
	25		0.8994	1.7259	30	33.75	0.95		
	30		1.0738	1.8949	27.52	28.19	0.93		
			40	0.9654	1.8248	28.9	29	0.99	
Langmuir $q_e = \frac{Q_0 * b * C_e}{1 + (b + C_e)}$ b (L/mg) Q_0 (mg/g) C_e (mg/L)	PMC		Q_0	b					
		25	36.88	0.003	27.7	28.45	0.989		
		30	32.283	0.007	24.14	23.74	0.95		
		SN-PMC	40	36.88	0.003	21.1	24	0.98	
	25		36.39	0.006	32.4	33.75	0.98		
	30		34.523	0.007	27.2	28.19	0.96		
		40	36.36	0.006	27.8	29	0.956		
Freundlich-Langmuir $q_e = \frac{k_{sips}(C_e^{n_{sips}})}{1 + ((a * C_e)^n)}$ k_{sips} (mg/g) a (mg/L) n_{sips} C_e (mg/L)	PMC		k_{sips}	a	n_{sip}				
		25	0	4.5	0.02	26.8	28.45	0.97	
		30	0.9	0.4	0.00	15.1	23.74	0.712	
		SN-PMC	40	0.4	0.6	0	23.5	24	0.98
	25		0	3.5	0.01	31.2	33.75	0.96	
	30		3.5	0.4	0	26.2	28.19	0.87	
		40	0	3.5	0.02	28.2	29	0.964	

Para una representación gráfica del comportamiento de las isothermas de adsorción en los modelos de equilibrio, se hace una serie de figuras representativas de cada isoterma de las temperaturas 25°, 30 y 40°C. En las Figuras 4.24 a 4.26 es visible la modelación respecto al material PMC y en las Figuras 4.26 a 4.29 se modelan las isothermas a las distintas temperaturas en el material SN-PMC:

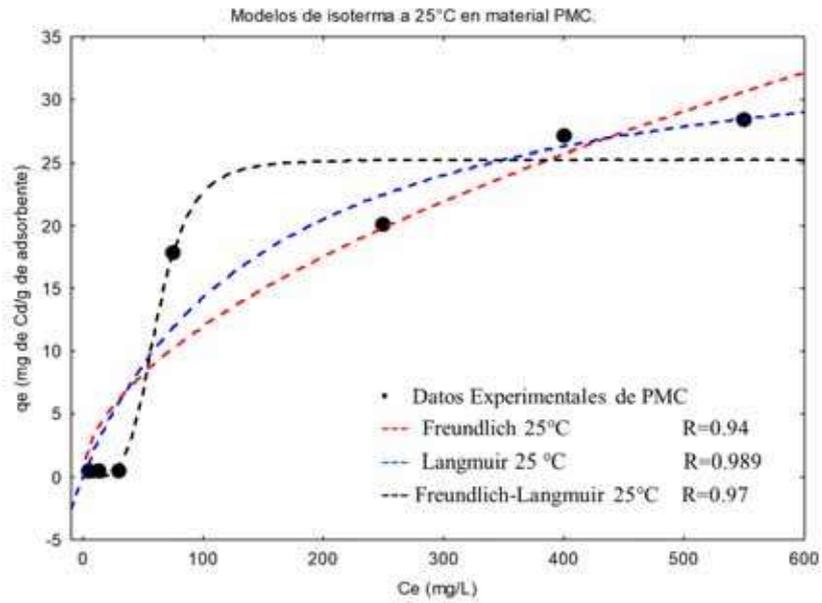


Figura 4.25: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 25°C en material PMC.

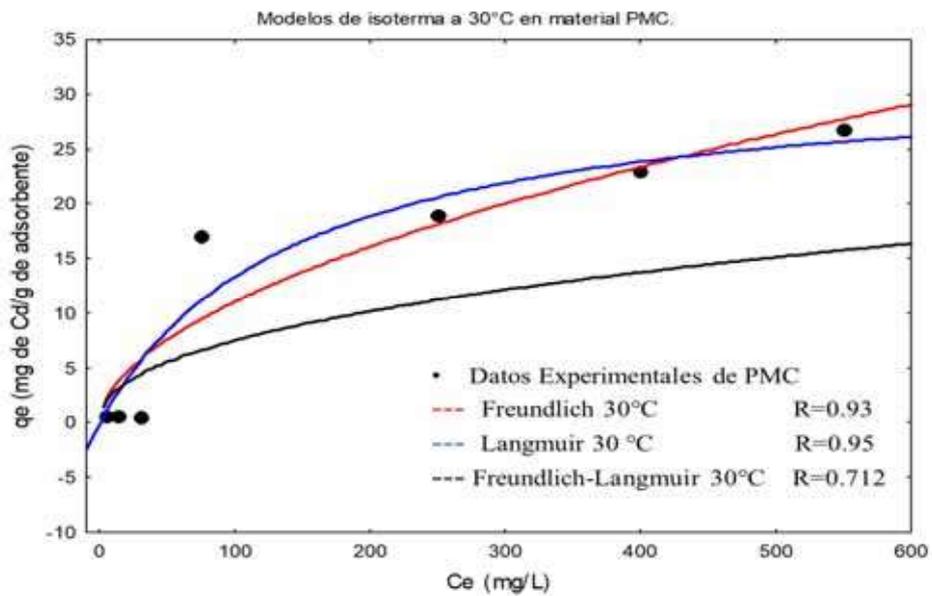


Figura 4.26: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 30°C en material PMC.

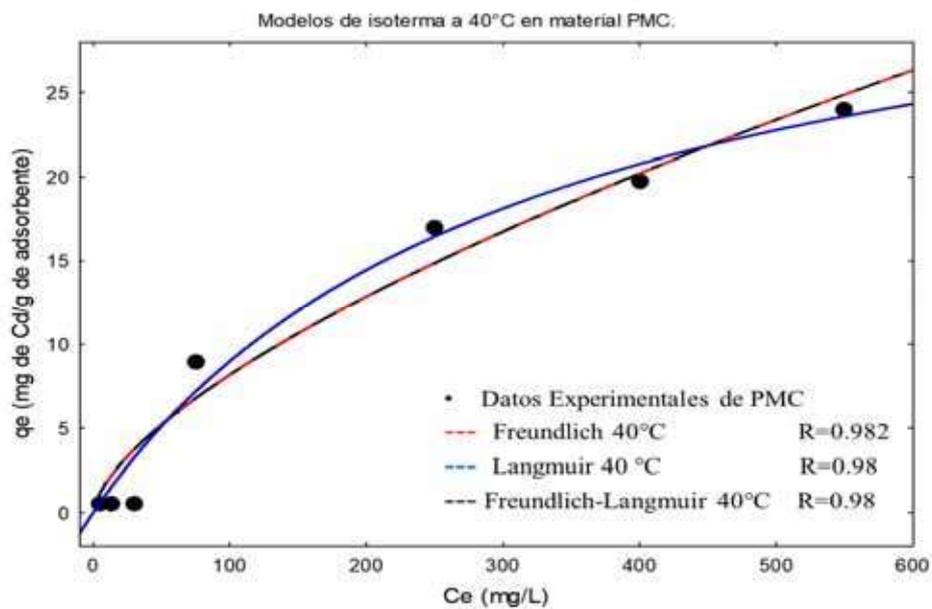


Figura 4.27: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 40°C en material PMC.

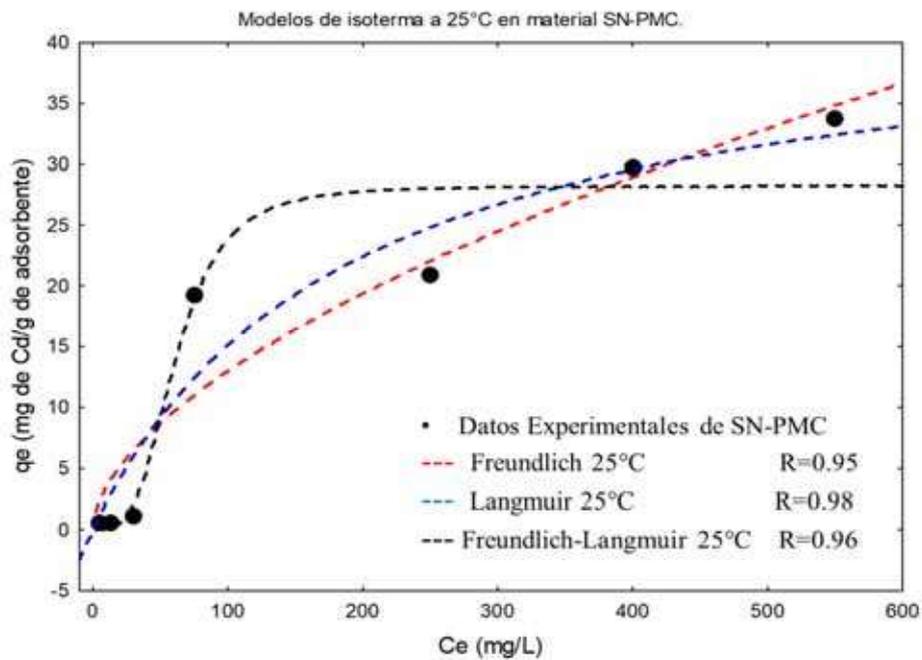


Figura 4.28: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 25°C en material SN-PMC.

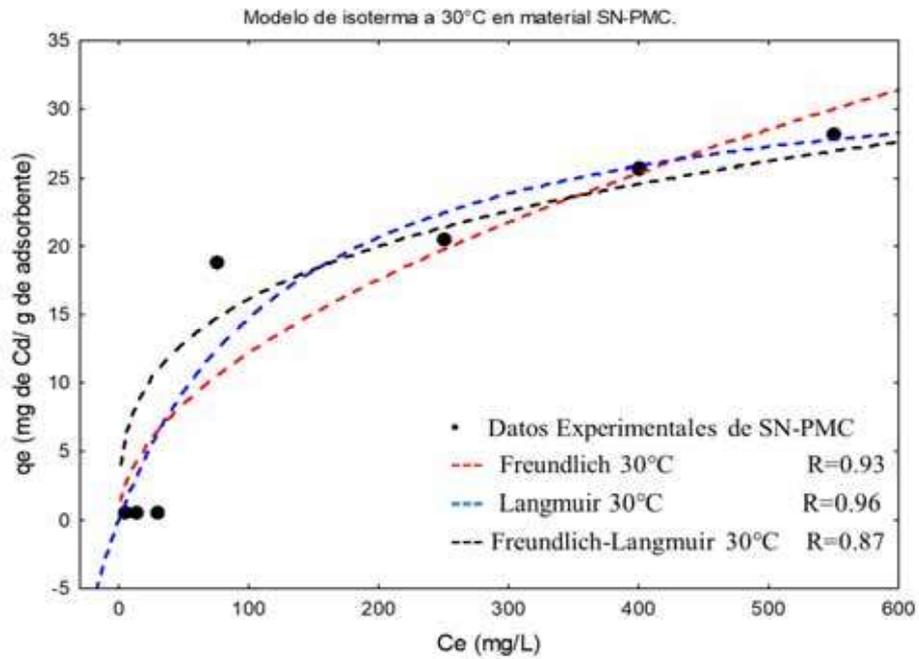


Figura 4.29: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 30°C en material SN-PMC.

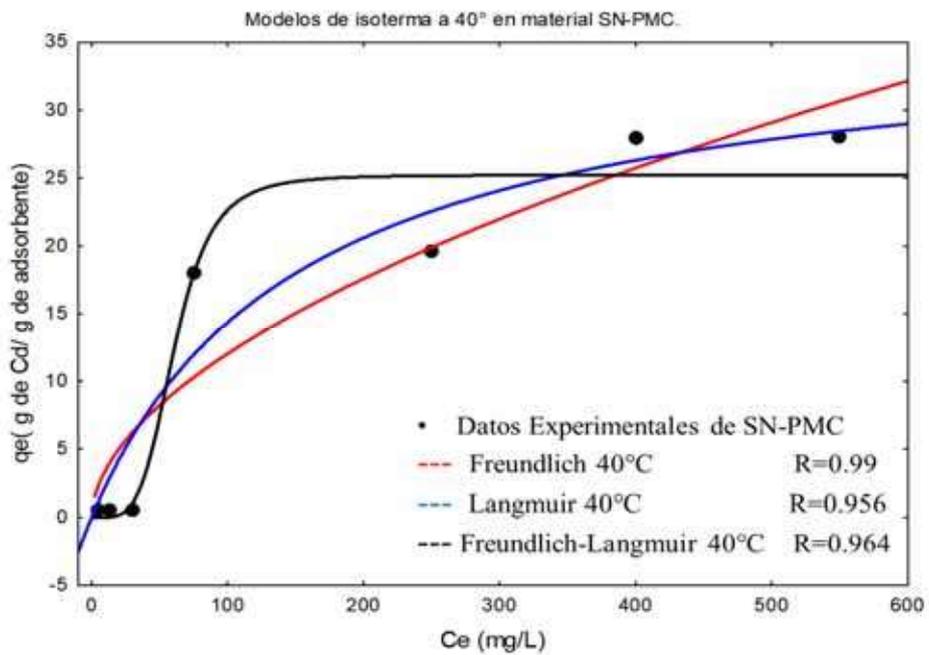


Figura 4.30: Modelos de equilibrio de adsorción de cadmio en isoterma a 40°C en material SN-PMC.

Durante la adsorción, el efecto de la temperatura se comporta de manera diferente según el adsorbente y el metal investigado, en ocasiones la eficiencia del proceso de adsorción disminuye al aumentar la temperatura (Solache y col., 2022).

Las temperaturas investigadas en las isothermas de adsorción indican que la temperatura si afecta el equilibrio adsorbente/adsorbato, el proceso tiene una mejor eficiencia principalmente a temperatura de 25°C y, siendo la temperatura donde la capacidad de adsorción, la cantidad de ion retenido y el porcentaje de remoción fue mayor para el proceso de adsorción de ambos materiales, PMC y SN.PMC. Esta temperatura de 25°C donde la adsorción es preferible es también la temperatura ambiente lo cual favorece al proceso para reducir costo.

Los resultados de la modelación en equilibrio indican que el proceso de adsorción de cadmio a 25°C y 30°C en el sistema PMC y SN-PMC como adsorbentes es de tipo Langmuir, donde la adsorción de cada molécula de adsorbato en el sitio activo tiene una misma energía de activación, dándose la formación de una monocapa.

El modelo de equilibrio de Langmuir desarrolla la afinidad entre los iones del cadmio y la superficie del adsorbente se basa primordialmente en fuerzas físicas, como son las fuerzas electroestáticas o de Van der Waals en monocapa, esta isoterma es responsable de las interacciones fuertes de enlace originando un proceso quimisorción y supone que los iones de cadmio se adsorben en un número fijo de centros activos definidos y localizados, y en cada sitio activo cabe una molécula, no hay interacciones entre sorbato-sorbato y lo sitios activos son energéticamente equivalentes (Balón, 2021).

Además, la capacidad de adsorción está asociada al incremento en la concentración, por lo que los valores de q son mayores cuando los estudios de equilibrio se efectúan utilizando las soluciones más concentradas. La concentración inicial de cationes influye en los valores de q experimentales ($q_e \text{ exp.}$) mostrados en la Tabla 4.5. Una concentración mayor proporciona un gradiente que permite superar la resistencia ofrecida por la película que rodea las partículas del material adsorbente (PMC y SN-PMC) e incrementa la transferencia de cationes del medio a la superficie sólida (Delgado, 2021).

4.5.7 Parámetros Termodinámicos

Para calcular los parámetros termodinámicos, se utilizó el método gráfico basado en la ecuación de Van't Hoff, la estimación se muestra para el proceso de adsorción con cada material en la Figura 4.30 para PMC y en la Figura 4.31 para SN-PMC. Se pudo determinar para el proceso de adsorción de Cd (II) que el proceso obedece a una naturaleza exotérmica, fiable termodinámicamente para llevar a cabo la adsorción, tal como lo evidencian los valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs en la Tabla 4.6 (Tejada, 2022).

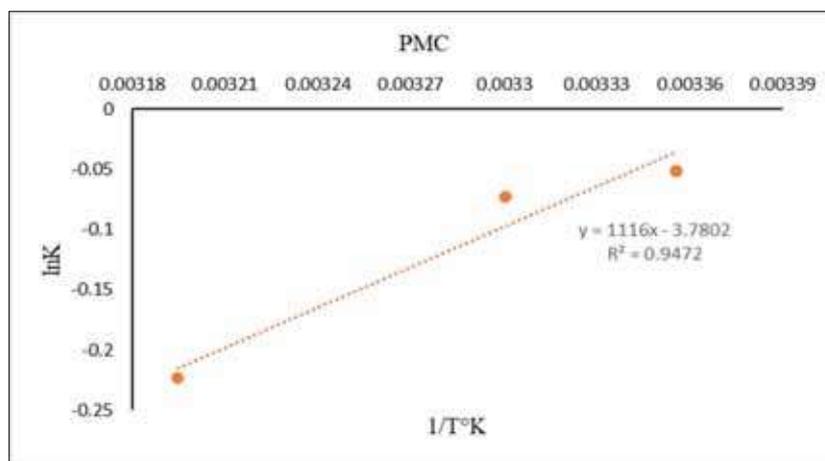


Figura 4.31: Estimación de parámetros termodinámicos mediante la ecuación de Van't Hoff en material PMC.

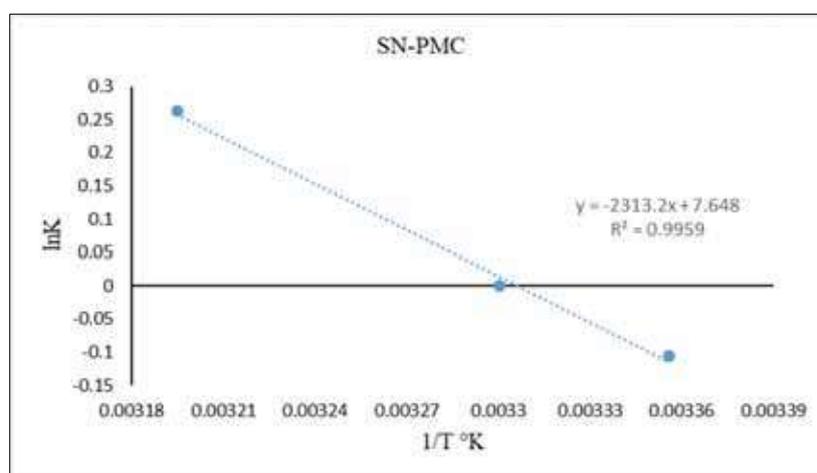


Figura 4.32: Estimación de parámetros termodinámicos mediante la ecuación de Van't Hoff en material SN-PMC.

Tabla 4.6. Parámetros termodinámicos del proceso de adsorción de cadmio en materiales PMC y SN-PMC.

T°C	ΔG° (KJ/mol°K)		ΔH° (KJ/mol°K)		ΔS° (KJ/mol°K)	
	PMC	SN-PMC	PMC	SN-PMC	PMC	SN-PMC
25	-2353.6934	-2229.8148	134.23	-278.3	-0.45	0.92
30	-2342.802	0				
40	-2081.8256	-3382.9666				

Los parámetros termodinámicos fueron estimados para la adsorción de los sistemas PMC-cadmio y SN-PMC-cadmio, los valores obtenidos permiten interpretar el proceso como un fenómeno espontáneo, exotérmico y el valor negativo de la variación de la entropía en el sistema PMC-cadmio es característico de los fenómenos que van a un mayor grado de ordenamiento, como lo es en la adsorción. En el caso de la adsorción de Cd (II) con SN-PMC, se obtuvo que el proceso se comporta de forma espontánea, exotérmica y el valor positivo de la variación de la entropía es un indicio que la adsorción del cadmio pudo tener algún cambio en las condiciones de operación que se trabajaron, sin embargo, la remoción de cadmio es mayor que la remoción obtenida con el material sin modificar. Los valores ΔG° negativos a diferentes temperaturas es donde se demuestra la naturaleza espontánea del proceso de adsorción. Adicionalmente el valor negativo ΔH es un indicativo directo de la exotermicidad presentada en el sistema de SN-PMC (Šuránek y col., 2021). Además, este ΔH puede justificar la alta remoción de Cd (II) a temperaturas ambiente y una incidencia en la adsorción del mismo cuando se presentan incrementos térmicos. El valor negativo de ΔS° en el proceso de adsorción de cadmio mediante PMC indica que a medida que se incremente la concentración de iones metálicos en solución, y cuando la temperatura aumente a cierto punto, la movilidad de los iones metálicos aumenta y hace que los iones salgan de la fase sólida a la fase líquida. Por lo tanto, la cantidad de metales que pueden ser adsorbidos disminuirá (Bibaj y col., 2019).

4.6 Remoción de cadmio mediante los adsorbentes PMC y SN-PMC.

Debido a una mayor remoción en la temperatura a 25°C y a un pH de 5 en la solución acuosa, en la Figura 4.32 se presenta el porcentaje de remoción de cadmio en ambos materiales adsorbentes (PMC y SN-PMC) de acuerdo a la variabilidad de concentración de cadmio en la solución acuosa.

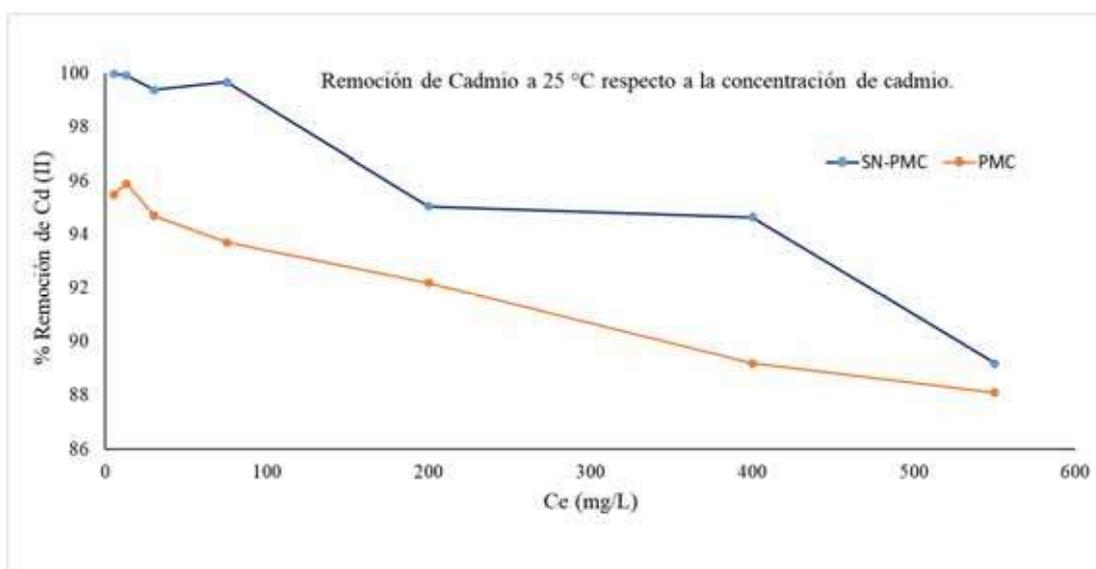


Figura 4.33: Remoción de cadmio en materiales PMC y SN-PMC a distintas concentraciones en condiciones de 25°C y pH de 5 en la solución acuosa.

El valor numérico del porcentaje de remoción de cadmio para ambos adsorbentes se observa en la Tabla 4.7, el material modificado SN-PMC es superior en el proceso de adsorción debido a la remoción que se produce casi en su totalidad hasta los 75 mg/L, siguiendo de una gradual disminución en el porcentaje en las mayores concentraciones, ocurre igual fenómeno para el material PMC, la remoción de cadmio actúa de manera descendente al aumentar la concentración de cadmio en la solución acuosa.

Tabla 4.7. Remoción de cadmio mediante los adsorbentes PMC y SN-PMC sujeta a variabilidad de concentración en condiciones de 25°C y pH 5 de la solución acuosa.

Ce (mg/L)	% Remoción PMC	% Remoción SN-PMC
5	95.5	99.98
13	95.9	99.91
30	94.7	99.38
75	93.7	99.67
200	92.19	95.05
400	89.2	94.65
550	88.11	89.2

Tabla 4.8. Comparación de la remoción de cadmio mediante distintos adsorbentes estudiados.

Autor	Adsorbente	Remoción %	qt (mg/g)	pH	Ce (mg/L)
(Morales, 2018)	Arcilla roja	48.32	0.462	5	8
(Cedeño y Guillén, 2022)	Macroalgas	90	0.38	5	0.2
(Alegre, 2022)	Serratia Mercenscens	97.11	-	4	2
(Loya, 2022)	Zeolita	77.23	0.65	7	25
(Figuroa, 2019)	Nanopartículas de óxido de hierro soportadas en microfibrillas de <i>Moringa oleífera</i> Lam.	71.2	23.02	5	600

4.6.1 Mecanismos de remoción en el proceso de adsorción de Cd II.

Con los resultados obtenidos anteriormente, se puede afirmar que las microfibras de celulosa procedentes del material PC y las nanopartículas de óxido hierro NP's Fe tienen la capacidad de remover el cadmio de soluciones acuosas. No es completamente certero cuál es la forma en que los materiales PMC y SN-PMC interactúan con el cadmio, mediante la ciencia podemos suponer que las microfibras de celulosa interactúan y atraen al ion de cadmio. Una de las posibles interacciones es mediante los grupos funcionales, especialmente grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo se encuentran en su forma ionizada en la superficie del material (Figuroa, 2022), con una carga negativa, permitiendo que existan interacciones electrostáticas entre estos grupos cargados negativamente y los iones de cadmio cargados positivamente (Cd^{+2}).

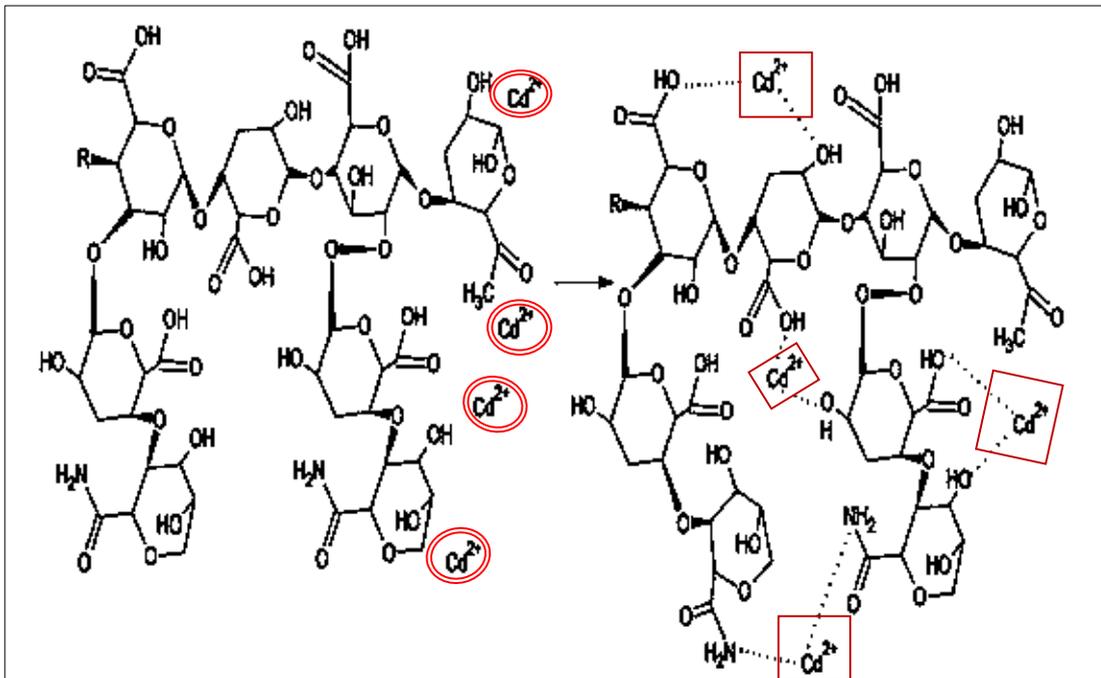
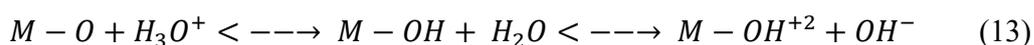


Figura 4.34: Posibles interacciones de cadmio en forma iónica con los grupos funcionales carbonilo, hidroxilo, amino.

En el material híbrido SN-PMC el grupo amino influye en la eliminación de cationes de la solución acuosa. Los iones de cadmio pueden interactuar y unirse con dos sitios de unión en la superficie. Cuando la solución acuosa prevalece a un pH bajo la concentración de protones H^+ es alta en la solución, con ello se logra la ionización del grupo amino (-NH) en el material y se origina una protonación de los átomos de hidrógeno en la superficie del material para convertirse en una amina primaria (-NH₂). Por tanto, la adsorción se ve beneficiada al tener estos grupos activos.

Otra ruta a la remoción, es mediante las nanopartículas de óxido de hierro (α -Fe₂O₃). Los cationes que se hidrolizan fácilmente, como el cadmio que es un metal de transición, tienen una fuerte afinidad por la superficie hidrolizada del material sólido, llevándose a cabo la adsorción en contra de las fuerzas electrostáticas (Loya, 2022). El pH inicial para este fenómeno es siempre más bajo que el pH en el cual hidrolizan o precipitan los cationes de cadmio, muestra de esto es que la adsorción se lleva a cabo en un medio acuoso a pH 5 y termina en un pH promedio de 7. Esto conlleva al mecanismo de adsorción (o anclaje) para cationes.

El SN-PMC a diferencia de otros adsorbentes, solamente un grupo superficial como es el (OH-) permite evaluar directamente la carga eléctrica de los óxidos metálicos, proporciona la existencia de una mayor proporción de la base conjugada, es decir el ácido se disoció en mayor cantidad permitiendo la ionización de grupos hidroxilo en medio acuoso.



La carga eléctrica superficial es dependiente del pH de la solución, indicando que el óxido metálico.

La adsorción de cadmio involucra la interacción de este contaminante con los grupos hidroxilo del (oxi)hidróxido de hierro, en la Figura 4.34 se aprecia la unión del cadmio en su forma iónica como catión. Siendo las atracciones de carácter electrostático el principal mecanismo de adsorción (Gutiérrez Martínez y Rangel Méndez, 2016).

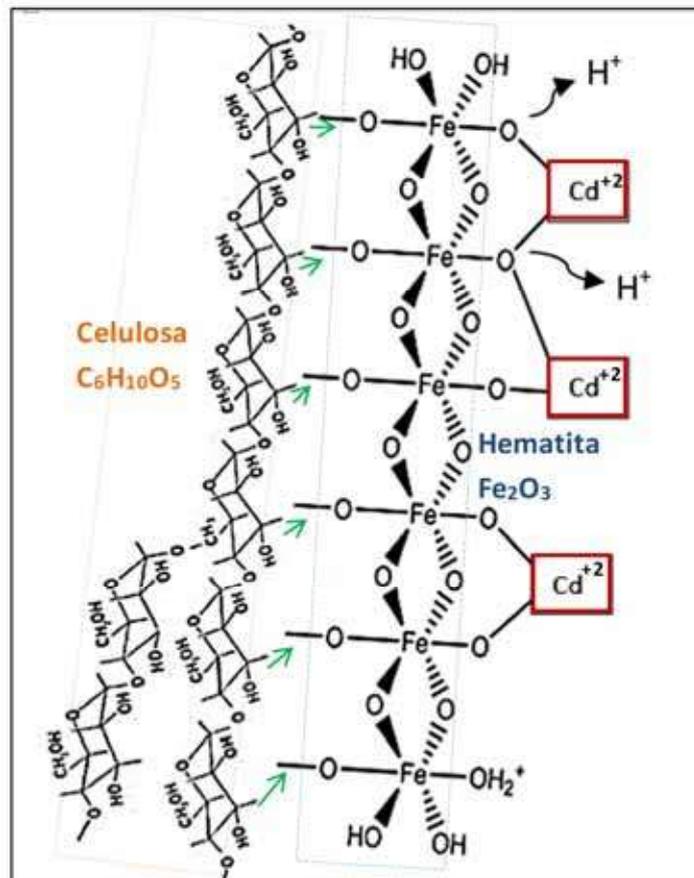


Figura 4.35: Interacción del ion cadmio con el oxi enlace O-Fe-O de las nanopartículas de óxido de hierro (α - Fe_2O_3) del material híbrido SN-PMC.

CONCLUSIONES

El estudio del proceso de adsorción mediante los materiales PMC y SN-PMC es una alternativa convincente para eliminar altas concentraciones de Cd^{2+} en solución acuosa. Los materiales se caracterizan por aumentar su capacidad de adsorción en la remoción de cadmio, sin embargo, los progresos actuales se conservan a nivel de laboratorio.

Además, debido a los parámetros termodinámicos permiten concluir la alta factibilidad por su naturaleza exotérmica y su espontaneidad, el material PMC aportó resultados de remoción del 99.5 % y 88.1% en una concentración enriquecida de cadmio de 5 ppm y 550 ppm respectivamente, en otro sentido, el material SN-PMC tuvo resultados de remoción de 99.9% y 89.2 % en una solución de cadmio con concentración de 5 ppm y 550 ppm, respectivamente. La adsorción en el sistema adsorbato-adsorbente ocurre en sitios específicos de la superficie del material, formando una monocapa, por tal motivo no puede ocurrir otra adsorción en el mismo sitio una vez que el ion de cadmio ocupe el lugar, esto se concluye mediante el modelo de equilibrio de Langmuir.

En base al resultado se deduce que la unión de microfibras y nanopartículas de óxido de hierro mejora la eficiencia de adsorción de cadmio en el proceso.

Sujeto a los mecanismos de reacción y la velocidad de adsorción predichos para la adsorción, se reflejan que la remoción predomina mediante interacciones electrostáticas y enlaces iónicos, mientras el mecanismo sea por interacciones electrostáticas, en cierta manera los materiales adsorbentes pueden ser desorbidos y reutilizados.

El uso de tecnologías híbridas en la adsorción de cadmio fue un éxito, es necesario explorar las posibilidades de uso y optimizar las condiciones para una aplicación a mayor escala .

BIBLIOGRAFÍA.

- Aguirre Contreras, S. (2022). Ruptura para la eliminación de 8-. *Repositorio Institucional de La UASLP*. <http://repositorioinstitucional.uaslp.mx/xmlui/handle/i/7506>
- Andrés Sebastián Lagos Estrella. (2017). Adsorción de cadmio , hierro y plomo en agua artificial utilizando Moringa oleifera Lam . Andrés Sebastián Lagos Estrella Andrés Sebastián Lagos Estrella. *Química*, 1–46.
- Alegre Quijano, Antori. (2022). Remediación de un efluente minero mediante bioadsorción con *Serratia marcescens* M8a-2T. <https://hdl.handle.net/20.500.12672/18442>
- Arcos Campues, M.L. (2022). Biosorción de iones Cd (II) en solución acuosa por biocarbón obtenido a partir de cáscara de Theobroma cacao. [Trabajo de titulación modalidad Proyecto de Investigación previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental]. UCE.
- Balea Martín, A. (2017). *Celulosa nanofibrilada y su aplicación en la industria papelera para la mejora de productos reciclados*. 341. <https://eprints.ucm.es/51702/1/T40982.pdf>
- Balmont Ráfales, D. (2020). Trabajo Fin de Máster Trabajo Fin de Máster. *Universidad Zaragoza*, 1–45.
- Balón Lara, J. S., Narváez Zambrano, G. V. (2021). Cáscara de semillas de girasol (*helianthus annuus*): estudio de su capacidad adsorbente de metales, fe y cu, en solución acuosa. Universidad de Guayaquil. Facultad de Ingeniería Química.
- Belmares-Perales, S., Torres-López, E., Coparán-Elizondo, J. L., Arriaga-Garza, J., & Elizondo-Villareal, N. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro , plata y hierro por el método de fisicoquímica. *Tercero Foro de Divulgación Científica y Tecnológica, MARCH 2013*.
- Benitez, J. B. (2019). *Biorrefinería de recursos lignocelulósicos no tradicionales: Moringa oleífera*.

- Bibaj, E., Lysigaki, K., Nolan, J.W. et al. Activated carbons from banana peels for the removal of nickel ions. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 667–680 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1676-0>
- Bojacá Méndez, I. M., & Mora Burgos, M. A. (2020). Revisión Bibliográfica De Estudios Realizados En Colombia Y Latinoamérica, Relacionados Con La Adsorción De Cromo Hexavalente Y Mercurio En Disoluciones Acuosas Y Muestras Reales, Empleando Adsorbentes Naturales E Isotermas De Adsorción Ibeth. *Proyecto. Universidad Distrital Francisco José de Caldas Facultad*, 43(1), 7728. https://online210.psych.wisc.edu/wp-content/uploads/PSY-210_Unit_Materials/PSY-210_Unit01_Materials/Frost_Blog_2020.pdf<https://www.economist.com/special-report/2020/02/06/china-is-making-substantial-investment-in-ports-and-pipelines-worldwide><http://>
- Bolade, O. P., Williams, A. B., & Benson, N. U. (2020). Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review. In *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* (Vol. 13, p. 100279). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100279>
- Bolivar Marimon, W. y, & González Jiménez, E. (2018). Ingeniería de nanopartículas magnéticas para la remoción de metales pesados en aguas. *Journal of Materials Processing Technology*, 1(1), 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2016.06.001><http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.055><https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.02.006><https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.024><https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127252><http://dx.doi.org>
- Cebado Alonso, S. (2020). Influencia del tamaño de partícula en las propiedades barocalóricas de materiales híbridos. *QUÍMICA INDUSTRIAL*.
- Cedeño Cedeño, Cinthya Consuelo, Guillén Vera, Daniela Alexandra. (2022). Biosorción del cadmio con dos especies de Macroalgas (*Padina pavonica*) y (*Acanthophora specifera*) en el río arenales parroquia Crucita. <http://repositorio.espam.edu.ec/handle/42000/1777>
- Cervantes Mendiola Adriana Lizeth. (2021). Síntesis in situ de óxido de hierro en presencia

de fibras de poli(3-hexiltioneno) obtenidas por la técnica de electrohilado. *Tesis*.

Chávez, I. (2017). Diseño e implementación de un sistema de tratamiento de Aguas residuales. *Dominio de Las Ciencias*, 3(1), 536–560. <https://dialnet.unirioja.es/download/articulo/6134928.pdf>

Chuquisengo Picon, L. (2018). Adsorción de plomo (Pb), cadmio (Cd) y cromo (Cr) en aguas mediante nanopartículas estabilizadas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄). *Universidad Nacional Agraria La Molina, Cd*, 1–85. http://repositoriodspace.unipamplona.edu.co/jspui/bitstream/20.500.12744/5547/1/Ramírez_2021_TG.pdf

CONAGUA. (1997). *Normas Oficiales Mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996 NOM-002-SEMARNAT-1996 NOM-003-SEMARNAT-1997*. 65.

Delgado Mendoza, Paúl Javier. (2021). Análisis comparativo mediante isotermas de adsorción: freundlich y langmuir para remoción de Pb²⁺ en medio acuoso. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba.

Dany Santiago, M. H. (2021). *Evaluación del uso de nanomateriales basados en hierro y/o cobre para promover la degradación de los antihipertensivos Losartán y Valsartán*.

Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, 16(6), 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>

Federación, D. O. de la. (2021). Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-127-SSA1-2017, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de localidad del agua. *Diario Oficial de La Federación*.+

Figueroa García, María Alejandra. (2019). Adsorción de cadmio (II) por microfibrilla de celulosa derivada de Moringa oleifera Lam con nanopartículas de Fe en solución acuosa. http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB_UMICH/8222

Fosso-Kankeu, E., Mittal, H., Waanders, F., & Ray, S. S. (2017). Thermodynamic properties and adsorption behaviour of hydrogel nanocomposites for cadmium removal from mine effluents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 48(January), 151–161.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.033>

Franco, T. S., Amezcua, R. M. J., Rodríguez, A. V., Enriquez, S. G., Urquiza, M. R., Mijares, E. M., & de Muniz, G. B. (2020). Carboxymethyl and Nanofibrillated Cellulose as Additives on the Preparation of Chitosan Biocomposites: Their Influence Over Films Characteristics. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(2), 676–688. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01639-0>

García Reynoso, A. J. (2021). *Determinación de la capacidad de bioadsorción de metales pesados mediante el uso de la cáscara de maracuyá (passiflora edulis) en aguas contaminadas*. 100. <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/20073/1/UPS-CT009019.pdf>

González Duarte, d., & Martínez Africano, m. a. (2021). Degradación de amoxicilina mediante sólidos laminares tipo hidrotalcita. *Fundación Universidad de América Facultad de Ingenierías Programa de Ingeniería Química*.

Gutiérrez Martínez, Joel de Jesús, Rangel Méndez, José René. (2016). Efecto del Mn en el hábito cristalino de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en carbón activado: adsorción de As(V). <http://hdl.handle.net/11627/4917>

Haro, N. K., Dávila, I. V. J., Nunes, K. G. P., de Franco, M. A. E., Marcilio, N. R., & Féris, L. A. (2021). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column. *Applied Water Science*, 11(2), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01346-5>

Herrera Robles, A. M. (2020). Biorremediación de agua contaminada con Cadmio aplicando el producto DECON®. *Tesis*. [http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/48722/1/Tesis Final Adela Herrera. 2.pdf](http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/48722/1/Tesis%20Final%20Adela%20Herrera.2.pdf)

Hubbe, M. A. (2021). Insisting upon Meaningful Results from Adsorption Experiments. *Separation and Purification Reviews*, 00(00), 1–14. <https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1888299>

Hubbe, M. A., Azizian, S., & Douven, S. (2019). Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. *BioResources*, 14(3),

7582–7626. <https://doi.org/10.15376/biores.14.3.7582-7626>

Iturralde Raza, M. Da., Torres, & Medina Torres, A. C. (2021). *La Reduccion De Arsenico, Cadmio Y Plomo*.

Jarquín Pascua, M., Lacayo Romero, M. (2020). Remoción de plomo en solución acuosa usando criogeles basados en polyacrylamide como adsorbente: Estudio de equilibrio en modo batch. *Torreón Universitario*, 9(25), 77-93. <https://orcid.org/0000-0002-6918-7796>

Jiménez-Cisneros, B., Durán-Alvarez, J. C., M.-C. J. (2010). *El agua en México: cauces y encauces*.

Jiménez Alba, D., Florido Pérez, A., & Torres-Rivero, K. (2019). *Tesis. Estudio de la recuperación de metales a partir de la síntesis verde de nanopartículas metálicas*.

Ju, J., Wei, S. J., Savira, F., Suharsono, Y., Aragão, R., Linsi, L., Editor, B., Reeger, U., Sievers, W., Michalopoulou, C., Mimis, A., Editor, B., Ersbøll, E., Groenendijk, K., Waldrauch, H., Waldrauch, H., Bader, E., Lebhart, G., Neustädter, C., ... Saillard, Y. (2020). Preparación y caracterización de carbón activado y sílice mesoestructurada tipo sba-15 magnetizados para explorar su capacidad de adsorción de fenol y 4-nitrofenol. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 43(1), 7728. https://online210.psych.wisc.edu/wp-content/uploads/PSY-210_Unit_Materials/PSY-210_Unit01_Materials/Frost_Blog_2020.pdf<https://www.economist.com/special-report/2020/02/06/china-is-making-substantial-investment-in-ports-and-pipelines-worldwide><http://>

Leon, H. D. (2017). *Bioadsorción de mercurio (II) en aguas residuales generados por el centro minero informal de lunar de oro, ubicado en el distrito de Ananea con biomasa de Waraqqo. Ii*, 1–85. <file:///C:/Users/Home/Downloads/1238-20313-1-PB.pdf>http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/05/05_9288.pdfhttp://www.endocrinology.org.co/files/Fisiopatologia_de_la_Diabetes_Mellitus_Tipo_2_J_Castillo.pdf<http://salud.tabasco.gob.mx/content/revista>

Linares, C., Quiñones, J., Pérez, A., Carvajal, C., Rivas, M., Cid, G., Pérez, L., La Rosa, S.,

- & Capdesuñer, Y. (2018). Obtención de extractos fenólicos foliares de *Moringa oleifera* Lam mediante el uso de diferentes métodos de extracción. *Biotecnología Vegetal*, 18(1), 47–56.
- López, C. A. (2017). *El agua en Mexico*. http://centro.paot.org.mx/documentos/paot/libro/aguaen_mexico.pdf
- López Vázquez, L., Salgado García, S., Turrado Saucedo, J., Hidalgo Moreno, C., Ortiz García, C., Córdova Sánchez, S., Saucedo Corona, A., & Canché Escamilla, G. (2020). Celulosa y microcelulosa de residuos del cultivo de caña de azúcar (*Saccharum* spp.). *Tesis*, 13, 11–17.
- Loya Ramírez Jesús Daniel, (2022). Remoción de arsénico y cadmio en agua usando zeolitas como material adsorbente. <http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/2459>
- Lucien I, G., & Veleza Antonio, J. (2020). *Isolation of cellulose from pineapple waste* (. 13, 77–82.
- Mayorga Mora, Y. A. (2019). “*Síntesis De Hidrogeles Poliméricos Con Inclusiones De Nanopartículas Magnéticas Por El Método De Microemulsión Inversa*. 85.
- Megías Manuel, Molist Pilar, Pombal Manuel A. (2020). Tejidos vegetales PARENQUIMA. Atlas de histología vegetal y animal. Universidad de Vigo.
- Monogr, T., Montoya, J., Para, S., Qu, I., & Silva, M. B. (2021). *Facultad de ingeniería química. Estudio de la cinética y equilibrio de adsorción de cobre y cinc de soluciones acuosas usando cascarilla de arroz como bioadsorbente*.
- Montes Mejía, B. I. (2019). *Estudio de propiedades de fibra de celulosa reforzadas con nanopartículas 2d y 3d*. 52(81), 83760570.
- Morales Mendoza Asunción Guadalupe. (2018). Evaluación de la capacidad de adsorción de las arcillas rojas para la remoción de cadmio en soluciones acuosas. <http://repositorio.digital.tuxtla.tecnm.mx/xmlui/handle/123456789/3337>
- Moreno, R. A. F., & Carlosama, L. Y. O. (2020). The green chemistry approach in the

didactic research of experimental sciences. His approach in Latin American journals: 2002-2018. *Educacion Quimica*, 31(1), 84–104. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2020.1.70414>

Muyulema-Allaica, J.C., Canga-Castillo, S. M., P.M., P.-M., & , Espinosa-Ruiz, C. G. (2019). Evaluación de la contaminación por metales pesados en suelos de la Reserva Ecológica de Manglares Cayapas Mataje (REMACAM) – Ecuador. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica*, 7(41).

Nacional, U., Valeria, T., & Giuliano, N. (2020). “ Adsorción de Cu (II) y Zn (II) sobre materiales arcillosos utilizados en sistemas de contención de residuos sólidos urbanos .”

Nolasco Cruz, Yareth Lilian, Nolasco Pérez Maribel, Labastida Nuñez, Israel. (2022). Evaluación de un sistema de tratamiento de agua contaminada con fluoruro mediante zeolita natural modificada superficialmente con óxidos de hierro. Repositorio institucional Zaloamati. <https://doi.org/10.24275/uama.6734.8746>

Oficial, D., Nmx-aa-, N. M., Nacional, E., Mexicanos, E. U., Secretar, L., Org, L., Federal, L., Federal, L., Interior, R., Ambiente, M., Naturales, R., Nmx-aa-, N. M., Oficial, D., Nmx-aa-, D., La, T. D. E., Mexicana, N., & Internacionales, N. (2021). *NORMA MEXICANA NMX-AA-051-SCFI-2016, "Análisis de agua-medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-método de prueba (cancela. 1–3.*

Olson, M. E., & Alvarado-Cárdenas, L. O. (2016). ¿Dónde cultivar el árbol milagro, Moringa oleifera, en México? Un análisis de su distribución potencial. *Revista Mexicana de Biodiversidad*, 87(3), 1089–1102. <https://doi.org/10.1016/j.rmb.2016.07.007>

Orjuela Garzón, M., Colmenares Montañez, J. E., & Viveros Rosero, L. (2017). Influencia de la densidad seca y el contenido de agua de compactación en las curvas exploratorias de un suelo residual derivado de ceniza volcánica. *Inge Cuc*, 13(1), 19–31. <https://doi.org/10.17981/ingecuc.13.1.2017.02>

Ortiz Anaya, I., & Leyva Ramos, R. (2020). Tesis. Adsorción de ampicilina y trimetoprima

en solución acuosa sobre diversos materiales carbonosos. *universidad autónoma de San Luis Potosí*, 74.

Pabón-Guerrero, S. E., Benítez-Benítez, R., Sarria-Villa, R. A., & Antonio, J. (2021). *Synthesis of iron oxide nanoparticles using aqueous extract of Eucalyptus grandis • Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro usando extracto acuoso de Eucalyptus grandis*. 88(216), 220–226.

Palos Barba, V. (2019). Disminución de arsénico en agua por medio de una sílice con porosidad jerárquica impregnada con nanopartículas de óxido férrico. *Universidad Autónoma de Querétaro, Tesis*.

Peñafiel Ayala, Rodny David, Guijarro Padilla, Alex Salin (2022). Determinación de la cinética de adsorción y curvas de ruptura de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) en las sustancias adsorbentes piedra caliza, carbón activo y turba. Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología. Carrera de Ingeniería Bioquímica. <https://repositorio.uta.edu.ec/jspui/handle/123456789/36006>.

Pérez-Botella, E., Palomino, M., Valencia, S., Rey, F. (2019). Zeolites and Other Adsorbents. In: Kaneko, K., Rodríguez-Reinoso, F. (eds) *Nanoporous Materials for Gas Storage. Green Energy and Technology*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_7

Perez Díaz, K. A. (2021). Coronta de Maiz carbonizada hidrotermalmente como alternativa para adsorber Cobre, Cadmio y Plomo en disolución. *Universidad de Chile, Química Am*.

Pérez Lagos, F. I. (2019). *Preparación y caracterización de dióxido de manganeso magnetizado (mag-MnO₂) y su empleo como adsorbente en tratamiento de soluciones acuosas que simulan aguas ácidas de mina*.

Prieto García, J. O., Gehan Geulamussein, N., Pérez Leiva, A., Martínez Albelo, E., & Enríquez García, M. (2020). Adsorción de cadmio desde soluciones acuosas en carbón activado de bagazo de caña de azúcar variedad Roxa. *Centro Azúcar*, 47(1), 90–99.

Pulido Barragán, E. U. (2019). Nanocelulosa de euphorbia antisiphilitica (candelilla) y tipha

domingensis (tule) , por hidrólisis ácida y oxidación mediada por tempo. comparación y evaluación de sus propiedades. *Tesis*, 1999(Noviembre), 1–6.

Quintana Arévalo, G. (2019). Magnetización de silicatos de calcio nano-estructurados sin modificar y modificados con Fe a utilizar como adsorbentes para la eliminación de contaminantes inorgánicos desde una matriz acuosa que simula un agua ácida de mina. Disponible en <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/186946>

Ramírez Moriano Roxana Alejandra. (2021). Comportamiento de la adsorción de iones (en soluciones acuosas) de lantano, cerio, y europio en adsorbentes orgánicos: revisión de estudios cinéticos, isotérmicos y termodinámicos. *Tesis, Programa de Ingeniería Química, Universidad*, 1–49.
http://repositoriodspace.unipamplona.edu.co/jspui/bitstream/20.500.12744/5547/1/Ramírez_2021_TG.pdf

Ramón De Los Santos, C., Barajas Fernández, J., Pérez Hernández, G., Hernández Rivera, M. Á., & Díaz Flores, L. L. (2019). Adsorption of copper (II) and cadmium (II) in aqueous suspensions of biogenic nanostructured CaCO₃. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 58(1), 2–13.
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.05.003>

Restrepo, E. O. (2021). *Cambios estructurales fisicoquímicos de la biomasa durante la pirólisis lenta*.

Robles Ardila, D. P., Rodríguez Pardo, N., & Pataquiva-Mateus, A. (2019). Síntesis de nanopartículas de magnetita a partir del extracto de cáscara de papaya para la degradación de colorantes azoicos en soluciones acuosas. *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, 27(3), 431–442. <https://doi.org/10.4067/s0718-33052019000300431>

Rodríguez Valdivia, Marcelo. (2022). Cinética y Mecanismos de Adsorción de Plomo (II) Usando Zeolita Gis-NaP Obtenida a Partir de Residuos de Ladrillo. *Revista Politécnica*, 50(2), 63-70.
http://scielo.senescyt.gob.ec/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S139001292022000400063&lng=es&tlng=es.

- Rodríguez-Heredía, D. (2017). *Medisan* 2017;21(12): 3372. *Medisan*, 21(12), 3372–3385. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1029-30192017001200012
- Sanchez-Silva, J. M., González-Estrada, R. R., Blancas-Benitez, F. J., & Fonseca-Cantabrana, Á. (2020). Utilización de subproductos agroindustriales para la bioadsorción de metales pesados. *TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas*, 23, 1–18. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.261>
- Sanchez Cuadros, L. H. (2019). Evaluación de la remoción de arsénico desde medios acuosos por adsorción sobre arena recubierta con óxidos de hierro naturales. *Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ciencias q*, 1–34.
- Serrato Rodríguez, J., & Ruiz Marines, A. (2017). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, 9(17), 49. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2016.17.58151>
- Solache Ríos, Marcos José, Aguirre Malvaez, Claudia Gabriela, Carreño de León, Maria del Carmen (2022). Síntesis de perlas de alginato de sodio-pva entrecruzadas para la adsorción de cationes. Tecnológico Nacional de México. <https://rinacional.tecnm.mx/jspui/handle/TecNM/4095>
- Starbird-Pérez, R., & Montero-Campos, V. (2015). Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. *Revista Tecnología En Marcha*, 28(3), 45. <https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2410>
- Šuránek M, Melichová Z, Kureková V, Kljajević L, Nenadović S. Removal of Nickel from Aqueous Solutions by Natural Bentonites from Slovakia. *Materials* (Basel). 2021 Jan 7;14(2):282. doi: 10.3390/ma14020282. PMID: 33430482; PMCID: PMC7827643.
- Tejada Tovar, C. N., Ruiz Paternina, Érika, Villabona Ortiz, A., Frías González, J. D., & Blanco García, G. (2022). Estudio dinámico de adsorción de Ni (II) sobre residuos de Musa aab simmonds. *Revista EIA*, 19(38), 3819 pp. 1–17. <https://doi.org/10.24050/reia.v19i38.1537>
- Terrell, E., Dellon, L. D., Dufour, A., Bartolomei, E., Broadbelt, L. J., & Garcia-Perez, M. (2020). A Review on Lignin Liquefaction: Advanced Characterization of Structure and

Microkinetic Modeling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(2), 526–555. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05744>

Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

Vázquez-Guerrero, A., Cortés-Martínez, R., Alfaro-Cuevas-villanueva, R., Rivera-Muñoz, E. M., & Huirache-Acuña, R. (2021a). CD(II) and PB(II) adsorption using a composite obtained from moringa oleifera lam. cellulose nanofibrils impregnated with iron nanoparticles. *Water (Switzerland)*, 13(1). <https://doi.org/10.3390/w13010089>

Vázquez-Guerrero, A., Cortés-Martínez, R., Alfaro-Cuevas-villanueva, R., Rivera-Muñoz, E. M., & Huirache-Acuña, R. (2021b). EVALUACIÓN DEL ADSORBENTE SINTETIZADO CON NANOPARTÍCULAS DE HIERRO Y SOPORTADOS EN CELULOSA DE Moringa oleifera Lam., EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE As(V), Cd(II) Y Pb(II) EN SOLUCIÓN ACUOSA. *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, 217.