



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE BIOLOGÍA  
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA  
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**TESIS**

**REMOCIÓN DE PLOMO DE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE  
NANOFIBRAS DE CELULOSA Y NANOCELULOSA CRISTALINA OBTENIDAS  
DE *Eichhornia crassipes***

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Presenta

***SARAI RAMOS VARGAS***

Lic. Químico-Farmacobióloga

Director de Tesis:

***Dr. RAÚL CORTÉS MARTÍNEZ***

Co-director

**Dr. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA**

*Morelia, Michoacán, Agosto del 2016*



## RESUMEN

El Pb (II) es uno de los principales contaminantes que afecta diversos cuerpos de agua alrededor del mundo, produciendo fuertes efectos nocivos a la salud y al ambiente. Debido a esto es importante y urgente la eliminación de este contaminante de los efluentes. En el presente trabajo se estudió la remoción de iones de Pb (II) en solución acuosa, utilizando nanofibras de celulosa (NFC) y celulosa cristalina (NCC), bajo experimentos tipo lote. Se desarrollaron dos efectivos adsorbentes sintetizados a partir de *Eichhornia crassipes* (Lirio acuático) considerada como una plaga a nivel mundial. Se realizó una caracterización cualitativa para determinar el tipo de grupos funcionales mayoritarios en NFC y NCC mediante espectroscopía infrarrojo (FTIR); posteriormente se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para conocer la morfología de los adsorbentes, y difracción de rayos X para estudiar la región cristalina presente en NCC. Se evaluó la influencia de diferentes parámetros para optimizar el proceso de adsorción como: dosis del adsorbente, tiempo de contacto, pH inicial y temperatura. Se realizaron experimentos de cinética para evaluar el tiempo de equilibrio de adsorción de Pb(II) con NFC y NCC a 25°C y 100 rpm; los resultados mostraron una efectiva remoción de plomo en la cinética llegando al equilibrio en 180 minutos. Se seleccionó una dosis óptima de 0.04 g, obteniéndose una mayor eficiencia a pH 6. Los resultados de las isothermas evaluadas a 25°C, 30°C y 40°C mostraron capacidades máximas de adsorción ( $Q_{max}$ ) de 87.10 mg/g y 30.36 mg/g para NFC y NCC, respectivamente. Con la finalidad de estudiar mejor el proceso de adsorción los resultados fueron ajustados a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, obteniendo una mejor correlación de los datos para NFC al modelo de Langmuir-Freundlich ( $R=0.9735$ ) y para NCC a Freundlich ( $R=0.9833$ ), Se obtuvieron los parámetros termodinámicos del proceso: el cambio de energía libre ( $\Delta G^\circ$ ), el cambio de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y el cambio de entropía ( $\Delta S^\circ$ ), observándose reacciones de carácter endotérmico.

**PALABRAS CLAVES:** Plomo, nanofibras de celulosa, nanocelulosa cristalina, adsorción.



## ABSTRACT

Pb (II) is one of the main pollutants affecting various water bodies around the world, producing strong adverse health and environmental effects. Therefore, it is important and urgent to remove this pollutant from effluents. In this paper the removal of Pb (II) ions from aqueous solution was studied using cellulose nanofibers (NFC) and crystalline nanocellulose (NCC) under batch type experiments. Two effective adsorbents were synthesized from *Eichhornia crassipes* (water lily), which is considered as a strong pest in the world. A qualitative characterization was carried out to determine the type of major functional groups in NFC and NCC by infrared spectroscopy (FTIR); later, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) analyses were performed to determine the morphology of the adsorbents and X-ray diffraction (XRD) to study the crystalline region present in NCC. The influence of different parameters was evaluated to optimize the adsorption process, such as: adsorbent dose, contact time, initial pH and temperature. Kinetic experiments were conducted to evaluate the time of adsorption equilibrium of Pb (II) with NFC and NCC at 25 ° C and 100 rpm; the results showed an effective removal of lead reaching adsorption equilibrium at 180 min of contact. An optimal dose of 0.04 g was selected, obtaining a high efficiency at pH 6. Isotherms results evaluated at 25 ° C, 30 ° C and 40 ° C showed maximum adsorption capacities ( $Q_{max}$ ) of 87.10 mg/g and 30.36 mg/g for NFC and NCC, respectively. In order to get better study of adsorption process results were adjusted to mathematical models of Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich. NFC isotherm data were better fitted by Langmuir-Freundlich model ( $R = 0.9735$ ) and NCC isotherm was better described by Freundlich model ( $R = 0.9833$ ). Isotherms have been used to determine thermodynamic parameters of the process: free energy change ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy change ( $\Delta H^\circ$ ) and entropy change ( $\Delta S^\circ$ ). Endothermic reactions were observed.

**KEY WORDS:** Lead, cellulose nanofibers, crystalline nanocellulose, adsorption.



## INDICE

CAPITULO I.....	8
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>8</b>
CAPITULO II .....	10
<b>JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>10</b>
<b>HIPÓTESIS .....</b>	<b>10</b>
CAPITULO III.....	11
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>11</b>
3.1 OBJETIVO GENERAL .....	11
3.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	11
CAPITULO IV .....	12
<b>MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>12</b>
4.1 El agua y contaminación del agua.....	12
4.1.1 Contaminación del agua por metales pesados.....	13
4.1.2 Contaminación del agua por plomo .....	14
4.1.3 Efectos del plomo sobre la salud.....	14
4.1.4 Eliminación de metales pesados del agua .....	15
4.2 Adsorción y nanoadsorbentes.....	15
4.2.1 Proceso de adsorción.....	16
4.2.2 Factores que influyen en el proceso de adsorción .....	17
4.3 Celulosa.....	18
4.3.1 Hemicelulosa.....	20
4.3.2 Lignina .....	20
4.3.3 Fuentes de extracción de celulosa. ....	21
4.3.4 Lirio acuático ( <i>Eichhornia crassipes</i> ).....	22
4.4 Nanocelulosa .....	23
4.4.1 Nanofibras de Celulosa .....	24
4.4.2 Celulosa Nanocristalina.....	24
4.5 Análisis de datos en cinética de adsorción .....	26
4.6 Análisis de datos en Isotherma de adsorción.....	27
CAPITULO V .....	30
ANTECEDENTES.....	30



CAPITULO VI.....	34
MATERIALES Y METODOS .....	34
6.1 Colecta de materia prima.....	35
6.2 Preparación de materia prima.....	35
6.3 Análisis del licor blanco.....	35
6.4 Pulpeo Kraft .....	36
6.5. Blanqueo de la pulpa Kraft.....	36
6.6 Obtención de nanofibras de celulosa (NFC) y celulosa cristalina (NCC).....	37
6.6.1 Hidrólisis ácida.....	37
6.6.2 Fibrilación mecánica .....	37
6.7 Caracterización del biosorbente .....	37
6.7.1 Espectroscopía Infrarojo (FT-IR).....	37
6.8 Microscopía Electrónica de Barrido, EDS y EBDS .....	38
6.9 Experimentos de adsorción .....	38
6.9.1 Cinética de Adsorción para Plomo (Pb).....	38
6.9.2 Dosis óptima del adsorbente .....	39
6.9.3 Influencia del pH.....	39
6.9.4 Isotermas de adsorción de Pb.....	39
6.9.5 Determinación de Plomo.....	39
CAPITULO VII .....	40
RESULTADOS.....	40
7.1 Uso de diseño experimental para la extracción de celulosa mediante pulpeo kraft .....	40
7.2 CARACTERIZACIÓN .....	43
7.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	43
7.2.2 TEM .....	48
7.2.3 FT-IR.....	49
7.3 Estudio Cinético de Adsorción.....	55
7.3.1 Cinética de adsorción de Pb .....	55
7.4. Efecto de la Dosis del Adsorbente .....	59
7.5 Efecto del pH en la remoción de Pb.....	61
7.6 Isotermas de adsorción.....	63
7.6.1 Isotermas de adsorción de NFC y NCC .....	63



7.7 Parámetros termodinámicos .....	72
CAPITULO VIII .....	75
CONCLUSIONES .....	75

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de adsorción en carbón activado (Corté et al., 2007) .....	17
Figura 2. Estructura molecular de la celulosa (Giri y Adhikari, 2013). .....	19
Figura 3. Estructura macro y micro de las fibras de celulosa (Spence et al., 2011). .....	19
Figura 4. Micro estructura de las fibras de celulosa (Spence et al., 2011). .....	20
Figura 5. Estructura base de la lignina (Alvarez et al., 2012). .....	21
Figura 6. Eichhornia crassipes. A) Estepa de E. crassipes, B) Floración, C) Semillas en germinación. ....	22
Figura 7. Hidrólisis ácida de celulosa (A). Hidrólisis con ácido sulfúrico (B) (Spence et al., 2011). .....	25
Figura 8. Esquema del plan experimental .....	34
Figura 9. Ubicación geográfica del sitio de la colecta de Eichhornia crassipes (Sánchez y Guevara, 2013). .....	35
Figura 10. Grafica de efectos principales para obtener rendimiento en pulpeo Kraft .....	43
Figura 11. Grafica de efectos principales para obtener rendimiento en pulpeo Kraft .....	43
Figura 12. A y C) Morfología superficial de NCC natural, B) Fibra de CNN antes del contacto con diámetro de 79 nm. ....	44
Figura 13. A y B) Morfología superficial de NFC natural. ....	45
Figura 14. A) Micrografía EBSD de NCC/Pb, B) micrografía EBSD de NFC/Pb .....	46
Figura 15. A) Mapeo puntual general de NCC B) Mapeo puntual de zona .....	47
Figura 16. Micrografías EBSD de NFC (A) y NCC (B). Analisis puntual EDS de NFC-Pb .....	48
Figura 17. Micrografías de TEM de NCC (A – B). .....	49
Figura 18. Espectro FTIR comparativo de NFC y NCC, después del contacto con plomo .....	51
Figura 19. Espectro FTIR comparativo de NFC (A) y NCC (B) después del contacto con plomo. .	53
Figura 20. Capacidad de adsorción (qt) de plomo mediante NFC y NCC como una función del tiempo. ....	56
Figura 21. Ajuste a modelos matemáticos en adsorción de plomo por NFC (A) y NCC (B) (Lagergren, Pseudo-second order y Elovich equations) .....	58
Figura 22. Dosis óptima de NCC y NFC en la remoción de plomo .....	60
Figura 23. Efecto del pH en la cinetica de adsorción de plomo con NFC y NCC .....	61
Figura 24. Diagrama de distribución de especies en solución acuosa de plomo. ....	62
Figura 25. Potencial Zeta de NFC y NCC .....	63
Figura 26. Isotherma de Adsorción de plomo con NFC a 25°C, 30°C y 40°C .....	65
Figura 27. Isotherma de adsorción de plomo con NCC (25°C, 30°C y 40°C) .....	67



Figura 28. Isoterma de adsorción de plomo en NFC (A) y CNC (B). La línea sólida representa el ajuste de los datos de los isotermas usando los modelos de Langmuir-Freundlich y Freundlich respectivamente. .... 72

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Composición química de <i>Eichornia crassipes</i> (Pérez et al., 2013).....	23
Tabla 2. Dimensiones de nanocelulosa .....	24
Tabla 3. Comparación de capacidades máximas de adsorción ( $Q_{max}$ ) de Pb para distintos adsorbentes .....	33
Tabla 4. Diseño experimental para obtener condiciones óptimas de pulpeo kraft para la extracción de celulosa a partir de <i>Eichhornia crassipes</i> (notación geométrica).....	41
Tabla 5. Análisis de Varianza para Rendimiento .....	42
Tabla 6. Bandas de FTIR y grupos funcionales representativos, para NCC, NCC/Pb, NFC y NFC/Pb .....	54
Tabla 7. Principales grupos funcionales en uniones metálicas para biosorción.....	54
Tabla 8. Constantes cinéticas de adsorción de plomo .....	59
Tabla 9. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados en el proceso de adsorción de Plomo por NFC y NCC .....	70
Tabla 10. Parametros termodinámicos calculados para adsorción de Plomo con NFC y NCC .....	74



## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN

El agua tiene un papel central en la mediación de procesos de ecosistemas a escala mundial, que une la atmósfera, litosfera y la biosfera moviendo diferentes sustancias químicas entre ellas permitiendo diversas reacciones químicas. Las aguas naturales nunca son H<sub>2</sub>O puro, sino un complejo que siempre cambia; es una mezcla de sustancias inorgánicas, moléculas orgánicas y partículas en suspensión (Remachandra et al., 2005).

En los últimos años, la contaminación por iones de metales pesados en el medio ambiente ha recibido amplia atención debido a su persistencia y toxicidad en los flujos de residuos ambientales. Los procesos industriales, tales como la limpieza de metales, instalaciones de galvanoplastia, la minería, la corrosión e industria eléctrica, pueden contener una cantidad considerable de iones de metales pesados. Los metales pesados pueden acumularse en los organismos vivos, causando varios trastornos y enfermedades. Estos tienen efectos adversos altamente tóxicos incluso a bajas concentraciones (Xie et al., 2011).

Diversas técnicas y procesos de tratamiento han sido utilizados para eliminar contaminantes del agua. Entre todos los métodos propuestos, la adsorción es uno de los métodos más populares y es considerado actualmente eficaz, eficiente y económico para el tratamiento de agua (Jiuhui, 2008).

La biosorción es un término que describe la eliminación de metales pesados por la unión pasiva a biomasa, viva o no viva, a partir de soluciones acuosas en donde el mecanismo de remoción no está controlado por metabolismo (Salas et al., 2010). La adsorción es el proceso en donde contaminantes como metales pesados son adsorbidos en una superficie sólida, estableciendo un equilibrio cuando la concentración de metales pesados adsorbidos en agua es constante (Wang et al., 2012). La carga de la biomasa puede ser revertida con la finalidad de desorber los metales y varios estudios han demostrado que la elución con soluciones acuosas ácidas llega a ser altamente efectiva (Salas et al., 2010).

La celulosa es uno de los recursos naturales renovables más abundantes. Con el emprendimiento y acercamiento de la nanotecnología, los intereses por la celulosa se han desviado hacia la extracción de nanocelulosa de varias fuentes y utilizarlos en aplicaciones



técnicas, en diferentes campos de la ciencia. La razón detrás del rápido avance en la química y la ingeniería de la nanocelulosa radican en las propiedades prometedoras y los productos de los mismos, combinando las propiedades importantes de la celulosa con características sorprendentes de materiales a escala nanométrica.

La celulosa es el polímero más abundante en la tierra, lo que representa alrededor de  $1.5 \times 10^{12}$  toneladas de producción total de biomasa anual. Además, debido a su abundancia, se puede producir de manera sostenible en cantidades de decenas de millones de toneladas. (Postek et al., 2013)

El comportamiento de los materiales a nanoescala no es necesariamente predecible a partir de lo que se conoce de su comportamiento a macroescala. A nanoescala, a menudo las propiedades se crean debido al confinamiento por el tamaño, el dominio de los fenómenos interfaciales y los efectos cuánticos (Mansoori et al., 2008).

En el presente trabajo se propone el uso de nanofibras de celulosa (NFC) y celulosa nanocristalina (NCC) para la eliminación de contaminantes en el agua, específicamente el plomo (metal pesado), comparando la capacidad máxima de adsorción y afinidad de estos nanoadsorbentes por dicho contaminante con la finalidad de proporcionar las bases para la obtención de nuevos materiales de bajo costo, alta eficiencia, la minimización de lodos químicos y biológicos, la capacidad de regenerar los biosorbentes y la capacidad de recuperar metales después de la adsorción. Se utilizará el lirio acuático como precursor para la extracción de la celulosa y obtención de NFC y NCC, ya que es un material orgánico con alta disponibilidad, de fácil accesibilidad y alta tasa de reproducción, que se puede encontrar en diferentes partes del mundo. En el presente trabajo se aprovechará la gran abundancia de lirio acuático en la región del lago de Cuitzeo en el estado de Michoacán.



## CAPITULO II

### JUSTIFICACIÓN

La celulosa es un recurso natural abundante en la naturaleza, incluso los materiales celulósicos de desecho pueden ser de gran valor, ya que son fuente de materia prima para aislar celulosa y sintetizar micro y nanocelulosa (Giri y Adhikari, 2013). La celulosa es un buen adsorbente, debido a su gran abundancia, bajo costo de producción (Thayyath y Screenivasa, 2013). La pobre resistencia mecánica, baja capacidad de adsorción y la contaminación microbiana limitan la aplicación de la celulosa como un adsorbente potencial; sin embargo, la individualización de las nanofibras de celulosa a partir de fuentes renovables ha sido una alternativa interesante en los últimos años, debido a sus propiedades mecánicas excepcionales, gran superficie específica, bajo coeficiente de expansión térmica, superficie química versátil, abundancia en la naturaleza y su relativo bajo costo (Anirudhan y Rejeena, 2013). Existen diferentes métodos para la separación o eliminación de contaminantes en solución acuosa pero la mayoría de ellos son costosos y requieren de un gasto energético alto; en cambio, la biosorción es de bajo costo, ya que emplea biomateriales sin aplicación industrial. Es por ello que en el presente trabajo, aprovechando los beneficios de las fibras de nanocelulosa como un sorbente, se extraerá celulosa a partir de *Eichhornia crassipes* (Lirio acuático) considerada como una plaga alrededor del mundo sin valor económico industrial. A partir de la celulosa obtenida se sintetizarán nanofibras de celulosa y celulosa nanocristalina, aprovechando este material como un prometedor biosorbente, útil en la remoción de contaminantes en solución acuosa como el plomo (Pb) que tiene un gran impacto ambiental por su persistencia y toxicidad.

### HIPÓTESIS

Las nanofibras de celulosa (NFC) y la celulosa nanocristalina (NCC) tienen características como gran área superficial y diversos grupos funcionales que les conferirán las propiedades adecuadas para presentar una eficiente remoción de plomo en solución acuosa, en un sistema por lotes, al ser utilizadas como biosorbente.



## CAPITULO III

### OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia de remoción del plomo de soluciones acuosas mediante el proceso de sorción, a partir de nanofibras de celulosa y celulosa nanocristalina.

#### 3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar el proceso óptimo de extracción de celulosa mediante el método kraft utilizando *Eichhornia crassipes* (Lirio acuático) y evaluar la síntesis de nanofibras de celulosa y celulosa nanocristalina para ser utilizadas como adsorbente.
- Caracterizar las nanofibras de celulosa (NFC y NCC) para obtener información de sus propiedades fisicoquímicas y de superficie.
- Determinar los parámetros básicos de cinética del proceso de adsorción de plomo mediante NFC y NCC.
- Establecer las relaciones de equilibrio, así como evaluar la influencia del pH y la temperatura en el proceso de remoción de plomo.
- Determinar los parámetros termodinámicos y los mecanismos de remoción de plomo para los adsorbentes bajo estudio.



## CAPITULO IV

### MARCO TEÓRICO

#### 4.1 El agua y contaminación del agua

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza, cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre. Es esencial para todos los sistemas vivos, su fórmula química es  $H_2O$  y se le considera como un recurso limitado que, a diferencia de otros, no puede ser sustituido en sus aplicaciones (Hidalgo, 2010).

La rápida industrialización y urbanización dieron como resultado el aumento de aguas residuales que contienen altas concentraciones de residuos tóxicos. En los últimos años ha incrementado el interés por metales como cobre, mercurio, cromo, plomo, cadmio y arsénico debido al riesgo de salud que representan (Marín-Rangel et al., 2012). Las principales fuentes de contaminación del agua son: actividades agrícolas, instalaciones industriales y minería, pero el crecimiento de la población y el mal uso de recursos ha agravado el problema de contaminación. La contaminación del agua es causante de enfermedades y muerte en los seres humanos y otras especies, así como de alteraciones en los ecosistemas.

La contaminación del agua es la acción y el efecto de introducir sustancias o incluir condiciones que de modo directo o indirecto impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica (Ramos, 2014).

Existen dos fuentes principales de la contaminación del agua: fuentes puntuales y no puntuales. Las fuentes puntuales incluyen fábricas, plantas de tratamiento de aguas residuales, sistemas sépticos y otras fuentes que están descargando claramente contaminantes en las fuentes de agua. Las fuentes no puntuales son más difíciles de identificar, porque no se pueden remontar de nuevo a un lugar en particular. Las fuentes no puntuales incluyen escorrentía o incluso los sedimentos, fertilizantes, productos químicos y los desechos animales de granjas, campos, la construcción de sitios y minas. Los vertederos también pueden ser una fuente no puntual de contaminación, si las sustancias se filtran desde el relleno sanitario en el suministro de agua (EPA).



#### 4.1.1 Contaminación del agua por metales pesados

Los metales pesados han sido liberados en exceso en el medio ambiente, debido a la rápida industrialización y han creado una gran preocupación a nivel mundial. El cadmio, zinc, cobre, níquel, plomo, mercurio y cromo a menudo se detectan en aguas residuales industriales, que se originan a partir de la industria metal-mecánica, actividades mineras, de fundición, fabricación de baterías, curtiembres, refinación de petróleo, la fabricación de pinturas, pesticidas, en la producción de pigmento, impresión e industrias fotográficas, etc. (Nghah y Hanafiah, 2008).

Se pueden clasificar los metales, según el interés y su impacto ambiental, en cuatro categorías: (1) pesados tóxicos, (2) estratégicos, (3) preciosos y (4) radionúclidos. Los metales de las categorías 1 y 4 son los de mayor interés en eliminarse del medio ambiente. Al considerar el impacto ambiental el conjunto mercurio, plomo y cadmio, se encuentra en primer lugar, aunque por la introducción de nuevas tecnologías y combustibles verdes, la contaminación por mercurio y plomo ha disminuido notablemente.

La mayoría de iones de metales pesados son tóxicos para los organismos vivos. Estos iones metálicos son no degradables y son persistentes en el medio ambiente. Por lo tanto, la eliminación de estos iones de las aguas residuales es importante para proteger la salud pública (Zhao et al., 2011). La contaminación del agua causa daños irreparables en el suelo, las plantas, los animales y enfermedades crónicas en humanos. Debido al aumento en las actividades industriales y mineras, una serie de metales encuentran su camino a los cuerpos de agua. Muchos informes han aparecido en la literatura frente a la contaminación ambiental debido a metales pesados en el mundo (Fazila et al., 2012). Las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimiento metálico, las fundidoras y otras más contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y el arsénico son muy tóxicas para la flora y la fauna terrestre y acuáticas.

Las normas oficiales mexicanas contra la contaminación ambiental (publicadas en el diario oficial del 18 de octubre de 1993) consideran metales contaminantes del agua (en orden de importancia por su abundancia) a: aluminio, plata, cadmio, arsénico, cobre, fierro,



mercurio, cobalto, vanadio, manganeso, níquel, zinc, magnesio, antimonio, cromo, selenio, titanio, berilio, estaño, boro, molibdeno, tungsteno, germanio, bismuto, plomo y telurio.

#### 4.1.2 Contaminación del agua por plomo

El plomo es un metal escaso, se calcula en un 0.00002 % de la corteza terrestre, tiene un punto normal de fusión de 327.4 °C un punto normal de ebullición de 1750 °C y una densidad de 11.35 g/mL. Forma compuestos con los estados de oxidación de +2 y +4, siendo los más comunes los del estado de oxidación de +2. El plomo es anfótero por lo que forma sales plumbosas y plúmbicas, así como plumbitos y plumbatos. Se encuentra en minerales como la galena (sulfuro de plomo, PbS) que se utiliza como fuente de obtención del plomo, la anglosita (sulfato de plomo II, PbSO<sub>4</sub>) y la cerusita (carbonato de plomo, PbCO<sub>3</sub>). Gran parte del plomo se obtiene por reciclado de chatarras como las placas de baterías y de las escorias industriales como soldaduras de metal para cojines, recubrimientos de cables, etc.

La contaminación del agua por plomo no se origina directamente por el plomo si no por sus sales solubles en agua, que son generadas por las fábricas de pinturas, de acumuladores, por alfarerías con esmaltado, en fotografía, en pirotecnia, en la coloración de vidrios o por industrias químicas, productores de tetraetilo de plomo (se usa como antidetonante en gasolinas) y por algunas actividades mineras, etc. (Centro virtual de información del agua, 2004).

De acuerdo a lo establecido por la norma mexicana el límite máximo permisible de plomo en aguas de descarga es de 0.2 mg/L en promedio mensual. (NMX-AA-051-SCFI-2001) .

#### 4.1.3 Efectos del plomo sobre la salud

El plomo no es biodegradable y puede conducir a la acumulación en los organismos vivos, causando diversas enfermedades y trastornos (Bulut y Tez, 2007). El plomo afecta varios sistemas, por ejemplo en el sistema nervioso llega a dañar a las neuronas especialmente las del cerebro. El plomo afecta también a la médula ósea y otro lugar donde es frecuente



encontrarlo es el riñón, específicamente en sistema tubular de las nefronas. El plomo se ha relacionado con retraso mental y pérdida de habilidades cognitivas (Erostegui, 2009).

Los metales no se eliminan, y si lo hacen es a baja escala; entonces, este efecto es más bien acumulativo y se van adquiriendo y acumulando en ciertas partes, como son metales pesados justamente, de peso molecular muy alto, no son metabolizados para empezar y los que están diluidos en la sangre siempre se encuentran en alguna parte dañando el organismo. Pueden llegar a eliminarse por el riñón y por otras vías. Si la contaminación es alta se acumula en el pelo y lo vuelve quebradizo (Erostegui, 2009).

#### 4.1.4 Eliminación de metales pesados del agua

Los métodos convencionales tales como precipitación química, filtración, intercambio iónico, tratamiento electroquímico, las tecnologías de membrana, adsorción sobre carbón activado, evaporación, etc., se aplican para eliminar iones metálicos de soluciones acuosas. Sin embargo, estos métodos están lejos de ser eficaces, eficientes y suficientes para resolver el problema práctico. La eliminación de iones metálicos por precipitación química o tratamiento electroquímico cuando la concentración de iones es entre 1 y 100 mg/L este se acumula.

Además, es inevitable que los nuevos productos químicos deban ser introducidos en los sistemas de agua, incluyendo el ácido y la base (ajuste del pH), la floculación de los agentes, coagulantes, etc., que normalmente genera nuevos problemas (Rastegar et al., 2015).

#### 4.2 Adsorción y nanoadsorbentes

La adsorción es uno de los procesos de tratamiento físico-químico más eficaz en la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas. Un adsorbente puede ser considerado como de bajo costo o abundante en la naturaleza, requiere poco procesamiento y es un subproducto de los residuos de la industria sin valor económico (Nghah y Hanafiah, 2008). En comparación con los materiales tradicionales, los adsorbentes nanoestructurados



han mostrado mucha mayor eficiencia y mayor velocidad en el tratamiento del agua de acuerdo a lo reportado por Wang et al, en 2012.

**Adsorción:** Es un fenómeno de atracción de partículas (átomos, iones, moléculas), que se encuentran en una fase acuosa, por la superficie de un sólido. La adsorción es un fenómeno espontáneo debido a la existencia de fuerzas no compensadas en la superficie de división de fases (Muñoz, 2007).

Las principales ventajas de la adsorción en comparación con los métodos convencionales de tratamiento son: bajo costo, alta eficiencia, la minimización de productos químicos y / o lodos biológicos, la regeneración de biosorbente, ningún requisito adicional de nutrientes, y la posibilidad de recuperación de metales (Zhao et al., 2011).

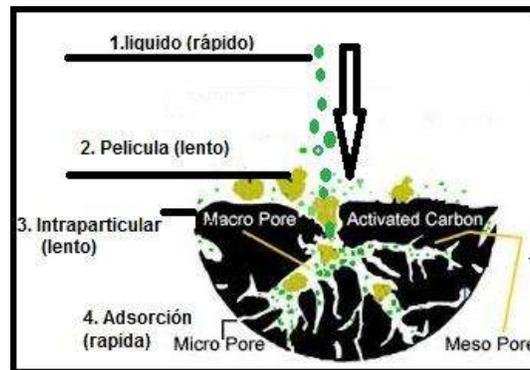
Se recomienda que los nanomateriales cumplan los siguientes criterios (Wang et al., 2012): El nano adsorbente mismo no debe ser tóxico, presentar capacidades de sorción relativamente altos y selectividad a baja concentración de contaminantes, el contaminante adsorbido pueda ser retirado de la superficie del nano adsorbente fácilmente, los adsorbentes pueden ser reciclados.

#### 4.2.1 Proceso de adsorción

El proceso de adsorción se presenta en 4 etapas cinéticas principales, figura 1 (Cortés et al., 2007):

1. Transferencia o desplazamiento del adsorbato o soluto, de la fase líquida a hacia la película de que rodea el adsorbente.
2. El transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del adsorbente, hacia la superficie.
3. Difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente, bajo efectos de gradiente de concentración, y se lleva acabo de dos formas: difusión del líquido dentro del poro (intraparticular) y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (homogénea).

4. El último paso es la adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente, sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.



**Figura 1. Mecanismo de adsorción en carbón activado** (Corté *et al.*, 2007)

#### 4.2.2 Factores que influyen en el proceso de adsorción

La eliminación de diferentes contaminantes en agua depende de diferentes parámetros importantes, ya que existen diferentes factores que pueden intervenir de forma positiva y negativa en los procesos de adsorción. Entre ellos se incluyen: pH de la solución, temperatura, fuerza iónica, concentración inicial de contaminantes, la dosis del adsorbente, tamaño del biosorbente, velocidad de agitación y también la coexistencia de otros contaminantes.

- pH: afecta la química de la solución de los mismos, la actividad de los grupos funcionales en los biosorbentes, y la competencia con los iones coexistentes en la solución contaminada.
- Temperatura: parece afectar la biosorción en menor medida en el intervalo de 20 a 35 °C. La eliminación de la mayoría de los contaminantes por adsorción es endotérmica. Sin embargo, una temperatura más alta también puede causar daño físico al biosorbente (Ramos, 2014).
- Sitios de unión: en el biosorbente se identifican diferentes grupos químicos que contribuyen al proceso de retención; Es importante tener en cuenta los siguientes factores: cantidad de sitios en el material, accesibilidad del sitio, estado químico del sitio (disponibilidad), afinidad entre el sitio y el adsorbato (fuerza de unión).



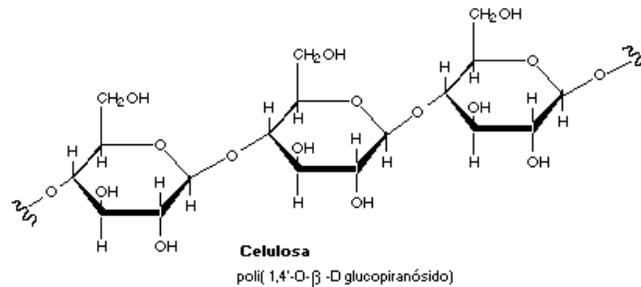
- Concentración de biomasa: cantidades mayores del material generan un decremento en la cantidad de sorbato por unidad de peso del biosorbente, pero incrementa la eficiencia de remoción.

### 4.3 Celulosa

La celulosa es un polímero de cadena larga con unidades repetitivas de D-glucosa (un azúcar simple) y es el principal componente de la pared celular lignocelulósica en las plantas junto con hemicelulosa, lignina, pectina y cera; usualmente, la composición está dada por un 60 – 80 % de celulosa y hemicelulosa, un 5 a 20 % de lignina, hasta un 5 % de pectina y agua. Además, las fibras contienen bajos porcentajes de cera (Morán et al., 2008). Considerada como el polímero renovable más abundante en la tierra (Siqueira et al., 2010). La celulosa puede ser repuesta por la fotosíntesis, su biosíntesis estimada es de 1011 toneladas por año (Giri y Adhikari, 2013).

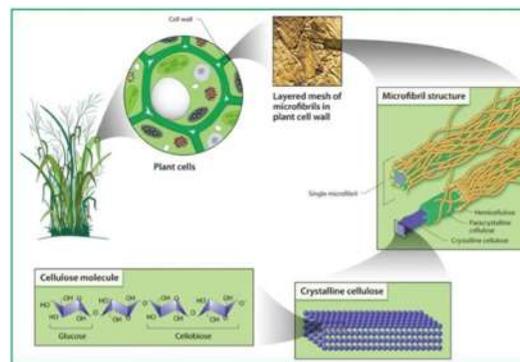
La celulosa es un polímero natural, formado por moléculas de  $\beta$ -D-Glucosas que se enlazan para formar las cadenas de celulosa. Las unidades de azúcar se unen cuando el agua es eliminada mediante la combinación del H y el grupo -OH. La unión de dos azúcares produce un disacárido llamado celobiosa. En la cadena de celulosa, las unidades de glucosa están formadas por anillos de 6 miembros, llamado piranosas. A ellos se suman los átomos de oxígeno individuales (acetal) entre el C-1 del anillo de una piranosa y el C-4 del anillo siguiente. Dado que una molécula de agua se pierde debido a la reacción de un alcohol y un hemiacetal para formar un acetal, las unidades de glucosa en el polímero de celulosa se denominan como anhidroglucosa tal como se observa en la figura 3 (Kalia et al., 2011). En dependencia de la estructura cristalina existen diferentes tipos de celulosa que se denominan: celulosa I, celulosa II, celulosa III y celulosa IV, (Kalia et al., 2011). La celulosa I presenta todas las cadenas de celulosa paralelas y ningún enlace de hidrógeno entre cadenas (Figura 4). En esta celulosa I coexisten dos fases: la celulosa I $\alpha$  (triclínico) y la celulosa I $\beta$  (monoclínico) en proporciones que varían dependiendo de su origen; I $\alpha$  es la celulosa que se encuentra en mayor cantidad en algas y bacterias mientras que la celulosa I $\beta$ , es la forma principal en plantas superiores (Giri y Adhikari, 2013). Su fórmula

molecular general es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  y la densidad es  $1.50 \text{ g/cm}^3$  (Figura 2) (Giri y Adhikari, 2013).



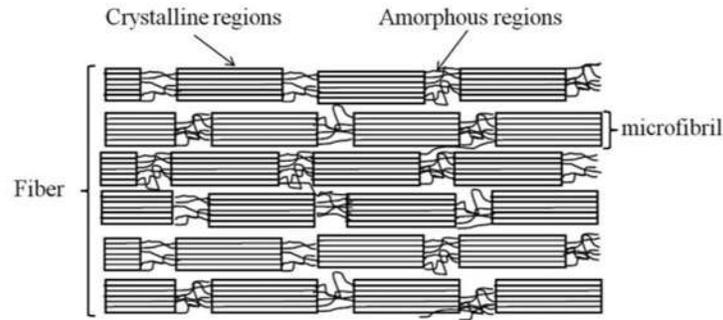
**Figura 2. Estructura molecular de la celulosa** (Giri y Adhikari, 2013).

Las microfibras de celulosa constituyen la unidad estructural básica de la pared celular vegetal. Su estructura se compone de un núcleo celulósico predominantemente cristalino que se cubre con una funda de material cristalino poliglucosano rodeado por hemicelulosas. Estas microfibras están unidas por otros polímeros como la lignina y hemicelulosa y otros agregados más para formar material lignocelulósico como se muestra en la figura 3. (Spence et al., 2011).



**Figura 3. Estructura macro y micro de las fibras de celulosa** (Spence et al., 2011).

Las microfibras pueden considerarse como una cadena de cristalitas de celulosa, unidos a lo largo de los ejes de la cadena por los dominios amorfos así como se observa en la figura 4 (Spence et al., 2011).



**Figura 4. Micro estructura de las fibras de celulosa** (Spence et al., 2011).

#### 4.3.1 Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polisacárido amorfo este es una mezcla de hidratos de carbono que comprenden unidades de 3- 6 miembros como pentosas, hexosas y ácidos urónicos enlazados entre si por enlaces glucosídicos, formando estructuras ramificadas que generalmente son amorfas (Dwivedi et al., 2014; Espitia, 2010). El grado de polimerización de la celulosa es 10 a 100 veces mayor que el de la hemicelulosa. Es de naturaleza hidrofílica, soluble en álcali y fácilmente hidrolizada en ácido (Espitia, 2010).

#### 4.3.2 Lignina

La lignina es una compleja red dendrítica de fenil propeno que actúa como aglutinante en las fibras de celulosa para dar la morfología exacta de la pared celular vegetal (Giri y Adhikari, 2013). La unión entre las unidades básicas se realiza predominantemente a través de enlaces éter, alquil-arílicos, y en menor proporción por enlaces carbonocarbono alquil-arilo, siendo mucho menos abundantes las uniones de ambos tipos alquil-alquílicas y aril-arílicas (Espitia, 2010). La lignina puede considerarse una red polimérica tridimensional al azar formada por unidades de fenilpropano unidas entre sí en diferentes posiciones. No se ha podido, definir la estructura exacta de la lignina, pero lo que sí parece evidente, de todas las estructuras propuestas para las ligninas, es el gran contenido de núcleos aromáticos como se muestra en la figura 5 (Alvarez et al., 2012).

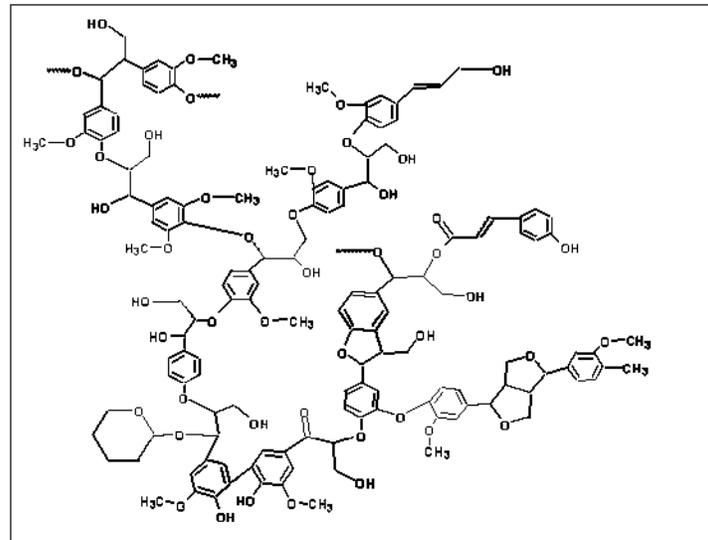


Figura 5. Estructura base de la lignina (Alvarez et al., 2012).

#### 4.3.3 Fuentes de extracción de celulosa.

La celulosa es uno de los biopolímeros más abundantes en la tierra, que se producen en madera, algodón, cáñamo y otros materiales a base de plantas y que sirve como refuerzo dominante en las estructuras de las plantas. La celulosa también es sintetizada por algas y algunas bacterias (Siró y Plackett, 2010).

**Cultivos agrícolas y subproductos:** las fibras de cultivos como el lino, cáñamo, sisal, cultivos de maíz, trigo, arroz, sorgo, cebada, caña de azúcar, piña, plátano y cultivos de coco y los demás, especialmente a partir de subproductos de estas diferentes plantas, pueden llegar a ser de interés creciente (Siró y Plackett, 2010).

**Celulosa Bacteriana:** las fibras de celulosa también son secretados extracelularmente por ciertas bacterias pertenecientes a los géneros *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, o *Sarcina*. El productor más eficiente de fibras de celulosa bacteriana (BC) es *Acetobacter xylinum* (o *Gluconacetobacter xylinus*) (Brown, 2004; Klemm et al., 2006).

**Madera:** Aunque la madera es sin duda la fuente industrial más importante de fibras celulósicas, la competencia de los distintos sectores, como los productos de la construcción y las industrias de muebles y la industria de pulpa y papel, así como la combustión de la

madera para energía, hace que sea difícil para abastecer a todos los usuarios con las cantidades de madera necesarios a un costo razonable (Siró y Plackett, 2010).

#### 4.3.4 Lirio acuático (*Eichhornia crassipes*)

El lirio es una planta acuática de agua dulce monocotiledonea, nativa de Brasil y la región del Ecuador. Su nombre científico es *Eichhornia crassipes* perteneciente a la familia Pontederiaceae (Pérez et al., 2013).

Tiene hermosas flores de color lila o azul con una ronda de hojas curvadas oblongas y pecíolos recubiertos de cera. Crece desde unos centímetros hasta un metro de altura. El tallo y las hojas contienen sacos llenos de aire, que les ayudan a mantenerse a flote en el agua. Se reproduce de forma asexualmente, tanto a través de estolones y sexualmente a través de semillas, que permanecen viables durante un máximo de 20 años y por lo tanto, es difícil de controlar su crecimiento (Figura 6) (Bhattacharya y Kumar, 2010). Es considerada como una planta de ornamento, habita en diferentes países alrededor del mundo, es usada en la medicina tradicional y para remover metales pesados en cuerpos de agua (Pérez et al., 2013).



**Figura 6. *Eichhornia crassipes*. A) Estepa de *E. crassipes*, B) Floración, C) Semillas en germinación.**

Es una de las plantas con mejor reproducción y tasa de crecimiento, por lo cual se extiende rápidamente y forma tapetes o esterapas que constriñen a las plantas nativas sumergidas y flotantes en los cuerpos de agua, disminuye la entrada de luz y merma el oxígeno disuelto



en el agua (Carrión et al., 2012). Ha habido casos de obstrucción total de las vías fluviales por el lirio acuático, lo cual hace que la pesca y la recreación se complique (Shoeb y Singh, 2000). En condiciones favorables, el lirio acuático puede alcanzar una tasa de crecimiento de 17.5 toneladas métricas por hectárea por día (Bhattacharya y Kumar, 2010). Por lo que se considera una mala hierba y algunas veces incluso una plaga, a nivel mundial.

La *Eichhornia crassipes* tiene un bajo contenido de lignina (10%) y contiene altas cantidades de celulosa (30%) y la hemicelulosa (33%). La composición detallada del jacinto de agua se describe en la Tabla 1 (Pérez et al., 2013).

**Tabla 1 Composición química de *Eichhornia crassipes* (Pérez et al., 2013)**

Componentes	Composición porcentual
Lignina	10 %
Celulosa	30 %
Hemicelulosa	35 %
Cenizas	20 %
Nitrogeno	3 %

#### 4.4 Nanocelulosa

La pobre resistencia mecánica y la contaminación microbiana limitan la aplicación de la celulosa como un adsorbente potencial; sin embargo, la individualización de las nanofibras de celulosa a partir de fuentes renovables ha sido una solución en los últimos años debido a sus propiedades mecánicas excepcionales (alta resistencia específica y módulo), gran superficie específica y bajo coeficiente de expansión térmica, superficie química versátil, abundancia en la naturaleza, biodegradable y económica (Anirudhan y Rejeena, 2013).

Se han reportado en la literatura diversas dimensiones de nanocelulosa utilizadas con diferentes fines. Siró y Plackett, en su recopilación del 2010, muestran una tabla en donde clasifican la estructura de la celulosa de acuerdo a sus dimensiones, para tener más claro el uso de términos que pueden ser aplicables para la nanocelulosa como se muestra a continuación (Tabla 2).



**Tabla 2. Dimensiones de nanocelulosa**

<b>Estructura celulósica</b>	<b>Diámetro (nm)</b>	<b>Longitud (nm)</b>	<b>Relación (L/d)</b>
Nanofibra	2-10	>10,000	>1,000
Microfibras	10-40	>1,000	100-150
Celulosa nanocristalina	2-20	100-600	10-100
Celulosa microcristalina	>1,000	>1,000	1

#### 4.4.1 Nanofibras de Celulosa

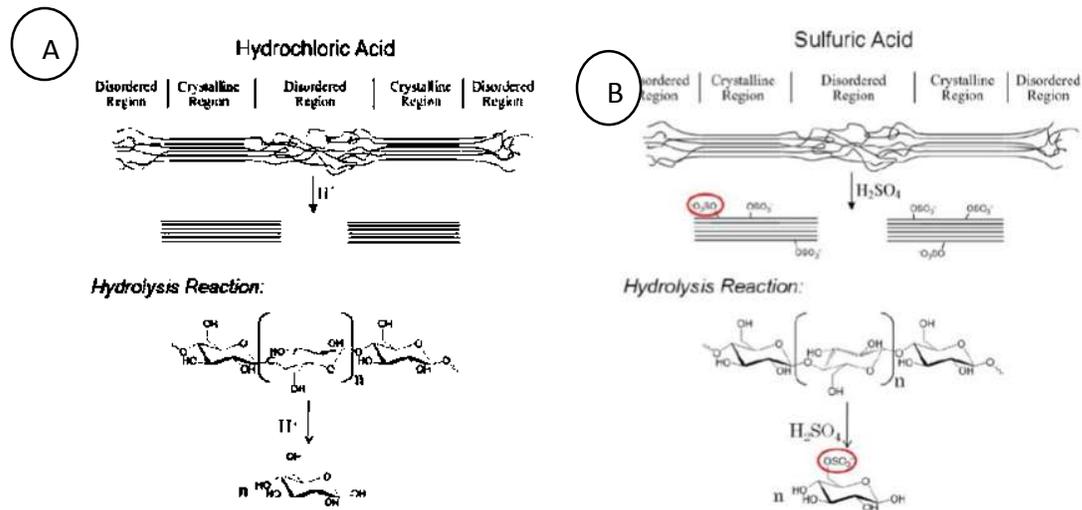
Nanofibras de celulosa (NCF) consiste en partes cristalinas y amorfas alternadas. Posee un diámetro entre 10 y 40 nm y con longitudes alrededor de 1000 nm. Se han reportado varios métodos para su extracción, pero los más utilizados son los mecánicos como: crio-molienda y homogenización a alta presión (Carchi, 2014). Microcelulosa o nanocelulosa podría ser aislada de la pared celular de los materiales lignocelulósicos utilizando un alto cizallamiento mecánico (Visakh et al., 2012). La diferenciación de las nanofibras de celulosa (NFC) y las microfibras de celulosa (MFC) se basa en la fibrilación, proceso que produce diámetros de partícula más finos (Moon et al., 2011). Las microfibras de celulosa son nanopartículas largas y flexibles. Consiste en dominios cristalinos y amorfos alternos. Otra diferencia notable entre estos dos tipos de nanopartículas es que MFC tiene una estructura similar a una telaraña (Siqueira et al., 2010).

#### 4.4.2 Celulosa Nanocristalina

Otro tipo de nanocelulosa es el de “whiskers” de celulosa o celulosa nanocristalina (NCC), que es básicamente una nanopartícula cristalina con forma de una barra alargada, asemejándose a un grano de arroz. Se puede extraer mediante hidrólisis ácida controlada de plantas o animales (ciertas bacterias y tunicados). Se han reportado diámetros entre 2 y 20 nm y longitudes entre 100 y 600 nm, inclusive un poco superior a los 1000 nm. El tamaño depende del origen de la celulosa, así como de la temperatura, tiempo, concentración y naturaleza del ácido empleado para la hidrólisis (Carchi, 2014). Los grupos –OH expuestos en las superficies de NCC se pueden modificar fácilmente para lograr diferentes propiedades de la superficie. NCC son nanopartículas particularmente atractivas, ya que tienen bajos riesgos en la salud y son relativamente seguras para el medio ambiente. Son

intrínsecamente renovables, sostenible y tienen el potencial para ser procesadas en cantidades a escala industrial a bajo costo (Postek et al., 2013).

Las regiones amorfas en las cadenas de celulosa son más susceptibles a la hidrólisis ácida, de manera que en estas secciones se facilita la ruptura de los enlaces glucosídicos, liberando los cristales individuales. Ácidos como el sulfúrico y el clorhídrico son utilizados frecuentemente para la preparación de NCC, pero también se ha empleado ácido fosfórico y bromhídrico para este propósito (Carchi, 2014). Los iones hidronio penetran el material celulósico en los dominios amorfos, promoviendo la escisión hidrolítica de los enlaces glucosídicos y liberando los cristaliticos individuales. La suspensión resultante se diluye con agua, se lava y se centrifuga en sucesivas veces. Se realiza diálisis frente a agua destilada para eliminar el ácido libre en la dispersión (Figura 7) (Spence et al., 2011).



**Figura 7. Hidrólisis ácida de celulosa (A). Hidrólisis con ácido sulfúrico (B)** (Spence et al., 2011).

Se ha observado que las suspensiones coloidales producidas por hidrólisis con ácido sulfúrico son más estables. Esto se puede explicar por el hecho de que los whiskers de celulosa tratados tienen una importante densidad de carga en su superficie, como consecuencia de la inserción de los grupos sulfato en la superficie de los whiskers que inducen una carga electrostática negativa haciendo que se genere una repulsión entre partículas de manera que la suspensión ni precipita ni flocula. El resultado del aislamiento de los whiskers por hidrólisis con  $H_2SO_4$  produce cristales con superficies cargadas



negativamente, debido a la esterificación de grupos hidroxilos por iones sulfato, formando un sistema coloidal estable de celulosa, figura 7 (Bolio-López et al., 2011)

#### 4.5 Análisis de datos en cinética de adsorción

El estudio cinético de adsorción nos permite determinar la velocidad a la cual los contaminantes en una solución acuosa son retirados o removidos del medio, el cual sirve de referencia para conocer los mecanismos de remoción y es fundamental para seleccionar los parámetros óptimos de operación en el diseño para el tratamiento de efluentes (Babaeiveli y Khodadoust, 2013).

Para este fin se han desarrollado diferentes modelos matemáticos que permitan describir el mecanismo por el cual se da el proceso de adsorción.

#### **Ecuación de Pseudo-primero orden**

El modelo de pseudo primer orden o Lagergren está representado por la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}) \dots\dots\dots \text{Ec. 1}$$

Donde:

$K_L$  es la constante de velocidad de Lagergren ( $h^{-1}$ ) expresada en g/mg minutos.

$q_t$  es la cantidad de ión metálico adsorbido en cualquier tiempo dado  $t$  (mg/g), y

$q_e$  es la cantidad de ión metálico adsorbido en equilibrio (mg/g).

#### **Pseudo-segundo orden**

La ecuación de Pseudo-segundo orden fue propuesta por Ho y colaboradores (1999) esta ecuación se representa en su forma lineal de la siguiente manera:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{(Kq_e^2)} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots \text{Ec. 2}$$

Reacomodando:



$$q_t = \frac{Kq_e^2 t}{1 + Kq_e t} \dots\dots\dots \text{Ec. 3}$$

Donde:

K es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden para la adsorción (g /mg h).

q<sub>t</sub> es la cantidad de ión metálico adsorbido en cualquier tiempo dado t (mg /g), y

q<sub>e</sub> es la cantidad de ión metálico adsorbido en el equilibrio(mg/g).

El modelo de pseudo-segundo orden se basa en la suposición de que el paso limitante de la velocidad puede ser de sorción química o quimisorción, la cual implica fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el sorbente y el sorbato.

**Elovich**

La ecuación de Elovich ha sido utilizada comúnmente en la cinética de quimisorción de gases en sólidos; sin embargo, algunos investigadores han empleado también este modelo en sistemas de sorción de sólido-liquido, especialmente en la sorción de metales pesados, (López-Leal et al., 2012). Este modelo es representado por la ecuación siguiente:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots\dots\dots \text{Ec. 4}$$

Donde:

α es la velocidad inicial de adsorción (μg/g min).

β es la constante relacionada con la cobertura de la superficie (g/μg).

q<sub>t</sub> es la cantidad de ion absorbido en un tiempo (μg/g)

4.6 Análisis de datos en Isoterma de adsorción

**Modelo de Langmuir**

En este modelo se asume que la energía de sorción de cada molécula es la misma e independiente de la superficie que se cubre. Describe cuantitativamente el depósito de moléculas en la superficie adsorbante como una función de la concentración del material adsorbido en el líquido con el que está en contacto. La sorción se produce solamente en



determinados lugares y no tiene una interacción entre las moléculas retenidas (Slejko, 1985).

Las consideraciones básicas del modelo de Langmuir son: Las moléculas son adsorbidas en sitios definidos en la superficie del adsorbente, cada sitio puede acomodar solamente a una molécula (monocapa), el área de cada sitio es una cantidad fija determinada solamente por la geometría de la superficie, la energía de adsorción es la misma en todos los sitios.

La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_0 \alpha_L C_e}{1 + \alpha_L C_e} = \frac{K_L C_e}{1 + \alpha_L C_e} \dots\dots\dots \text{Ec. 5}$$

Donde:

$q_e$  = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente.

$C_e$  = concentración de soluto en el equilibrio.

$q_0$  = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente requerido para la capacidad de monocapa.

$b$  = constante de Langmuir, (L/g)

### Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue originalmente empírica en la naturaleza, pero se interpretó más tarde como la adsorción a superficies heterogéneas o superficies de apoyo con diversos sitios de afinidades. Se supone que los sitios de unión más fuertes se ocuparon inicialmente, con la fuerza de unión y disminuye con el aumento del grado de ocupación del sitio. Incorporados constantes:  $K_F$ , que corresponde a la capacidad de unión; y  $NF$ , que caracterizan a la afinidad entre el sorbente y sorbato (Vijayaraghavan y Yun, 2008).

$$q_e = K_F C_e^{1/nF} \dots\dots\dots \text{Ec. 6}$$

Donde:

$q_e$  = concentración de soluto adsorbido por peso de adsorbente.



$C_e$  = concentración de soluto en el equilibrio.

$K_F, 1/n_F$  = constantes características del sistema.

### Modelo Langmuir-Freundlich

La ecuación de Langmuir-Freundlich es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas. A Bajas concentraciones de sorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de sorbato predice una capacidad de biosorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir, (Valencia-Leal et al., 2012).

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + (a_{LF} C_e)^{n_{LF}}} \dots \dots \dots \text{Ec. 7}$$

Donde,

$q_e$  = concentración de soluto por unidad de peso de biomasa.

$C_e$  = concentración de soluto en la solución.

$K_{LF}, a_{LF}, n_{LF}$  = constantes empíricas.



## CAPITULO V

### ANTECEDENTES

En 2013, Anirudhan y Rejeena reportaron la síntesis de un nuevo material compuesto de polímero-nanocelulosa injertado con magnetita, para la adsorción selectiva de hemoglobina en solución acuosa, obteniendo resultados importantes.

Zhang et al., en 2008 utilizaron nanofibras de celulosa como un medio de intercambio iónico en membranas de adsorción a base de nanofibras de acetato de celulosa para la separación de proteínas.

Morán et al., en 2008 reportaron la obtención de celulosa y síntesis de fibras de nanocelulosa por medio de dos mecanismos diferentes I y II en donde el segundo involucraba menos pasos pero el uso de cloro (contaminante ambiental), obteniéndose fibras más puras de celulosa, una variación menor en tamaño y una menor cantidad de defectos superficiales.

Guo y Chen en 2005 sintetizaron un nuevo adsorbente de celulosa en perlas cargado con oxihidróxido de hierro (BCF), utilizándose para la adsorción y la eliminación de arsenato y arsenito de sistemas acuosos. El centro reactivo de BCF que se cargó de manera estable en la celulosa, presenta una alta sensibilidad a arsenito así como arsenato.

En 2014, Sehaqui publican un trabajo en donde trabajan con nanofibras de celulosa y quitina modificadas con entidades de carboxilato; se prepararon a partir de residuos de pasta de papel y conchas de cangrejo, respectivamente, por la modificación química de las materias primas iniciales con el 2,2,6,6 tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) mediada por la reacción de oxidación seguida de desintegración mecánica.

Istirokhatun et al., en 2014 realizaron membranas de celulosa a partir de Lirio acuático (*Eichhornia crassipes*). Detallaron las condiciones de funcionamiento utilizadas; de concentración, tiempo de evaporación, etc., en la fabricación de la membrana.

En estudios recientes se han utilizado membranas de nanofibras de celulosa para la purificación de agua (Sehaqui et al., 2014).



Pérez et al., en 2013 evaluaron a *Eichhornia crasiipes* como una materia prima alternativa para reducir la producción de azúcares, donde también determinaron su composición química.

Dwivedi et al., 2014 reportaron el desarrollo de una técnica amigable para el ambiente en donde recuperaron Au soluble usando mecanismos de adsorción y reducción utilizando derivados de nanocelulosa aniónica. Reportan el desarrollo de una de sus técnicas verdes para la recuperación de oro a partir de celulosa modificada con taurina, de soluciones acuosas, mediante adsorción y reducción.

En 2008, Ruparelia et al., reportan la remoción de metales pesados como cadmio, plomo, níquel y zinc del agua usando nanomateriales de carbono como adsorbente; obteniendo una alta remoción para todos los metales al usar un material con nanoporos de carbono.

Dave y Chopda en 2104 realizaron la aplicación experimental de nanomateriales de óxido de hierro en la remoción de metales para la remediación de agua.

Wang et al., reportaron en sus investigaciones del 2012 que los nanomateriales se utilizan como absorbentes en el tratamiento de aguas residuales. Tres tipos de nanomateriales se presentan en este documento, incluyendo materiales de nanocarbono, partículas nanometal y nanopartículas de polímeros. Para iones de metales pesados, todos estos nanomateriales muestran altas selectividades y capacidades de adsorción.

En 1997 Lalvani et al., trabajan en la remoción de metales pesados utilizando lignina como adsorbente, en donde observaron que los materiales que contenían lignina adsorbían todos los iones metálicos utilizados en el estudio.

Zhao et al., en 2011 reportan la sorción de los iones de metales pesados Pb (II), Cu (II), Zn (II) y Ni (II) en un aislado de lignina del licor negro, un producto de desecho de la industria del papel, y se encontró que la lignina tiene afinidad con iones metálicos en el orden siguiente: Pb (II) > Cu (II) > Cd (II) > Zn (II) > Ni (II).

Adsorción y remoción de plomo en soluciones acuosas



Yu et al., (2012) utilizaron celulosa nanocristalina modificada con succinil anhídrido e hidróxido de sodio a partir de algodón, para la remoción de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ . Isotermas se ajustan al modelo de Langmuir, mostrando una alta selectividad por los iones de  $Pb^{2+}$ .

Hokkanen et al., (2014) investigaron las propiedades de adsorción de microfibras de celulosa modificadas en la remoción de  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , los isotermas se ajustaron al modelo de Langmuir, mientras que la cinética de adsorción fue ajustada a los modelos de Pseudo segundo orden y al modelo de difusión intraparticular.

En la universidad de Lulea se realizan trabajos en donde se explora el potencial de la nano celulosa, derivados y nano quitina para eliminar los iones metálicos del agua contaminada. Los nano-polisacáridos anteriores son de interés en las tecnologías de purificación de agua, debido a su gran área superficial y la química de superficie versátil. Plata, el cobre y el hierro son los iones metálicos primarios seleccionados en el estudio, debido a su abundancia en los efluentes industriales (Liu, 2015).

Kwon et al., (2015) estudiaron las características de adsorción de holocelulosa en plomo, observando que la adsorción tiene una gran dependencia por pH para una mejor remoción, alcanzando el tiempo de equilibrio a las 24 y 48 horas con una capacidad del 90 y 96%; observando además que la adsorción se lleva a cabo mediante intercambio iónico entre los grupos funcionales (carboxilo e hidroxilo) y los iones de plomo

Se han realizado estudios para la eliminación de plomo utilizando bentonita y carbón activado, observándose una mayor capacidad de adsorción en la bentonita comparada con el carbón activado (Yarkandi, 2014).

Tejada et al., (2014) realizan una descripción general de la aplicación de materiales de bajo costo obtenidos de residuos vegetales y matrices orgánicas modificadas para reemplazar el uso de métodos convencionales en la remoción de metales, evitando problemas subsecuentes como la generación de lodos químicos, y proponiendo un uso alternativo a materiales considerados como desechos.



En la siguiente tabla (Tabla 3) se realiza una comparación de la capacidad máxima en la adsorción de plomo (Pb) para distintos adsorbentes, reportado en los últimos años.

**Tabla 3. Comparación de capacidades máximas de adsorción (Qmax) de Pb para distintos adsorbentes**

Adsorbente	Contaminante	Qmax (mg/g)	Referencia
NFC	Pb	87.10	Este trabajo
NCC	Pb	30.36	Este trabajo
Bentonita	Pb	73	Yarkandi, 2014
Bio-carbón activado	Pb	2.9	Singanán, 2011
Semilla de calabaza	Pb	14.26	Okoye et al., 2010
Calcita	Pb	18.52	Yavuz et al., 2007
Aserrín de pino	Pb	200.35	Hidalgo-Vázquez, 2011
Alginato de calcio	Pb	150.4	Alfaro Cuevas et al., 2014
<i>Aspergillus niger</i>	Pb	30	Ahluwalia y Goyal, 2007
Carbón activado	Pb	305	Yarkandi, 2014
Bagazo de caña	Pb	56.60	Hamza et al., 2013
Pulpa de papel	Pb	34.60	Pitsari et al., 2013
Carbón activado de pino	Pb	27.53	Momčilović et al., 2011
Cáscara de nuez	Pb	30.99	Altun y Pehlivan, 2012
Aserrín	Pb	58.82	Vinodhini y Das, 2009
Corteza de ncardo	Pb	18.87	Kumar et al., 2011
Cáscara de pistache	Pb	21.7	Moussavi y Barikbin, 2010
Bagazo de oliva	Pb	2008	Demiral et al., 2008

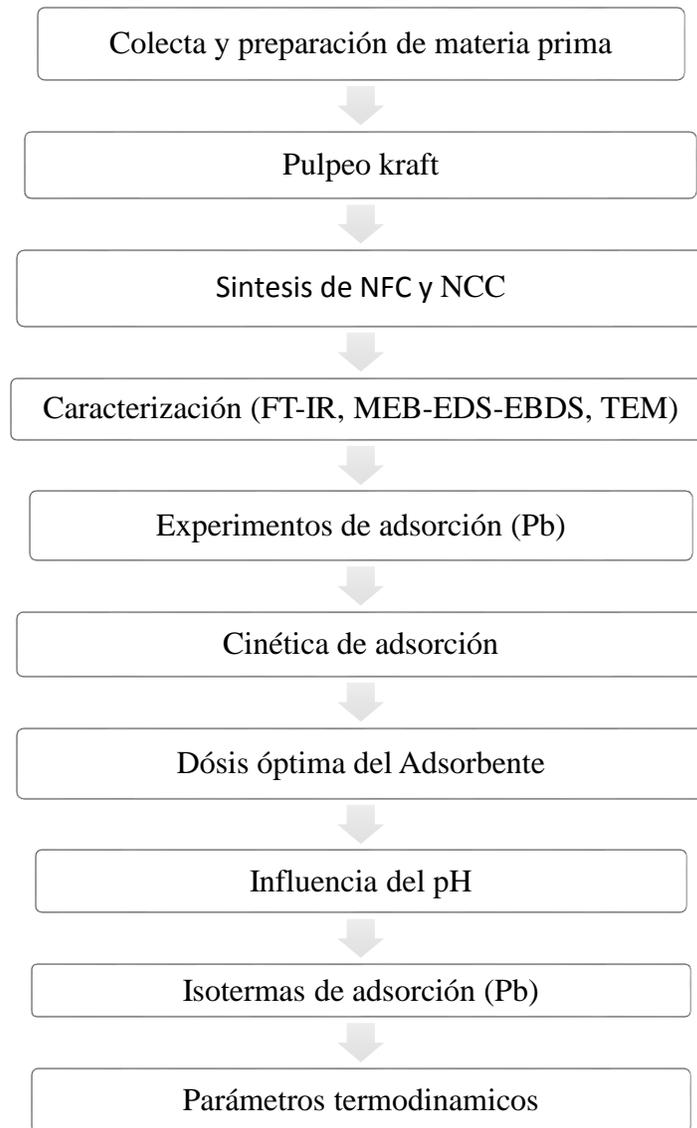


## CAPITULO VI

### MATERIALES Y METODOS

En la figura 8 se muestra un esquema general de experimentación a seguir para realizar la síntesis del biosorbente seleccionado NFC y NCC, su caracterización y experimentos de adsorción para así obtener la capacidad máxima de adsorción para estos dos biosorbentes.

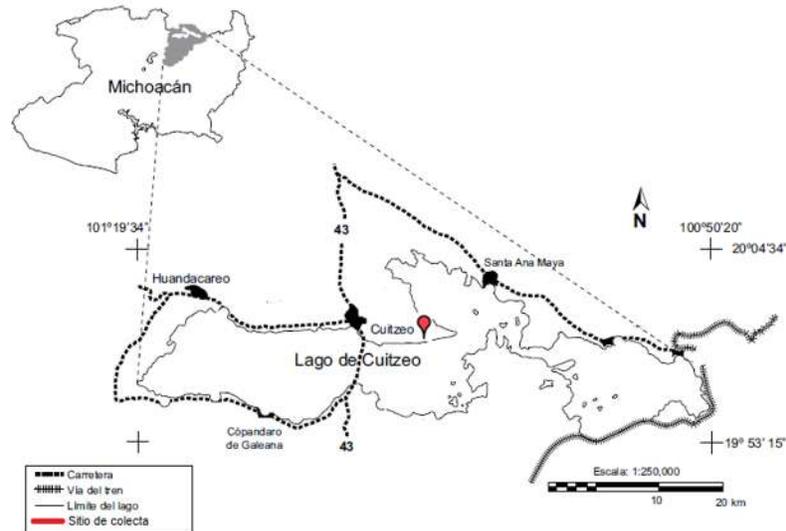
### MÉTODOLOGIA



**Figura 8. Esquema del plan experimental**

### 6.1 Colecta de materia prima

Se realizó la colecta de la materia prima *Eichhornia crassipes* para la obtención del biosorbente, en el Lago de Cuitzeo en la localidad de Mariano Escobedo, situado en el Municipio de Cuitzeo en el Estado de Michoacán, México (Figura 9).



**Figura 9.** Ubicación geográfica del sitio de la colecta de *Eichhornia crassipes* (Sánchez y Guevara, 2013).

### 6.2 Preparación de materia prima

Se realizó el lavado del lirio acuático con abundante agua de grifo, dejando escurrir hasta la eliminación del agua adquirida en el lavado en rejillas de metal, después se realizó un secado a temperatura ambiente durante 3 días expuesto al sol y después 10 días bajo sombra. Posteriormente, se desfibró el lirio mediante un proceso manual, procurando hacerlo de forma homogénea para poder meterlo a cocción de pulpeo Kraft.

### 6.3 Análisis del licor blanco

El licor de cocción o licor blanco, es un reactivo utilizado para hacer reaccionar y solubilizar lignina contenida en la madera y de esta manera la fibra celulósica es liberada. En el proceso Kraft el licor utilizado es una mezcla de NaOH y Na<sub>2</sub>S; debido a que las concentraciones de estos reactivos se pueden sumar para determinar la concentración total o parcial de las sales de sodio contenidos en el licor, las concentraciones se expresan en equivalentes del Na<sub>2</sub>O.



El análisis del licor blanco se realiza como lo señala la norma T-S24 siguiendo los pasos que se muestran a continuación:

Se aforan a 100 mL con agua destilada 10 mL de licor blanco, se toma una alícuota de 10 mL y a esta se le agrega 5.0 mL de agua destilada, se agregan 2.5 de cloruro de bario al 10 % y agitar adicionando de 3 a 5 gotas del indicador fenolftaleína. Titular con ácido clorhídrico 0.322 N, al cambio de vire se anota la lectura A del ácido consumido. Agregar 3.0 mL de formaldehído al 40 % apareciendo nuevamente el color rosado, después de 30 segundos continuar titulado hasta que de nuevo desaparezca el color rosado, anotando ahora la lectura B. Se agregan de 3 a 5 gotas de naranja de metileno y seguir titulado hasta la aparición de la primera huella de color rojo ladrillo, luego tomar esto como lectura C.

#### 6.4 Pulpeo Kraft

La cocción de la pulpa celulósica se obtuvo mediante pulpeo Kraft en un digestor experimental, se realizó mediante un diseño de experimentos adecuado (3<sup>2</sup>), en donde los factores fueron la temperatura, el tiempo de cocción y la carga de reactivos bajo la variable de respuesta del rendimiento. Se realizó el lavado de la pulpa con abundante agua, seguido por la desintegración, centrifugado y homogenizado de la pulpa celulósica en un homogeneizador de fibras (Techlab Systems), y finalmente se realizó un depurado.

#### 6.5. Blanqueo de la pulpa Kraft.

La pulpa café de lirio acuático se sometió a un proceso de blanqueo tal como se indica a continuación:

Desmineralización: se realizó un tratamiento ácido para la eliminación de cenizas, a pH 3 utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 2%, 2 horas de reacción en un digestor Jaimer manteniendo temperatura entre 90 a 95 °C.

Oxigenación 1: La oxigenación se realizó con NaOH 3%, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, con un 10% de consistencia pH 12, manteniendo la temperatura a 110°C durante 60 minutos en baño de agua, utilizando 5 g/cm<sup>2</sup> de oxígeno. Al terminar se lavó la pulpa en malla hasta pH neutro. Posteriormente, se realizó la cuantificación del número de Kappa hasta obtener un número menor a 5.

Etapas de dióxido de cloro 1: En esta etapa ocurre una deslignificación, se realizó a partir del número de kappa 5.2, utilizando 1.04 % ClO<sub>2</sub> a una consistencia del 10%, manteniendo



la temperatura a 60°C y pH entre 2-3. Al final se obtuvo un número de Kappa de 1.8. Se lavó en malla hasta pH neutro, centrifugando y homogenizando.

Etapa de dióxido de cloro 2: Con ClO<sub>2</sub> al 1%, durante 3 horas, manteniendo la temperatura a 80°C y pH 5 – 5.5. (Deslignificante). Se lavó en malla hasta pH neutro, centrifugando y homogenizando.

Etapa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Con esta etapa se lleva a cabo el blanqueo de la pulpa, este proceso se realizó bajo las condiciones siguientes, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 1% a pH de 11.5 con una consistencia del 10%, manteniendo la temperatura a 80°C durante 3 horas.

Extracción alcalina en frío: para la eliminación de las hemicelulosas presentes en la pulpa se realizó una extracción alcalina utilizando una solución de hidróxido de sodio NaOH 2N con un 10 % de consistencia a temperatura ambiente (25°C) durante 1 hora, después de transcurrido este tiempo se lavó con agua desionizada en malla y se homogenizó.

## 6.6 Obtención de nanofibras de celulosa (NFC) y celulosa cristalina (NCC)

### 6.6.1 Hidrólisis ácida

Se propuso preparar las nanofibras de celulosa (NCC) mediante hidrólisis ácida de la celulosa utilizando 5 g de celulosa combinada con 250 mL de agua destilada sometiénola a agitación magnética durante 20 min. Mezclar 250 mL a 20 °C de la suspensión de celulosa y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98%, 140 mL, la solución se calienta a 50 °C durante 2 h. La solución es lavada 10 veces con agua destilada fría. El coloide blanco obtenido se centrifuga y lava varias veces con agua destilada y liofiliza.

### 6.6.2 Fibrilación mecánica

La metodología seleccionada para la fibrilación mecánica es de “cryocrushing” que es un método para la producción de nanofibras (NFC) en el que las fibras son congeladas utilizando nitrógeno líquido y aplicando altas fuerzas de cizallamiento (Cintil et al., 2014).

## 6.7 Caracterización del biosorbente

### 6.7.1 Espectroscopía Infrarrojo (FT-IR)

Se realizó análisis de espectroscopía infrarrojo a NFC y NCC antes y después del contacto con plomo. Este análisis se realiza con el fin de localizar los grupos funcionales más



representativos presentes en los materiales mencionados y su posible interacción con el adsorbato a remover.

Preparación de pastillas para el análisis de FT-IR: para la lectura en el espectrofotómetro, se preparan pastillas de 0.3 g de KBr seco y 0.02 g de NFC, y NCC en contacto con plomo; Comprimir con una fuerza de 4 ton durante un minuto. Las muestras se analizan en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker® Modelo Tensor 27. El rango de longitud de onda empleado fue el comprendido entre 200 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.8 Microscopía Electrónica de Barrido, EDS y EBDS

El análisis se realizó mediante un microscopio de barrido de alto vacío (MEB) para determinar la morfología superficial del material biosorbente (NFC y NCC) y los posibles sitios de unión en poros y microporos, para conocer los elementos presentes en la estructura del material a trabajar.

Preparación de la muestra: la muestra debe estar seca (ausencia de líquidos) y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así para otro tipo de materiales, por lo que para que la muestra sea conductora es necesario recubrirla con una capa de algún material conductor tal como el cobre u oro.

#### 6.9 Experimentos de adsorción

##### 6.9.1 Cinética de Adsorción para Plomo (Pb)

Los experimentos de adsorción se realizan mediante experimentos de contacto tipo Batch en donde se pone en contacto 0.05 g de nanofibras de celulosa (NFC y NCC) con 5 mL de solución acuosa de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a 20 mg/L; se colocó la solución en un frasco ámbar y se agitó a 100 rpm a 25°C a diferentes tiempo de contacto, comenzando en tiempo cero hasta 10 horas, con intervalos de 30 min. Una vez transcurrido el tiempo de cada frasco la solución es filtrada, recuperando así sólo el sobrenadante para su posterior análisis para Pb. Cada una de las pruebas de biosorción se realiza por triplicado para determinar su reproducibilidad.



### 6.9.2 Dosis óptima del adsorbente

Con la finalidad de determinar el efecto de la dosis de adsorbente sobre el proceso de adsorción se realizaron experimentos de contacto tipo lote, por triplicado, con NFC y NCC con 5 mL de solución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , a 20 mg/L, al tiempo de equilibrio, con diferentes cantidades de biosorbente, que van desde 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 hasta 0.1 g. Después de transcurrido el tiempo de equilibrio, la solución se filtra y recupera el sobrenadante para su análisis.

### 6.9.3 Influencia del pH

Con el propósito de establecer el valor de pH en el cual se presenta una mayor remoción de contaminante y el equilibrio de las soluciones, se realizaron experimentos de adsorción tipo lote en donde los valores de pH se seleccionaron de acuerdo a los diagramas de distribución de especies. Los valores de pH de las soluciones se ajustaron añadiendo pequeñas cantidades de soluciones 0.1 M de HCl o NaOH, según el caso, después de poner en contacto NFC y NCC y las soluciones con contaminante (Pb), al tiempo de equilibrio y utilizando la dosis óptima del adsorbente. Las soluciones se agitaron constantemente a 100 rpm y 25°C. Se filtró la solución y recuperó el sobrenadante para su análisis.

### 6.9.4 Isotermas de adsorción de Pb.

Para obtener la isoterma de adsorción de plomo, se llevaron a cabo experimentos de adsorción tipo lote con NFC y NCC, para lo cual, se prepararon soluciones de 50 a 1750 mg/L de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , ajustándose al pH óptimo. Posteriormente, se tomaron 10 mL de cada solución y se pusieron en contacto con NFC y NCC, por separado, agitándose a 100 rpm, hasta alcanzar el tiempo de equilibrio del sistema. Se separaron las fases y el sobrenadante se analizó para Pb. Se realizaron isotermas a diferentes temperaturas (25°C, 30°C y 40°C) para determinar el efecto de este parámetro sobre la capacidad de adsorción de Pb.

### 6.9.5 Determinación de Plomo.

Se realizó por espectroscopía de absorción atómica (AA), de acuerdo con lo establecido en la norma NMX-AA-051-SCFI-2001; utilizando estándares primarios de 1000 mg/L de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  disuelto en  $\text{HNO}_3$  al 2%, a las longitudes de onda recomendadas en el equipo de AA.



## CAPITULO VII

### RESULTADOS

#### 7.1 Uso de diseño experimental para la extracción de celulosa mediante pulpeo kraft

Se realizó pulpeo Kraft para la extracción de celulosa a partir de *Eichhornia crassipes* como se especifica en la metodología, tomando como condiciones previas experimentales lo reportado por Kumar en 2014 en donde utiliza sulfidez 27%, 140°C por 30 min como condiciones óptimas para el pulpeo kraft con *Eichhornia crassipes*.

Con la finalidad de estudiar los efectos de los factores que intervienen en el experimento, se realizó un diseño factorial. Por diseño factorial se entiende que por cada ensayo o replica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores; el efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor, con frecuencia se le llama efecto principal por que se refiere a los factores de interés primario en el experimento (Montgomery, 2014).

Como en este caso los factores del diseño son cuantitativos, estos se hacen bajo la representación con un modelo matemático de regresión lineal del experimento factorial de dos factores:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon$$

En donde  $y$  es la respuesta, las  $\beta$  son parámetros cuyos valores deben determinarse,  $x_1$  es una variable que presenta el factor A,  $x_2$  es una variable que representa el valor B,  $x_3$  variable que representa el valor C, y  $\varepsilon$  es un término del error aleatorio. Las variables  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  se definen en una escala codificada de -1 a +1 (los niveles bajo y alto de A y B), y  $x_1x_2$  representa la interacción entre los factores.

A partir de los resultados obtenidos tomando como variable de respuesta el rendimiento se propone el siguiente diseño experimental  $2^3$  (tabla 4) en donde los factores son los siguientes: Temperatura (120°C – 150°C), tiempo (10 min - 30 min) y carga de reactivos (20% - 10%).



El análisis de datos se realizó mediante statgraphics centurión XVI versión 16.1.18, para la obtención de las condiciones óptimas en la extracción de celulosa con *Eichhornia crassipes* mediante pulpeo Kraft con la finalidad de llevar a cabo una evaluación estadística de los efectos, utilizando notación geométrica:

A= Tiempo de cocción

B= Temperatura

C= Carga de reactivos

Sobre la siguiente variable de respuesta: **Rendimiento.**

**Tabla 4. Diseño experimental para obtener condiciones óptimas de pulpeo kraft para la extracción de celulosa a partir de *Eichhornia crassipes* (notación geométrica).**

Corrida	A	B	C	AB	AC	CB	ABC	Rendimiento	
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	36.39	30.40
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	41.10	28.3
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	37.11	39.46
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	41.26	30.50
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	12.12	18.34
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	16.42	18.06
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	12.32	18.18
8	1	1	1	1	1	1	1	23.42	19.05

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de Rendimiento en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, solo un efecto (Carga de reactivos) tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 88.1043% de la variabilidad en Rendimiento. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 74.5092%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 5.30458.



**Tabla 5. Análisis de Varianza para Rendimiento**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tiempo	13.6715	1	13.6715	0.49	0.5083
B: Temperatura	28.0106	1	28.0106	1.00	0.3516
C: Carga de reactivos	1361.79	1	1361.79	48.40	0.0002
AB	0.146306	1	0.146306	0.01	0.9445
AC	18.4685	1	18.4685	0.66	0.4445
BC	1.63201	1	1.63201	0.06	0.8166
ABC	12.9061	1	12.9061	0.46	0.5200
Bloques	22.2077	1	22.2077	0.79	0.4038
Error total	196.97	7	28.1385		
Total (corr.)	1655.81	15			

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 88.1043% de la variabilidad en Rendimiento. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 74.5092%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 5.30458.

Al comparar la desviación estándar de los residuos con la razón F obtenida se obtiene que el factor de mayor significancia es C, coincidiendo con el valor P antes dado, esto nos indica que la carga de reactivos es el factor limitante para el realizar pulpeo kraft utilizando *Eichhornia crassipes* como materia prima.

En las figuras 10 y 11 se muestran las gráficas de efectos principales para obtener un óptimo rendimiento en la obtención de la celulosa.

A partir de esto se deduce que tomando como factor de mayor significancia la carga de reactivos y las interacciones de los factores, se seleccionan como condiciones óptimas para el pulpeo Kraft son 10 minutos de cocción, a una temperatura de 150 °C utilizando una carga de reactivo del 10%.

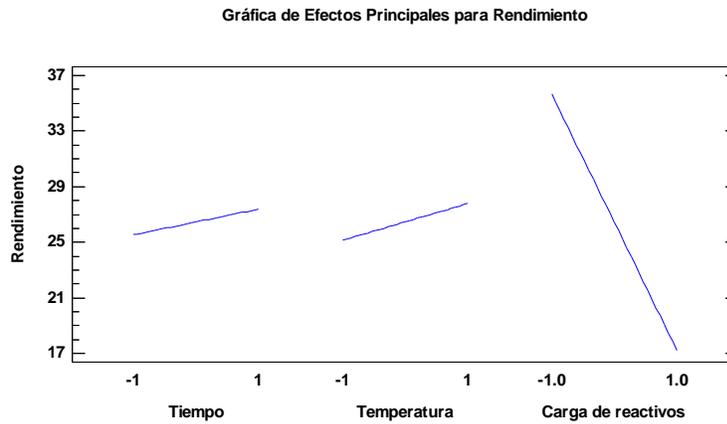


Figura 10. Grafica de efectos principales para obtener rendimiento en pulpeo Kraft.

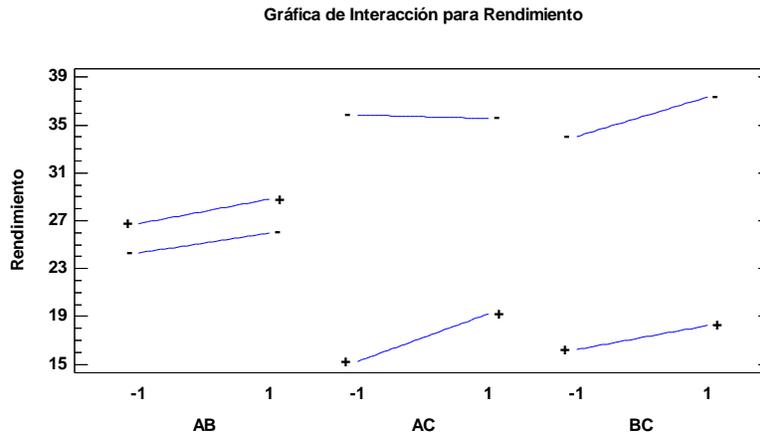


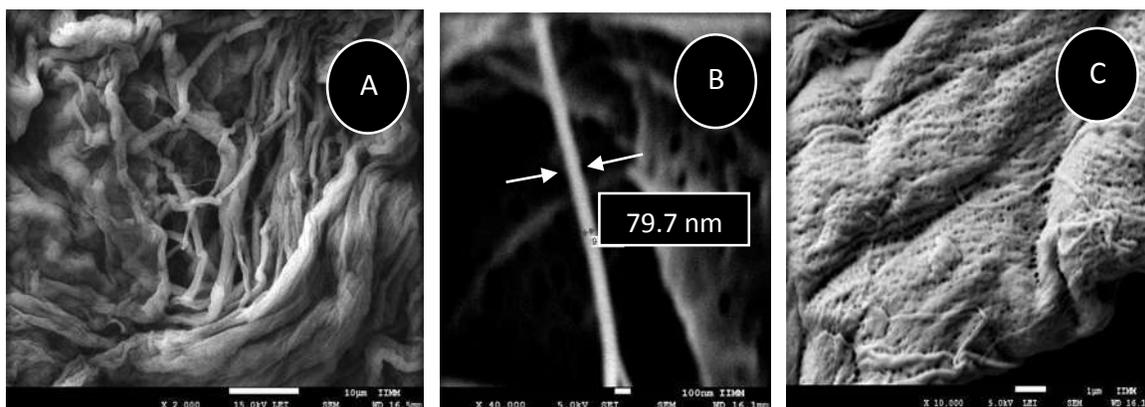
Figura 11. Grafica de efectos principales para obtener rendimiento en pulpeo Kraft.

## 7.2 CARACTERIZACIÓN

### 7.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio realizado por el microscopio electrónico de barrido permite entender los aspectos morfológicos de zonas microscópicas del material utilizado en este trabajo, así como el procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas para relacionar el mecanismo de adsorción de NFC y NCC. Con la finalidad de conocer la morfología del material se analizaron NFC y NCC natural, para determinar diferencias en su estructura debido al diferente proceso de síntesis al que fueron sometidos ambos materiales. En el caso de NCC

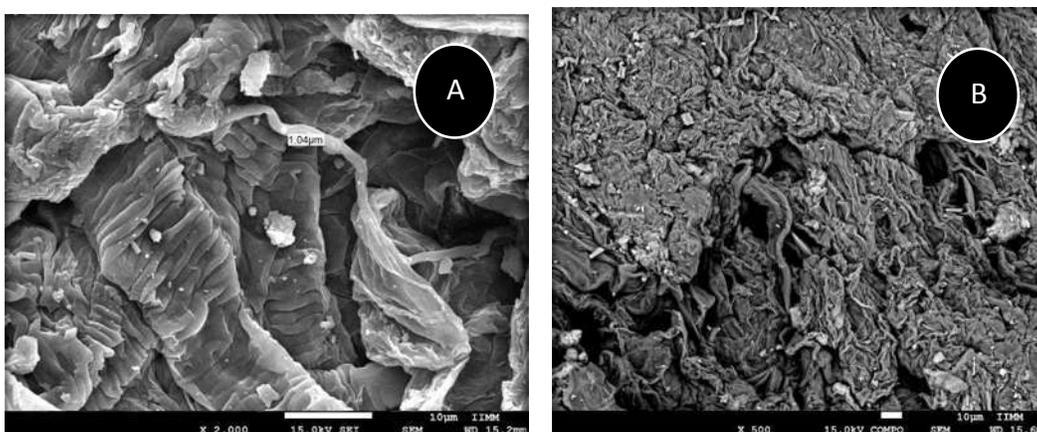
figura 12 (A) se observan fibras bien definidas al centro de la imagen, al exterior se pueden apreciar algunas otras fibras aglomeradas de diferentes dimensiones, de acuerdo a Othman et al. (2012), la aglomeración de las fibras es generalmente debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las nanoparticulas. En la imagen (B) se aprecia una fibra aislada con un diámetro de 79 nm y varias micras de largo. En general el diámetro puede variar 20 - 80 nm de acuerdo a lo reportado Kumar et al., (2014). Comparando el tamaño del diámetro de NCC obtenido en este estudio es similar a otros materiales preparados por hidrolisis ácida provenientes de diferentes fuentes como: fibra de bambú (30 -80nm) (Chen et al., 2011), madera de caucho (10 – 90 nm) (Jonoobi et al., 2011). La tercer imagen (C) de la misma figura es tomada a 10,000 X, en la superficie se observa la presencia de una estructura abierta, con efecto poroso de fibras entrelazadas, sin embargo, este tipo de efecto se da debido a la gran cantidad de nanofibras no aisladas que al tener contacto unas con otras en ciertos puntos de su estructura, coincidiendo con los resultados obtenidos por Kali et al., (2010).



**Figura 12. A y C) Morfología superficial de NCC natural, B) Fibra de CNN antes del contacto con diámetro de 79 nm.**

En la figura 13 (A y B) se aprecian dos imágenes de la morfología de NFC natural, en donde se observan fibras bien definidas con diámetros que van de 0.5 a 1  $\mu\text{m}$ , además de filamentos con dimensiones mayores debido a que el proceso de síntesis al que fue sometido este material no contempló la eliminación total de lignina y hemicelulosas, teniendo capas superficiales de un alto porcentaje de extractivos (ceras, pectina, aceite, etc.) (Kumar et al., 2014. Thiripura y Ramesh, 2015).

Al comparar la morfología de NFC y NCC en las micrografías (figura 12 y 13) se aprecia que después de la des-lignificación NCC tiene una superficie libre de impurezas proponiendo la eliminación de la lignina y de hemicelulosa con otros extractos residuales debido al tratamiento alcalino y, finalmente, por la hidrólisis ácida de las fibras (Sundari y Ramesh, 2012). El diámetro y el tamaño de las fibras de NCC se redujeron en buena medida debido a la eliminación de la región amorfa que es presente en NFC. En pocas ocasiones es posible observar delgados segmentos de NCC con torceduras, estas son representativas de las nanofibras (NFC) comprobando que se preservó su estructura natural en ellas (Usov et al., 2015).

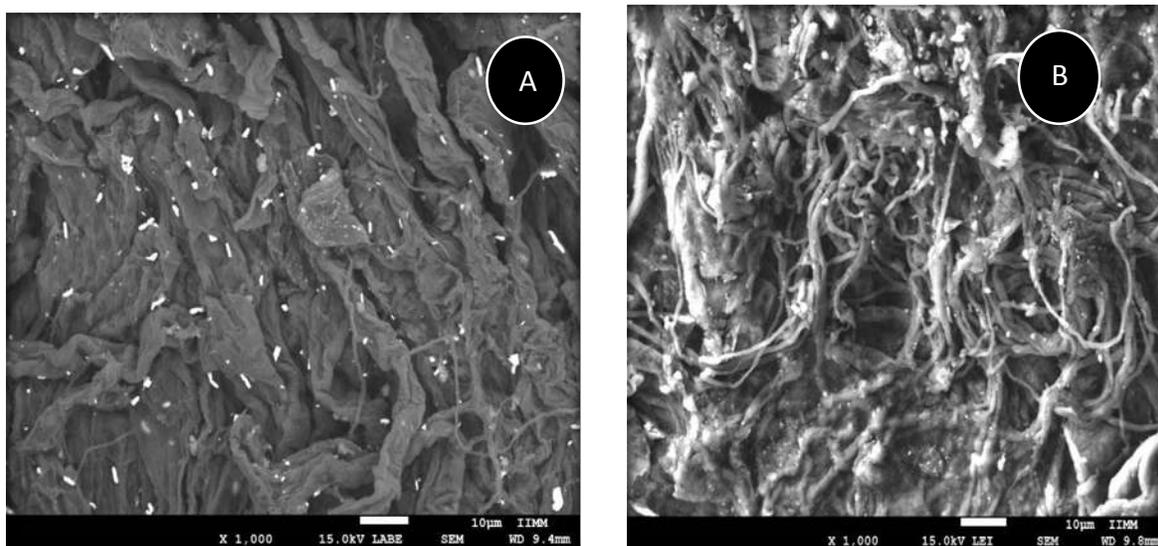


**Figura 13. A y B) Morfología superficial de NFC natural.**

Con el fin de estudiar la presencia de plomo en el adsorbente después del contacto con este contaminante se realizaron las técnicas de electrones retro dispersados (EBSD) y microanálisis (EDS). EBSD ofrece información cuantitativa de microestructura sobre la naturaleza cristalográfica de los metales, las partículas se colorean de acuerdo a su tamaño relativo con la gama de tamaños de las partículas en el mapa, comúnmente usando una escala de arco iris (Maitland y Sitzman, 2007)

En la figura 14 (A) se muestra una micrografía EBSD de NCC después de la adsorción de plomo observándose pequeñas partículas de plomo más brillantes de acuerdo al contraste del resto de la imagen en forma de cilindros alargados, con diferentes longitudes, sin seguir patrón alguno de acomodo, indicando la presencia de plomo en el adsorbente que quedó retenido después del contacto formando estos pequeños cilindros. En (B) se aprecia una micrografía de NFC después del contacto con plomo, al igual que en NCC se formaron

moléculas de plomo en forma de cilindros de color blanco, indicando la presencia y retención de plomo en el adsorbente con la diferencia que aquí se presentan en mayor proporción formando cúmulos de mayor tamaño y más abundantes comprobando que existe una adsorción mayor del contaminante en NFC en comparación con NCC. Sin embargo, es importante mencionar que algunas zonas tienen altas y bajas concentraciones de los elementos analizados debido a la diversidad de grupos funcionales, por su característica heterogénea.

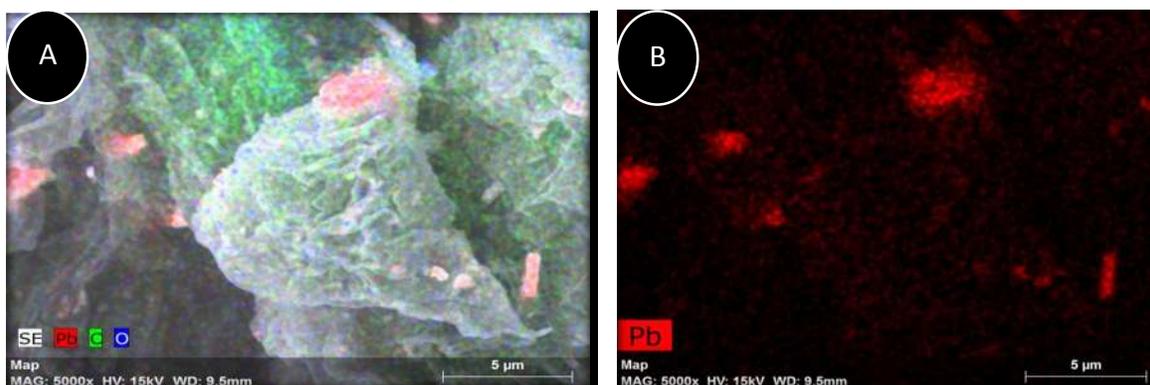


**Figura 14. A) Micrografía EBSD de NCC/Pb, B) micrografía EBSD de NFC/Pb**

El análisis de las muestras de NFC y NCC después del proceso de adsorción con plomo (NFC-Pb y NCC-Pb), también fue evaluado para determinar la presencia puntual de moléculas de plomo en la superficie. Se encuentra la presencia de partículas de plomo en fibras bien definidas de NFC y NCC así como en las estructuras amorfas formadas por la aglomeración de las fibras en conjunción con la lignina y hemicelulosas.

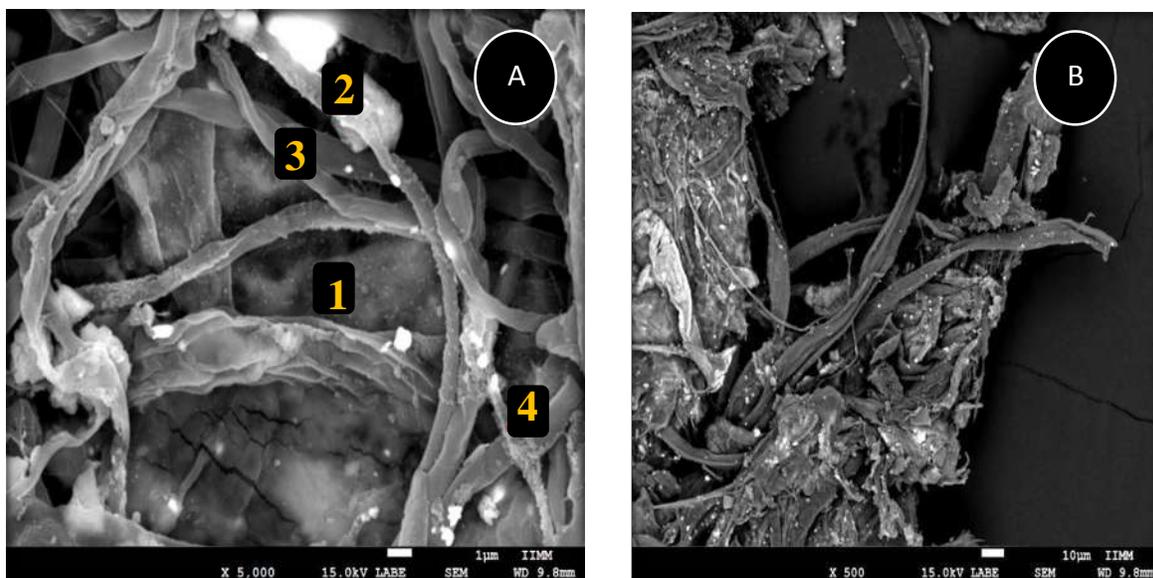
Se realizó un mapeo de elementos a las muestras de NFC-Pb y NCC-Pb a una resolución de 5000x, se localizan las moléculas de carbono (verde), oxígeno (azul) y plomo (rojo), como se muestra en la figura 15 (A). Se realizó un análisis de los tres elementos mayoritarios, destacando un alta concentración del carbono debido a que es el principal elemento que conforma la estructura de los materiales lignocelulósicos ya que consta de anhidro unidades de glucopiranosas, por lo tanto el oxígeno se encuentra como segundo elemento mayoritario (Nilsson, 2015), y una baja concentración de Plomo en esta área. En el análisis puntual del

mapeo patrón en NCC se tiene un porcentaje en peso de Plomo de 2.30, sin embargo existen zonas que se observan muy concentradas, resaltando el color rojo, para conocer la relación en peso del porcentaje de este elemento en esa zona específico se realizó el análisis puntual teniendo al plomo como elemento mayoritario, con 80 %. La presencia abundante de cobre es debido al uso en el tratamiento de muestra previo al análisis de MEB, donde la muestra es metalizada debido a que los compuestos orgánicos no son conductores de electrones, requiriéndose para su lectura en el equipo.



**Figura 15. A) Mapeo puntual general de NCC B) Mapeo puntual de zona**

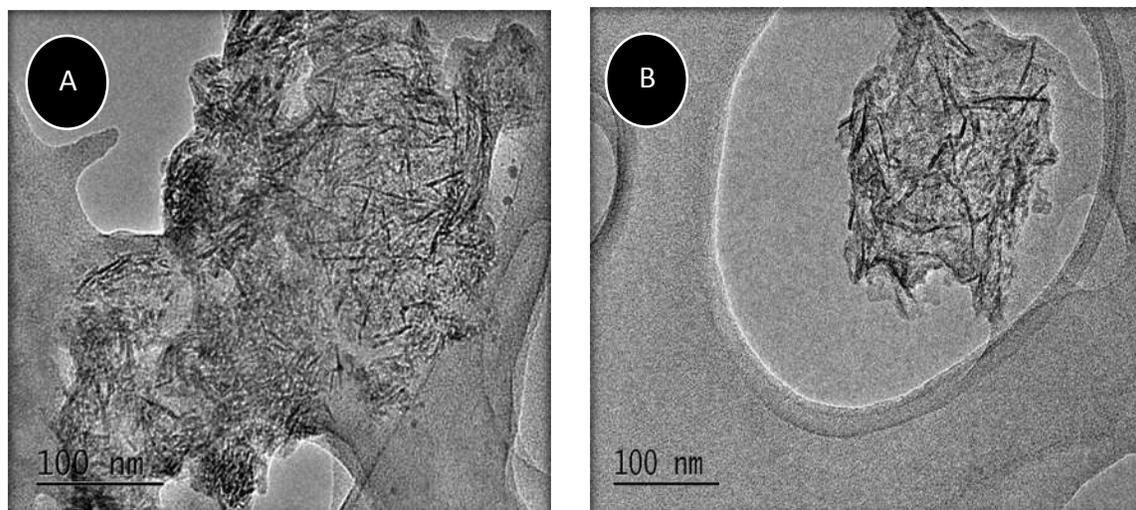
En el caso de NFC se realizó un mapeo puntual encontrando un mayor número de zonas de plomo concentrado comparado con lo antes observado en NCC. La figura 16 (A y B) muestra dos micrografía de electrones retrodispersados a 5,000 X de NFC-Pb en “A” marcan 4 (zonas denotadas por números) con una morfología diversa. La zona 1 denota una estructura lisa, no se podría definir como fibra, la zona 2 es una fibra definida en donde resalta un color blanco en gran parte de su área, la zona 3 es una fibra de aproximadamente 1 µm sin encontrar algún contraste en color a pesar de la técnica aplicada, y la zona 4 que pertenece a varias fibras definidas en donde se aprecian pequeños cúmulos de partículas amorfas sobre la superficie. Se realizó un análisis puntual EDS sobre estas zonas para confirmar la presencia de plomo obteniendo, en la zona 2 una concentración en peso de Plomo del 45.4%, zona 3 un 18% y zona 4 25% (figura 27). Se puede decir que la adsorción y retención de plomo en NFC no es de forma homogénea, concentrándose en diferentes proporciones en la superficie del material.



**Figura 16. Micrografías EBSD de NFC (A) y NCC (B). Analisis puntual EDS de NFC-Pb**

### 7.2.2 TEM

Las características geométricas de la nanocelulosa dependen del origen de las microfibras de celulosa y las condiciones del proceso de hidrólisis ácida tales como tiempo, temperatura, y la pureza de los materiales, la caracterización morfológica y físico-química de nanocilindros es extremadamente importante para sus usos potenciales como nanocompuesto. (Do Nascimento et al., 2015; Nilsson, 2015). Se muestra micrografía electrónica de transmisión a partir de una suspensión diluida de NCC. El corte de estas microfibras se puede realizar sometiendo la biomasa a un tratamiento de hidrólisis con ácido fuerte, lo que permite la disolución de los dominios amorfos. Las nanopartículas resultantes se producen como nanocristales o whiskers (Kalia et al., 2011). La figura 17 (A y B), es de nano cristales de celulosa, (NCC) en donde se observan en forma de pequeñas agujas con un diámetro de entre 8 y 10 nm aproximadamente y con una longitud variable de entre 20 – 80 nm. Esto coincide con lo reportado en diferentes investigaciones (Nguyen et al., 2013).



**Figura 17. Micrografías de TEM de NCC (A – B).**

### 7.2.3 FT-IR

El análisis mediante FTIR permite caracterizar la estructura química mediante la identificación de los grupos funcionales presentes en cada muestra analizada. La celulosa, la hemicelulosa y la lignina están compuestas principalmente por alcanos, ésteres, cetonas, alcoholes y anillos aromáticos con diferentes grupos funcionales. Los espectros IR fueron estudiados en la región del infrarrojo medio ( $3800-660\text{cm}^{-1}$ ) para los materiales NFC, NCC antes y después del contacto con plomo.

En la figura 18 se observan los gráficos comparativos de los resultados de la espectroscopía de infrarrojo por transformaciones de Fourier (FTIR), para las nanofibras de celulosa y nanocelulosa cristalina. Destacan diferencias y variación en las bandas de absorción de los espectros de FTIR correspondientes a NFC y NCC, lo cual revela que existen cambios y diferencias en la estructura química de estos dos materiales. Se encontraron bandas alrededor de  $1637\text{ cm}^{-1}$  característica de dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$ , los picos que se encuentran entre  $1027\text{ cm}^{-1}$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$  representan  $-\text{OH}$  primarios, en el caso de NFC se encontraron bandas en  $1102\text{ cm}^{-1}$  indicando la presencia de grupos  $-\text{OH}$  secundarios. Los estiramientos detectados a  $900\text{ cm}^{-1}$  se asocian con vibraciones  $\text{C}-\text{H}$  de enlaces  $\beta$ -glucosídicos entre unidades de glucosa en celulosa. Las Bandas a  $1575 - 1480\text{ cm}^{-1}$  son típicas para los modos de deformación del grupo de hidrógeno  $\text{NH}_2$  unido a las funciones  $\text{OH}$  de restos de sustrato celulósico (Hokkanen et al., 2014). Las bandas que se encuentran alrededor de  $1390\text{ cm}^{-1}$

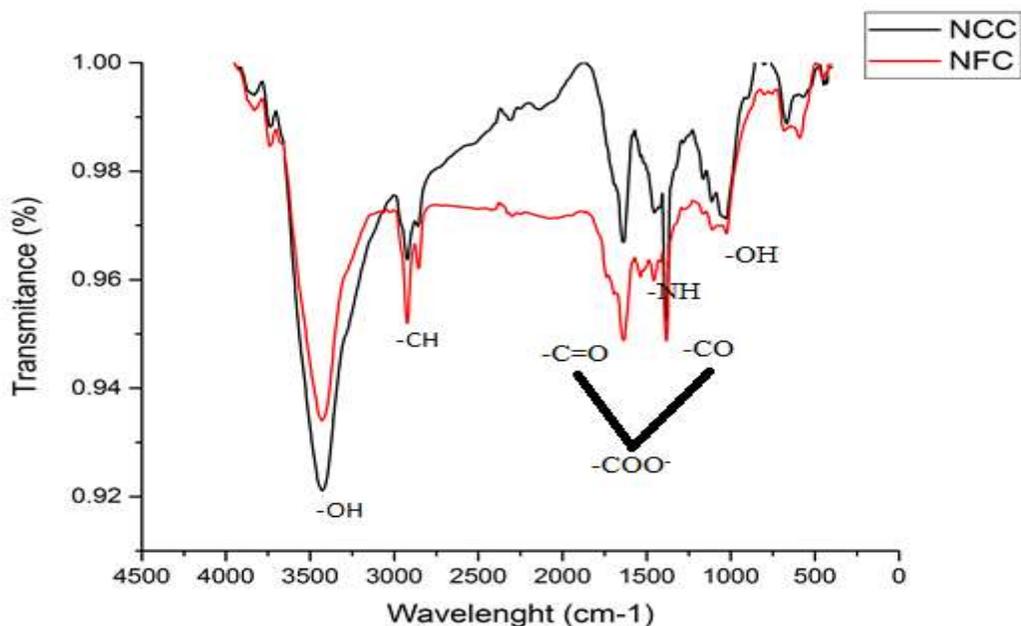


representan vibraciones de enlaces C-O-C, las vibraciones incluyen la estructura C-O característicos de las estructuras de los sacáridos (Thayyath y Sylaja, 2013). Las vibraciones y estiramientos reflejados en la absorción alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  en ambos materiales indica grupos C-H, característicos de moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina (Nguyen et al., 2013). Las bandas en  $3443\text{ cm}^{-1}$  se caracterizan por la presencia de grupos aromáticos y alifáticos -OH. Un fuerte pico en  $1649$  se asigna a grupos C = O en grupos carboxílicos y amida. Bandas en  $1535\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a enlaces N-H. Los picos encontrados alrededor de  $1649\text{ cm}^{-1}$  indican que durante el tratamiento de las fibras estas absorbieron agua. Cuando aparecen estas bandas en los espectros de celulosa es probable que se haya hecho reacción el Hidróxido de sodio con los grupos hidroxilo de la celulosa dando como consecuencia la formación de moléculas de agua (Lani et al., 2014). Durante el tratamiento de la celulosa se sometieron a un proceso de secado sin embargo eso no fue suficiente para eliminar las moléculas absorbidas debido a la interacción.

Panda et al., (2007) reportan bandas en las longitudes de onda de  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  las cuales las relacionan con los grupos funcionales -OH y -NH con lo que comprueban la presencia de estos grupos en la superficie del material lignocelulósico.

Algunas de las diferencias encontradas entre estos dos materiales es un pico alrededor de  $1520\text{ cm}^{-1}$  el cual se atribuye a la estructura característica de la lignina ausente en NCC lo cual revela una efectiva eliminación de la lignina durante el tratamiento (Nuruddin et al., 2011, Nguyen et al., 2013). Un pico débil a  $800\text{ cm}^{-1}$  en NCC corresponde probablemente al estiramiento de los enlaces C-O-S, típicos de la obtención de nanocelulosa por hidrólisis ácida con ácido sulfúrico de acuerdo a lo reportado por Bolio-López et al., en 2011. La presencia de azufre debido a la síntesis de NCC como consecuencia de la hidrólisis ácida se observa por el pico en  $610\text{ cm}^{-1}$  (Pérez et al., 2011).

Con esto queda comprobado que se mantienen las características principales de la celulosa y no fue afectada por la hidrólisis ácida que se sometió en el caso de NCC (Phanthong et al., 2015).



**Figura 18. Espectro FTIR comparativo de NFC y NCC, después del contacto con plomo**

Siguiendo con los estudios mediante IR, se procedió a comparar los adsorbentes obtenidos antes y después del proceso de adsorción. Esto con la finalidad de determinar cuáles grupos son los más propensos a adsorber los metales en solución y dar un paso más hacia la elucidación del mecanismo de adsorción. Al comparar los grupos funcionales en NFC y NCC antes y después del contacto, se resaltan algunos nuevos grupos esto puede ser debido a nuevas vibraciones que se exponen debido a enlaces que se fueron formando entre los grupos funcionales, interviniendo en el proceso de adsorción o unión del plomo con ambos materiales, tal como se observa en las figuras 19.

La figura 19 (A) Muestra los cambios en el espectro de NFC después de la adsorción de plomo. El espectro obtenido presenta la disminución de algunas de las bandas que sugieren una disminución cuantitativa en los grupos funcionales representativos de estas bandas. Las bandas que participan son las que corresponden a la siguiente vibración  $3500\text{ cm}^{-1}$  y  $1102\text{ cm}^{-1}$ ,  $1649\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a la vibración de tensión en los grupos alcohol y estiramientos  $-\text{COO}^-$ , respectivamente, lo que sugiere que estos grupos están involucrados en la adsorción de Pb. Como es poco probable que se una a un átomo de carbono el plomo, estos cambios pueden sugerir la posibilidad de que los átomos de oxígeno en los grupos hidroxilo en NFC estén implicados en este proceso de adsorción también. Además, los



cambios en el espectro de FTIR en número de onda  $1520\text{ cm}^{-1}$  pueden también ser asignadas a la vibración que se extiende en los grupos  $\text{-NH}_2$ . Por lo tanto, puede concluirse que el átomo de nitrógeno debe ser el sitio principal de adsorción para la unión de conductores en NFC. Por lo tanto, el estudio FTIR revela que los grupos funcionales como  $\text{-NH}_2$ ,  $\text{-OH}$ , y  $\text{-COOH}$  presente en la superficie de NFC están implicados en la adsorción de plomo.

Los resultados de FTIR para NCC después del contacto con plomo se muestran en la Figura 19 (C) donde se observa la disminución en las longitudes de onda de los grupos funcionales que caracterizan NCC. Los picos a  $3391\text{ cm}^{-1}$ ,  $1064\text{ cm}^{-1}$ ,  $1116\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la vibración de tensión en los grupos  $\text{-OH}$ . Proponiendo que la adsorción sobre NCC incluye mecanismo de intercambio iónico en la superficie que implica grupos  $\text{-OH}$ . Bandas a  $1446\text{ cm}^{-1}$  y  $1370\text{ cm}^{-1}$  caracterizan grupos a  $\text{-CH}$  presentes en el material. También se encontraron estiramiento en bandas a  $607\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  (grupos de azufre). Al presentarse un cambio importante en los grupos característicos de azufre se cumple el cometido de realizar la síntesis de NCC mediante hidrólisis ácida con ácido sulfúrico para conferirle a la superficie del adsorbente grupos cargados negativamente, modificando así su estructura natural, con la finalidad de que dichos grupos participen en la remoción del metal en estudio.

Maatar y Boufi (2015) reportan que existen generalmente tres tipos de coordinación entre los metales y los grupos carboxilato que se hayan reportado como monodentado, bidentado quelantes y puente bidentado. El modelo de unión entre el metal y el ion carboxílico en los complejos de carboxilato y metal puede ser determina en base a la diferencia entre  $(\text{COO}^-)$  inicial y  $(\text{COO}^-)$  finales  $(\text{COO})$ .

Peréz et al., (2011) reportan que la disminución de grupos  $\text{-OH}$  y  $\text{-CO}$  contempla la posibilidad de que exista la formación de quelatos debido a la coordinación de los grupos metoxi con los metales.

En un estudio realizado por Liu (2015) reporta un listado de principales grupos funcionales importantes en los bioadsorbentes, importantes en la unión de metales pesados que participan en los mecanismos de reacción. En la tabla 7 se muestran estos grupos



funcionales importantes en la unión de metales. Los grupos presentes en la tabla coinciden con los propuestos anteriormente para la remoción de Pb (II) mediante NFC y NCC.

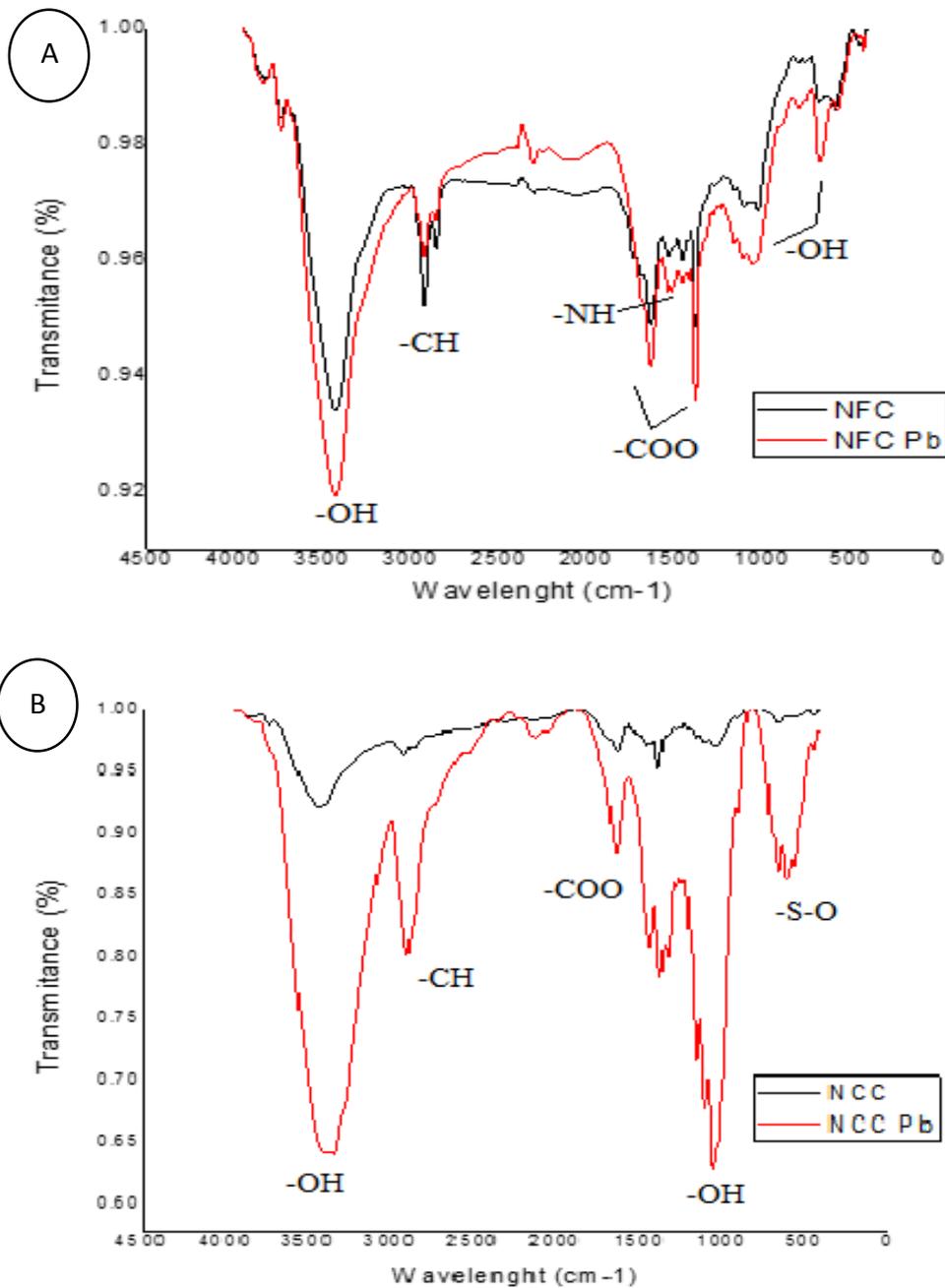


Figura 19. Espectro FTIR comparativo de NFC (A) y NCC (B) después del contacto con plomo.



**Tabla 6. Bandas de FTIR y grupos funcionales representativos, para NCC, NCC/Pb, NFC y NFC/Pb**

NCC		NCC/Pb		NFC		NFC/Pb	
Num. de onda $\text{cm}^{-1}$	Grupo funcional	Num. de onda $\text{cm}^{-1}$	Grupo funcional	Num. de onda $\text{cm}^{-1}$	Grupo funcional	Num. de onda $\text{cm}^{-1}$	Grupo funcional
2934.02	-COOH	3391	-COOH	3443	-OH	1383	-CH <sub>3</sub>
1637	-CH <sub>2</sub>	2900	-COOH	2845	-CH <sub>2</sub>	2934	-COOH
1052	-OH	1446	-CH <sub>2</sub>	2922	-COOH	2858	-CH <sub>2</sub>
3429	-OH	1370	-CH <sub>3</sub>	1383	-CH <sub>3</sub>	1446	-CH <sub>2</sub>
1369	-COOH	1637	-CH=CH <sub>2</sub>	1102	-OH	1625	-CH=CH <sub>2</sub>
2900	-COO	1064	-OH	1027	-OH	1052	-OH
610	-C-S-O	670	-OH	696	-COH	1116	-OH
800	-C-S-O	607	-C-S-O	2305	-CHNH <sub>2</sub>	670	C-OH
		800	-C-S-O			1522	-COO <sup>-</sup>

**Tabla 7. Principales grupos funcionales en uniones metálicas para biosorción.**

Nombre	Grupo funcional	pKa	Átomo de unión
Hidroxílico	-OH	9.5-13	O
Carboxílico	-COOH	1.7-4.7	O
Sulfato	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.3	O
Fosfato	-PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.1-6.8	O
Amino	-NH <sub>2</sub>	8-11	N



## 7.3 Estudio Cinético de Adsorción

### 7.3.1 Cinética de adsorción de Pb

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. En general, la eliminación de iones metálicos por biosorción depende de mecanismos químicos que implican las interacciones de los iones metálicos con grupos funcionales específicos asociados con la pared celular de los biosorbentes. Por lo tanto, la cinética de biosorción muestra la evolución de cada una de las etapas por las que se lleva a cabo, y también indica cuál de estas etapas es controlada por el proceso de sorción (Hidalgo et al., 2011).

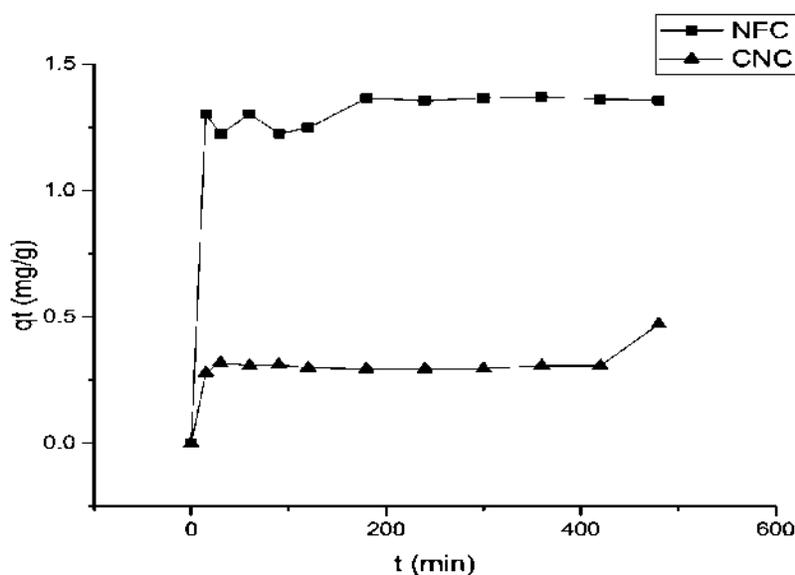
En las figuras 20 se muestran los resultados obtenidos en la cinética de adsorción de Plomo (Pb) realizados por triplicado a temperatura ambiente 25°C, durante 480 minutos en agitación constante, utilizando NFC y NCC como adsorbentes.

En la remoción de Pb con NFC se observa que en la primera fase de la cinética existe una rápida remoción en los primeros 15 minutos de contacto; esto es debido al fenómeno de adsorción superficial, en donde el proceso de transporte y difusión del adsorbato tiene lugar entre la película y el biosorbente, teniendo una remoción del 91% y una capacidad del adsorbente ( $Q_t$ ) de 1.3 mg Pb/g NFC. La segunda fase se debe a una difusión lenta de los iones de Plomo y a fenómenos de superficies, indicando el paso limitante de la velocidad y el tipo de adsorción que se lleva en el sistema, logrando la estabilidad de reacción después de 180 minutos del contacto, con un porcentaje de remoción del 95% y una  $Q_t$  de 1.36 mg Pb/g NFC. En la cinética de adsorción del plomo mediante NCC se lleva una rápida adsorción en los primeros 15 minutos caracterizando una primera fase de difusión de película con una capacidad de adsorción del 13%, la segunda fase de adsorción continuó hasta llegar a su equilibrio de reacción después de transcurridos 180 minutos, teniendo una capacidad de adsorción  $Q_t$  de 0.29 mg Pb/g NCC.

Al comparar las cinéticas de reacción entre los dos adsorbentes se puede observar que se lleva una rápida remoción de plomo en los primeros minutos con valores muy cercanos al tiempo de equilibrio, esto sugiere que la unión de iones de plomo con los sitios activos del adsorbente se produce preferentemente en la superficie externa del sólido, y la difusión intraparticular no es predominante. El tiempo de equilibrio para los dos sistemas es el



mismo, lo cual puede estar indicando que el mecanismo de adsorción en superficie puede ser similar, sin embargo la capacidad de remoción para NFC es significativamente mayor en comparación de NCC teniendo una  $Q_t$  de 1.36 mg/g y 0.29 respectivamente, representando un porcentaje de remoción del 95% para NFC. De acuerdo con Balasubramaniam y colaboradores (2009), 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.



**Figura 20. Capacidad de adsorción ( $q_t$ ) de plomo mediante NFC y NCC como una función del tiempo.**

La adsorción de metales pesados en el agua implica procesos de adsorción físicas y químicas. La adsorción física preserva la individualidad del adsorbato y el adsorbente, y contribuye poco a la adsorción de metales pesados. La adsorción química implica la transferencia o intercambio de electrones; Por lo tanto, los estados de oxidación de los metales pesados y sus complejos pueden desempeñar un papel importante durante el proceso de adsorción (Kwon et al., 2015). A fin de comprender el proceso de adsorción, varios modelos cinéticos tales como el modelo de cinética de primer orden, la cinética de pseudo segundo orden y el modelo Elovich se utilizan para estudiar el tipo de adsorción y el



mecanismo. Se ha encontrado que el modelo cinético de pseudo segundo describe mejor la cinética de adsorción que otros modelos. Por lo tanto, se utilizó el modelo de cinética de pseudo-segundo orden para estudiar el proceso de adsorción en el presente trabajo.

Los datos obtenidos en las cinéticas de plomo con los materiales NFC y NCC, se ajustaron a modelos matemáticos empíricos (Lagergren, Pseudo segundo orden y Elovich) mediante regresión no lineal, utilizando el programa matemático STATISTICA 7.0.

La Figura 21 (A) muestra el ajuste de los datos de cinética de plomo con NFC a los 3 modelos mencionados anteriormente. Se observa la correlación de los datos para los tres modelos, siendo los modelos de Lagergren y Pseudo segundo orden los que mejor se ajustan a los resultados de acuerdo con sus coeficientes de correlación  $R=0.9892$  y  $R=0.9911$ , el modelo de Elovich no presentó una buena correlación de los datos en comparación con los otros dos modelos. Se seleccionó el modelo de Pseudo segundo orden sugiriendo que la remoción se lleva a cabo mediante quimisorción, con base en los resultados anteriores y a las bases sobre las que fue propuesto dicho modelo, y a que coincide más con los mecanismos de sorción que se llevan a cabo en este sistema en particular.

En la Figura 20 (B), se presentan los datos obtenidos en el ajuste de modelos cinéticos, para el caso de NCC. Se observa que los resultados de correlación revelan que los modelos que mejor describe los datos experimentales fue Lagergren y pseudosegundo orden, (al igual que para NFC) con un coeficiente de correlación de  $R=0.9931$  y  $R= 0.0030$ . Estos modelos indica que la adsorción se lleva a cabo en el adsorbente de forma superficial mediante adsorción química. (Mustafa et al., 2012). Comparando la cinética de NFC y NCC las constantes cinéticas confirman que llega a la estabilidad de reacción en un tiempo menor NCC que NFC, sin embargo que para NFC es mayor,  $KL=0.2891$  y  $KL=0.175$ ,  $q_e=1.31(\text{mg/g})$  y  $q_e=0.303(\text{mg/g})$ , respectivamente (Tabla 8).

De acuerdo a lo reportado por Kwon y colaboradores (2015) en la adsorción de plomo por medio de fibras de holocelulosa, proceso de remoción de plomo se ajusta mejor a lo descrito por la cinética de Pseudo segundo orden, removiendo hasta 17.6 mg/g.

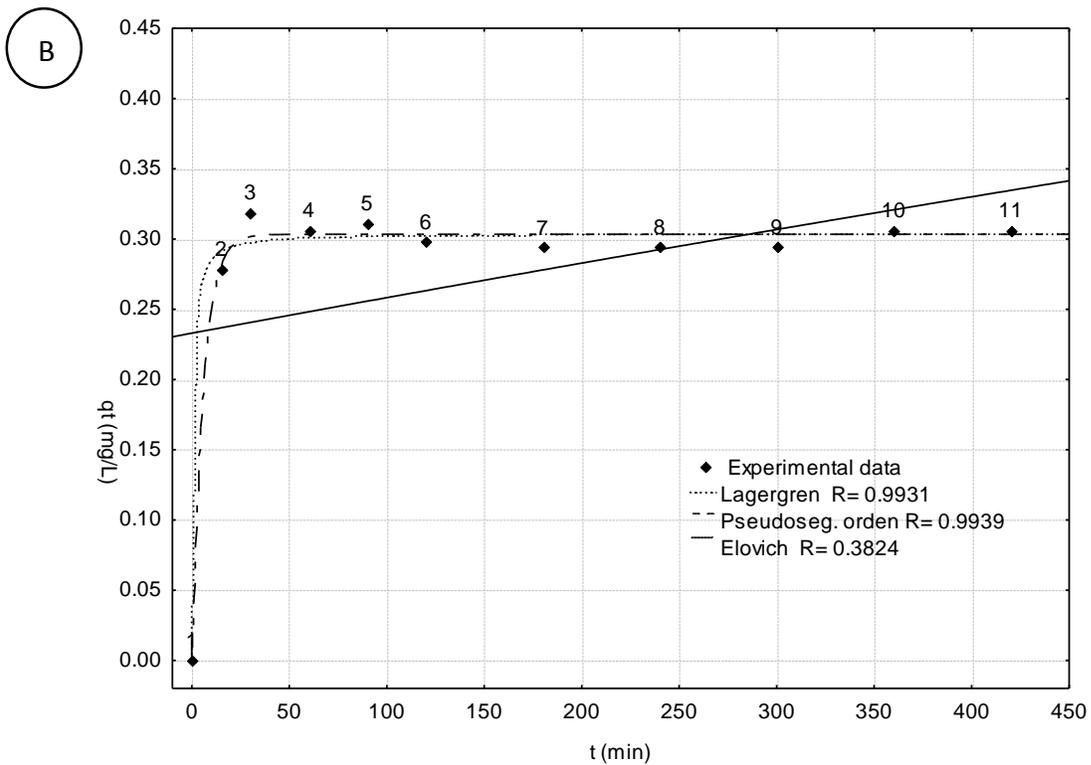
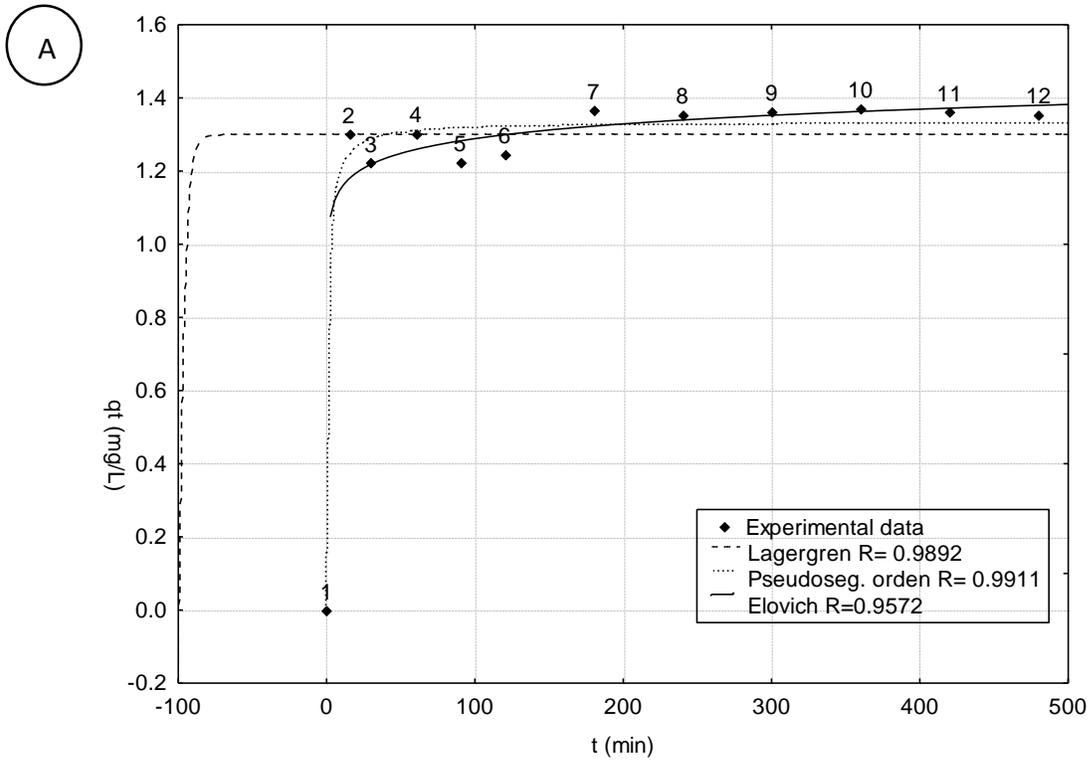


Figura 21. Ajuste a modelos matemáticos en adsorción de plomo por NFC (A) y NCC (B) (Lagergren, Pseudo-second order y Elovich equations)



**Tabla 8. Constantes cinéticas de adsorción de plomo**

<i>Modelo</i>	NFC			NCC		
	Lagergren	Pseudo seg. Orden	Elovich	Lagergren	Pseudo seg. Orden	Elovich
<i>Parámetros</i>	$K_L(\text{min}^{-1})$ 0.28914	K2 (g/mg.min) 0.354	a (mg/min) 28366	$K_L(\text{min}^{-1})$ 0.1751	K2 (g/mg.min) 2.496	a (mg/min) 0.000335
	qe (mg/g) 1.3168	qe (mg/g) 1.3345	b (g/mg) 17	qe (mg/g) 0.303	qe (mg/g) 0.303	b (g/mg) 1.1422
<b>R</b>	0.9892	0.9911	0.9572	0.9931	0.9939	0.3824

#### 7.4. Efecto de la Dosis del Adsorbente

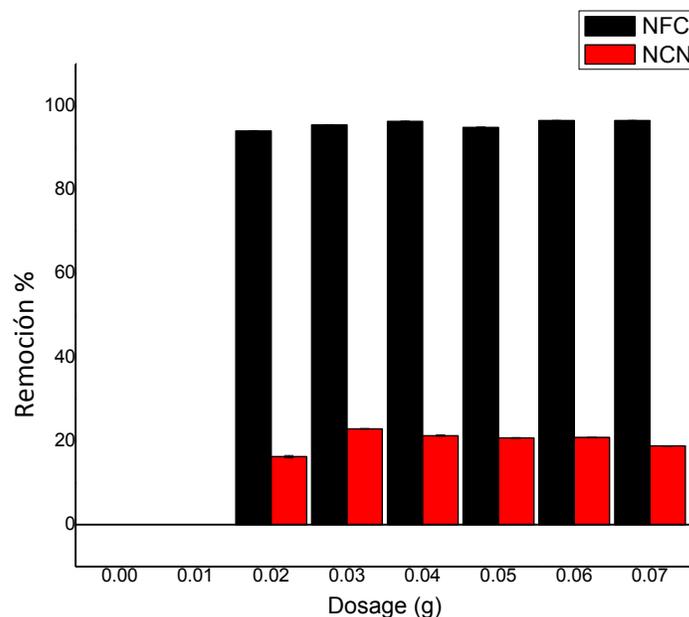
La concentración de la biomasa o adsorbente en el sistema influye directamente en la captación o adsorción específica del adsorbente (Nilanjana et al., 2008).

El efecto de la dosis de adsorbente en la remoción de plomo se estudió mediante el uso de los dos diferentes materiales que se proponen NFC y NCC como adsorbentes a diferente peso. Para NFC los valores utilizados fueron de 4 a 14 g/L, (los experimentos fueron realizados con la misma relación utilizando 5 mL de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) un tiempo de equilibrio de 180 minutos a una concentración de 20 mg/L de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; donde se encontró que el porcentaje de plomo removido aumenta a medida que la dosis de adsorbente aumenta hasta 8 g, como se muestra en la figura 38 después disminuye la concentración y aumenta de nuevo teniendo un porcentaje de remoción máximo del 96%. Siendo 8 g/L la dosis óptima seleccionada para este material. Para la dosis óptima de NCC se utilizaron pesos de 8 a 20 g/L (por fines prácticos en la experimentación se utilizó la misma relación de valores en 5 mL de solución), un tiempo de equilibrio de 180 minutos a una concentración de 20 mg/L de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; donde se encontró que el porcentaje de plomo removido aumenta poco a poco a medida que la dosis de adsorbente aumenta hasta 8 g/L, como se muestra en la figura 22 teniendo un porcentaje de remoción de 22.8%, seleccionando este valor como



dosis óptima de NCC para plomo, a partir de esta dosis comienza a observarse una disminución en el porcentaje de remoción a medida que aumenta la dosis de NCC.

En ambos materiales hay una rápida adsorción de plomo en las primeras dosis seleccionadas en el experimento, esto ocurre porque el proceso de adsorción es muy rápido a dosis más bajas de adsorbente, debido a que se satura de forma rápida todos los tipos de sitios activos que fueron expuestos (Balouch et al., 2013), de acuerdo a lo que reporta Yarkandi, (2014) la disminución en el porcentaje de remoción se debe al aumento en la superficie de ambos adsorbentes, al aumentar la dosis, como se refleja en la figura 22 de NCC en donde a partir de 8 g comienza a disminuir la capacidad de remoción, otra posible razón puede ser debido a la agregación de partículas, lo que llevaría a una disminución de la superficie total del adsorbente. Por otro lado una dosis más alta de adsorbente también refleja un mayor número de sitios de adsorción disponibles; por lo tanto, más iones de plomo fueron capaces de ser adsorbidos, como en la figura 22 para NFC en donde se mantiene la capacidad de remoción y en unas ocasiones tiene un pequeño aumento el porcentaje de adsorción de plomo.

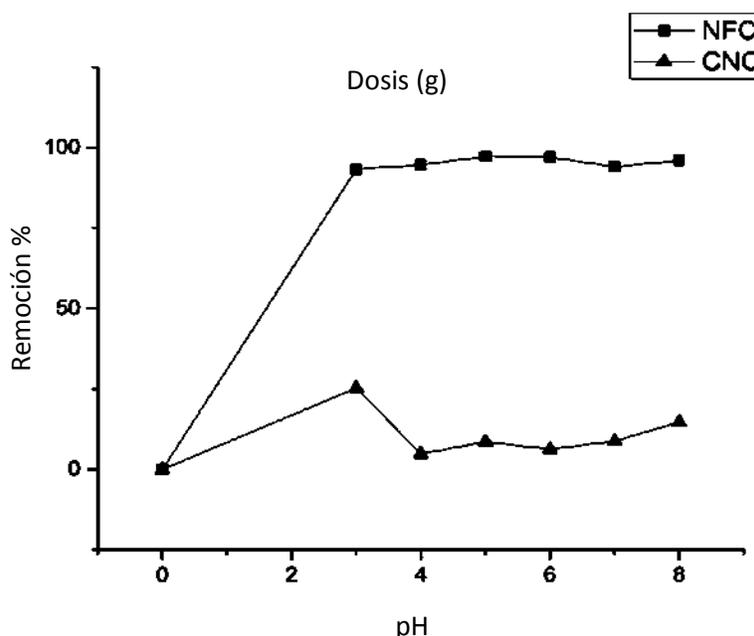


**Figura 22. Dosis óptima de NCC y NFC en la remoción de plomo**



### 7.5 Efecto del pH en la remoción de Pb

El pH se observa como uno de los parámetros más importantes en el proceso de adsorción dado que la carga superficial de un adsorbente se puede modificar cambiando el pH de la solución, afecta a la solubilidad de los iones, la sustitución de cationes en la superficie del adsorbente, las características de ionización en adsorción, y la especiación química de la solución y del adsorbente. (Kwon et al., 2015, Nilanjana et al., 2008). Para determinar el pH óptimo en el equilibrio de plomo para NFC y NCC utilizando una concentración inicial de 20 mg /L, se realizaron experimentos en un rango de pH de 3 a 8. El efecto del pH, se observa en la forma en que el proceso se llevó a cabo en la figura 23.



**Figura 23. Efecto del pH en la cinética de adsorción de plomo con NFC y NCC**

La adsorción de plomo en NFC al cambiar el pH del sistema tuvo un incremento hasta 96.3% a pH 5, y luego disminuye a pH 6 a 94%, en los pH siguientes 7 y 8 se observa una alta adsorción de plomo cercana al 95% esto se puede dar debido a la rápida formación del precipitado de Hidróxido de plomo, tal como se señala en el diagrama de especies figura 23 en donde a pH mayores a 6 resalta la ausencia de  $Pb^{+2}$  y aumenta la concentración de  $Pb(OH)_2$ . Al aumentar el pH no se afecta la remoción de plomo, de acuerdo al diagrama de especies del plomo en solución acuosa, sugiere que la remoción de plomo se debe a un



proceso de adsorción y precipitación de la sal de plomo  $Pb(OH)_2$ , a pH alcalinos mayores a 6 la remoción se debe a un proceso de precipitación.

En NCC a pH 3 se presenta un aumento en la remoción de plomo hasta 25%, como resultado de una alta interacción entre los iones  $Pb^{+2}$  y el adsorbente, existiendo una mayor concentración de estos iones a pH 3 en base al diagrama de especies para plomo figura 24. Por otro lado el punto de carga cero para este material se encuentran a pH 2.98, a pH mayores a este tendrá una carga negativa en su superficie, favoreciendo la adsorción de cationes.

El valor del potencial zeta para la muestra NFC es de 3.53 indicando que a ese punto de pH tiene una carga superficial de cero, y para NCC de 2.98 (figura 25). Los valores de pH menores a 3.53 y 2.98 respectivamente, determinan una carga superficial positiva debido a la presencia de  $H^+$  en solución (Vásquez, 2014), cuando los valores de pH son más bajos ( $pH < pHPZC = 3.53$  y  $2.98$ ), la concentración de protones que compite con iones metálicos por los sitios activos es mayor. La superficie del adsorbente se carga de forma positiva, lo que produce que los iones metálicos con carga positiva tengan dificultades para acercarse a los grupos funcionales debido a la repulsión electrostática. Debido a esto se encontraron capacidades de adsorción bajas a valores de pH más bajos. Con el aumento de pH ( $pH > pHPZC = 3.53$  y  $2.98$ ), la concentración de protones disminuye y la carga superficial del adsorbente se convierte en negativo. Por lo tanto, aumenta la atracción electrostática entre los iones metálicos y el adsorbente, lo que conduce a una capacidad de adsorción más alta (Yu et al., 2013).

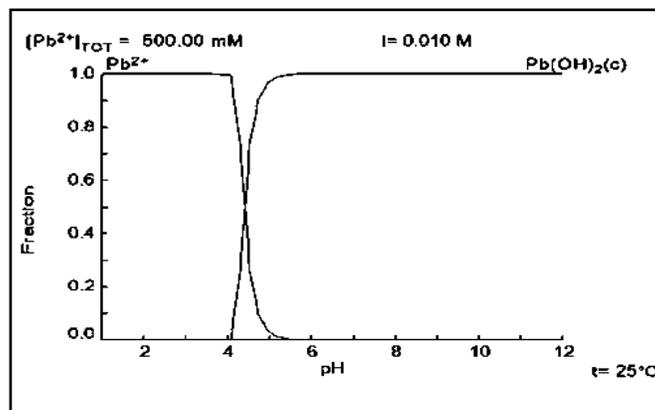


Figura 24. Diagrama de distribución de especies en solución acuosa de plomo.

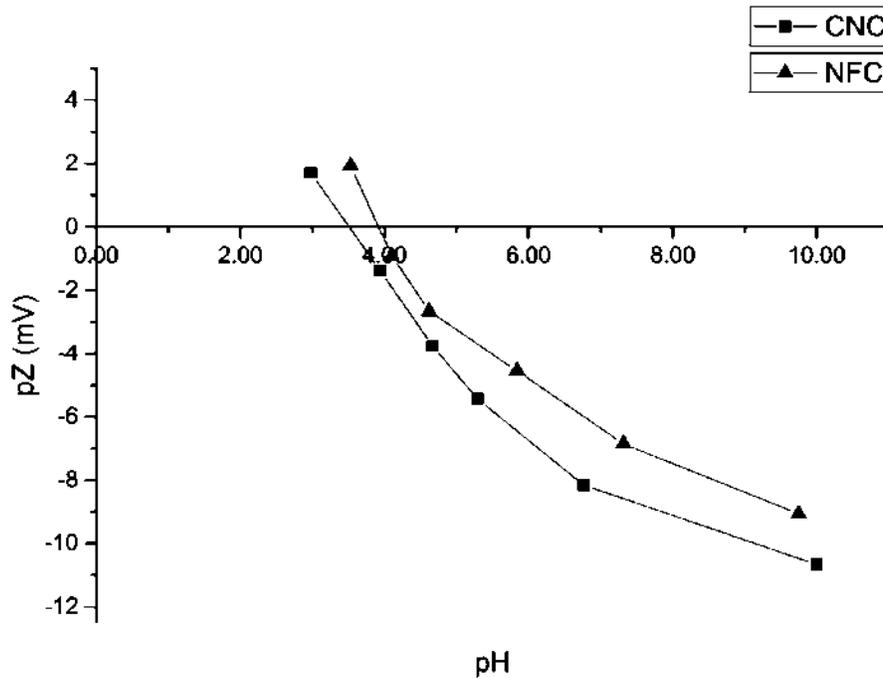


Figura 25. Potencial Zeta de NFC y NCC

## 7.6 Isotermas de adsorción

### 7.6.1 Isotermas de adsorción de NFC y NCC

El proceso de biosorción implica una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente, normalmente agua) que contiene las especies disueltas a ser adsorbidos (adsorbato). La cuantificación de las interacciones adsorbato-adsorbente es fundamental para la evaluación del biosorbente. Las isotermas de adsorción se utilizan a menudo para describir la relación entre el adsorbente y adsorbato (Yu et al., 2013).

Los estudios de equilibrio de adsorción o la capacidad de adsorción consiste en representar el estado de equilibrio, donde  $q_e$  = es la cantidad de plomo retenido en el adsorbente (mg/g) y  $C_e$  = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Estos experimentos permiten conocer la cantidad máxima fijada sobre el adsorbente en una concentración de disolución dada; es decir, la modelación consiste en buscar una relación de los valores  $q_e$  y  $C_e$ .



En las figuras 26, se presentan los datos experimentales obtenidos en las isotermas de plomo con NFC. Se utilizaron diferentes concentraciones de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  entre: 5 - 1750 mg/L, bajo condiciones de 25°C, 30°C y 40°C y ajustado a pH 6. En cada uno de las isotermas se utilizaron las dosis óptimas de biosorbente (8g/L para NFC) y se colocaron en contacto durante 180 minutos, tiempo de equilibrio obtenido en cinética de adsorción. Bajo estas condiciones se obtuvo una  $Q_{\text{max}}$  a 40 °C de 87.10 mg de Pb por g de NFC, a las temperaturas de 25°C y 30°C se obtuvieron  $Q_{\text{max}}$  de 84.64 mg/g y 80.02 mg/g respectivamente (figura 26).

Giles y colaboradores, (1960) realizaron una clasificación de 5 tipos diferentes de isotermas con sus subtipos basándose en las pendientes y curvaturas que presentaban. Los tres sistemas fueron evaluados de acuerdo a esta clasificación teniendo características propias de tipo H, este es un caso especial de las curvas tipo L, en donde el Pb a bajas concentraciones en la solución presenta una alta afinidad por el adsorbente lo que produce que sea totalmente adsorbido, o al menos no queda ninguna cantidad medible restante en solución.

La parte inicial de las isotermas es por lo tanto vertical. Las especies adsorbidas en estos sistemas son a menudo grandes unidades, es decir, micelas iónicas o moléculas poliméricas, pero a veces son aparentemente iones individuales que se intercambian con otros de mucha menor afinidad por la superficie (Giles et al., 1960).

Esto refleja una alta afinidad a concentraciones bajas, que disminuye conforme aumenta la concentración del soluto en equilibrio como es el caso de nuestros tres sistemas los cuales indican una favorable capacidad de adsorción del biosorbente utilizado, de acuerdo a la reportado por Doumer y colaboradores (2015), esto sugiere la formación de complejos en la superficie del material debido principalmente a la presencia de grupos carbonilo y carboxilo, en donde el intercambio iónico puede ser el principal mecanismo de remoción, coincidiendo con lo anteriormente analizado en IR.

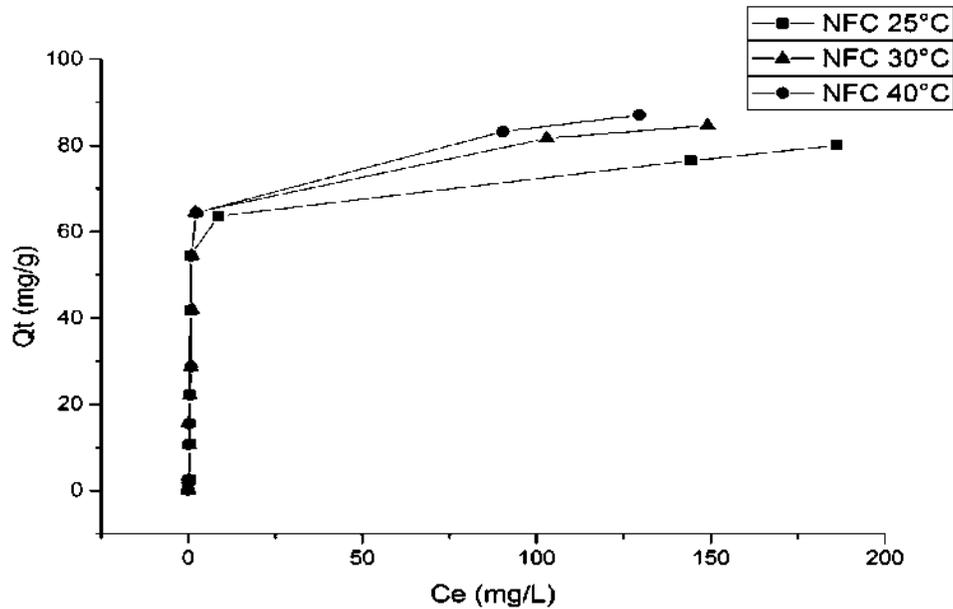


Figura 26. Isotherma de Adsorción de plomo con NFC a 25°C, 30°C y 40°C

Los datos obtenidos en los isotermas de adsorción, pueden ser modelados por ecuaciones mecánicas para explicar, y predecir el comportamiento experimental, con la finalidad de estudiar la naturaleza de la adsorción, se realizaron los ajustes a los diversos parámetros de los modelos: Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

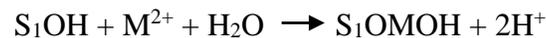
Los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción para plomo utilizando NFC a tres diferentes temperaturas (25°C, 30°C y 40°C) tuvieron buen ajuste de acuerdo al valor de correlación para las ecuaciones de Langmuir y Langmuir-Freundlich teniendo el mismo valor en la correlación de R 0.8823, 0.9577 y 0.9735 respectivamente. El modelo de Langmuir-Freundlich nos sugiere que a bajas concentraciones del ion en equilibrio se presenta una adsorción heterogénea, debido a los diferentes sitios de adsorción, ya que los grupos funcionales que influyen poseen diferente energía, justificando los resultados obtenidos en FTIR en donde existen diferentes grupos funcionales implicados en la remoción de plomo, por otra parte este sistema a altas concentraciones sigue un comportamiento como lo descrito por Langmuir en donde relaciona la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie con la concentración del soluto, supone que una vez que una molécula ocupa un sitio no existe adsorción posterior y predice una capacidad de adsorción en monocapa (Pérez et al., 2011). En la Figura 28 (A) se muestran los datos de las



isotermas de NFC ajustados al modelo matemático de Langmuir-Freundlich ya que este es el que mejor describe el proceso de adsorción y en la tabla 9 los valores de las constantes obtenidas.

### *Mecanismos de adsorción de plomo (NFC)*

Por otra parte, los cationes metálicos en solución acuosa se encuentran hexa-hidratados en donde los mecanismo de adsorción puede ser de esfera interna (EI) o esfera externa (EE) formándose un complejo en la superficie con el metal. En el mecanismo de EI, los ligandos en las moléculas de agua están sustituidos por aniones de carboxilato resultando un enlace quasi-covalente entre el catión y el carboxil en la superficie. Por otra parte el mecanismo de EE los enlaces en el agua se forman entre los grupos funcionales en la superficie y los cationes adsorbidos. En consecuencia, la interacción es impulsada por las interacciones electrostáticas entre los grupos carboxilato y el catión hexa-hidratado (Maatar y Boufi, 2015).

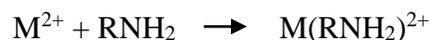


El posible mecanismo de formación de complejos de plomo con los grupos carboxilo se resume de la siguiente manera:



Sewwandi y colaboradores (2014), en su trabajo de remoción de Pb y Cd a partir de la cascara de coco modificada con ácido húmico, reportan una fuerte interacción entre los grupos COO<sup>-</sup> de su material e iones metálicos, sugiriendo la adsorción de estos iones a partir de la unión con los grupos carboxílicos a través de la formación de enlaces C—O—M (M = Cd<sup>2+</sup> o Pb<sup>2+</sup>) teniendo una adsorción con uniones de tipo monodentado.

Otro de los principales grupos encontrados a partir del estudio de FTIR realizado a las nanofibras de celulosa es el grupo amino, el cual como ya fue discutido se propone como factor que influye en el mecanismo de remoción de plomo, proponiéndose el siguiente mecanismo:





En donde a concentraciones altas de  $M^{2+}$  algunos de los complejos  $[M(RNH_2)_2]^{2+}$  pueden convertirse en  $[M(RNH_2)_2]^{2+}$ , mientras que a bajas concentraciones  $M^{2+}$  puede interactuar y unirse a dos sitios de unión en la superficie, coincidiendo con lo reportado por Hakkanen et al., 2014.

Panda y colaboradores (2007) proponen como mecanismo de acción para la remoción de níquel la formación de complejos estables de coordinación al formarse enlaces a través del par libre de electrones en el metal con los electrones libres presentes en el grupo-NH<sub>2</sub> presentes en los azúcares (amino) de la quitina y quitosano, siendo estos sus principales sitios de unión en material lignocelulósico.

Se ha reportado que el grupo amino es el principal responsable de la remoción de iones Cu(II), Cd(II) y Ni(II) en fibras de celulosa, sin embargo también participan de forma importante los grupos hidroxilo y carbonilo presentes en la superficie mediante intercambio iónico. Al igual se pueden formar uniones entre el grupo amino y el hidroxilo en la superficie de la celulosa mediante el enlace que se forma con el hidrogeno y así formar un complejo con el metal (Hokkanen et al., 2014).

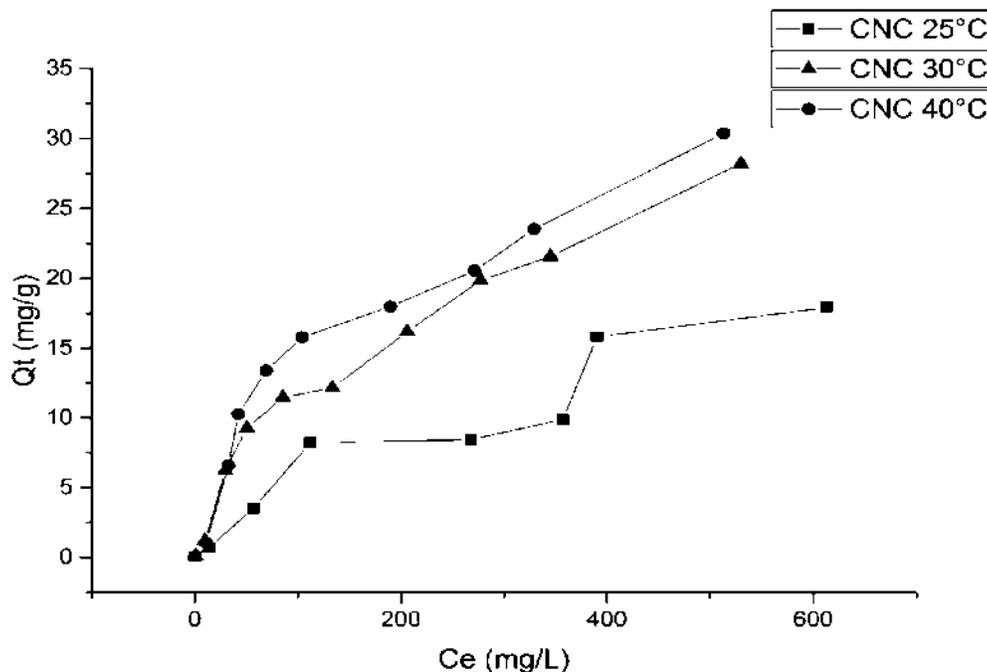


Figura 27. Isoterma de adsorción de plomo con NCC (25°C, 30°C y 40°C)



## Isotermas de NCC

En la figura 27 se muestran los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción utilizando NCC como adsorbente, bajo las condiciones de tiempo de equilibrio anteriormente estudiado (180 min), pH 6, temperatura de 25°C, 30°C y 40°C, obteniendo una capacidad máxima de adsorción ( $Q_{max}$ ) de 17.9, 28.20 y 30.36 mg de Pb por g de NCC, respectivamente.

Con base en la clasificación de Giles los tres isotermas de NCC pertenecen al grupo tipo L de acuerdo al comportamiento que presentan, estos son isotermas que se caracterizan por ser isotermas de “Langmuir” tienen una pendiente alta inicial, que disminuye al ir aumentando la concentración del ion en equilibrio, aumentando la dificultad para que las moléculas encuentren un sitio de unión disponible (Giles et al., 1960; Alvares et al., 2004). Estas isotermas son resultado de una alta afinidad de NCC por el Pb a bajas concentraciones.

La isoterma a 25 ° C forma una primera pendiente que de acuerdo a la clasificación de Giles pertenece al tipo L3 en donde el fuerte aumento inicial en esta isoterma indica que el Pb se adsorbe a una concentración más baja, ya que los sitios más activos del adsorbente están disponibles para la adsorción. Después está seguido por la formación de una meseta que puede ser debida a la formación de monocapa en donde se dificulta encontrar un sitio vacante disponible al llenarse los sitios de unión disponibles en el adsorbente, lo que da lugar a un segundo crecimiento en la pendiente. Teóricamente esto podría indicar la aparición de un nuevo mecanismo de remoción como precipitación o nucleación, tal como lo reportado por Álvarez-Puebla y colaboradores (2004), en donde utilizaron huminas para la remoción de Cu al variar los valores de pH obtuvieron isotermas tipo, L-1, L-3 y S. El aumento de la adsorción con la temperatura puede ser debido a un coeficiente de temperatura negativo para la solubilidad del soluto (Tahir y Uddin, 2005).

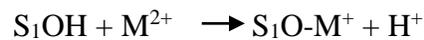
Las figura 28 (B) corresponden a los datos de las isotermas de NCC en la remoción de plomo bajo tres temperaturas distintas (25°C, 30°C y 40°C) en donde se observa una mejor correlación de los datos al modelos matemático de Freundlich con un coeficiente de correlación (R) de 0.9936, 0.9944 y 0.9814 respectivamente, resaltando que también tuvieron buen ajuste a otro modelo como Langmuir - Freundlich. El ajuste a este modelo



nos indica que la adsorción del plomo en nuestro material se lleva sobre varias capas al tener una superficie heterogénea en donde se observa un comportamiento en mono capa a altas concentraciones teniendo una adsorción en superficie de tipo física y química (Pérez et al., 2011). La constante  $n$  mide la desviación de la linealidad de la adsorción. Si un valor de  $n$  se acerca a la unidad, esto implica que el proceso de adsorción es gobernado por un mecanismo químico, pero un valor  $n$  es superior a la unidad, indica que la adsorción se realiza mediante un proceso físico (Naeema, 2014). Los valores de  $n$  en el equilibrio son entre (1.38 a 2.03), para las temperaturas estudiadas, refiere que el mecanismo de adsorción es físico. Coincidiendo con lo propuesto en la cinética de adsorción de plomo, donde la adsorción se lleva mediante procesos físicos y químicos. Los parámetros de Langmuir - Freundlich también tienen una buena correlación con los valores de adsorción de plomo (NCC).

### ***Mecanismos de adsorción (NCC)***

Para este sistema se propone un posible mecanismo de reacción utilizando el modelo de formación de complejos de esfera externa 1: 1 y 1: 2 para los de sitios de unión (grupos fenólicos y carboxílico) para describir los datos de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Guo et al., 2008)



Al aumentar el pH la concentración de metales disminuye, por lo que los grupos carboxílicos de unión contribuyen significativamente en la formación de complejos monodentados  $S_1OM^+$ , propiciado una disminución en el pH final del sistema al aumentar la concentración de grupos hidronio en solución. Strawn y Sparks (1999) reportan que la formación de complejos de esfera interna del Pb con hidróxido de aluminio forma un enlace Pb-O con una distancia de enlace de aproximadamente 2.25 a 2.30 Å lo cual es consistente de la formación de enlaces covalentes entre átomos Pb y ligandos de hidróxido.

De acuerdo con lo observado en los resultados de IFTR los grupos  $-SO_3^-$  presentes en la superficie de NCC están participando en la remoción de los iones de plomo al observarse



una notable disminución de estos grupos después del contacto con plomo, debido a esto se propone el siguiente mecanismo de reacción.



En donde S1 y S2 representa la superficie del sólido ligado al grupo funcional  $-SO_3^-$ , la reacción se lleva mediante la unión de un ion de Pb(II) hexahidratado ocupando dos sitios colindantes que tengan la forma  $-SO_3^-$  mediante la formación de complejos de esfera externa.

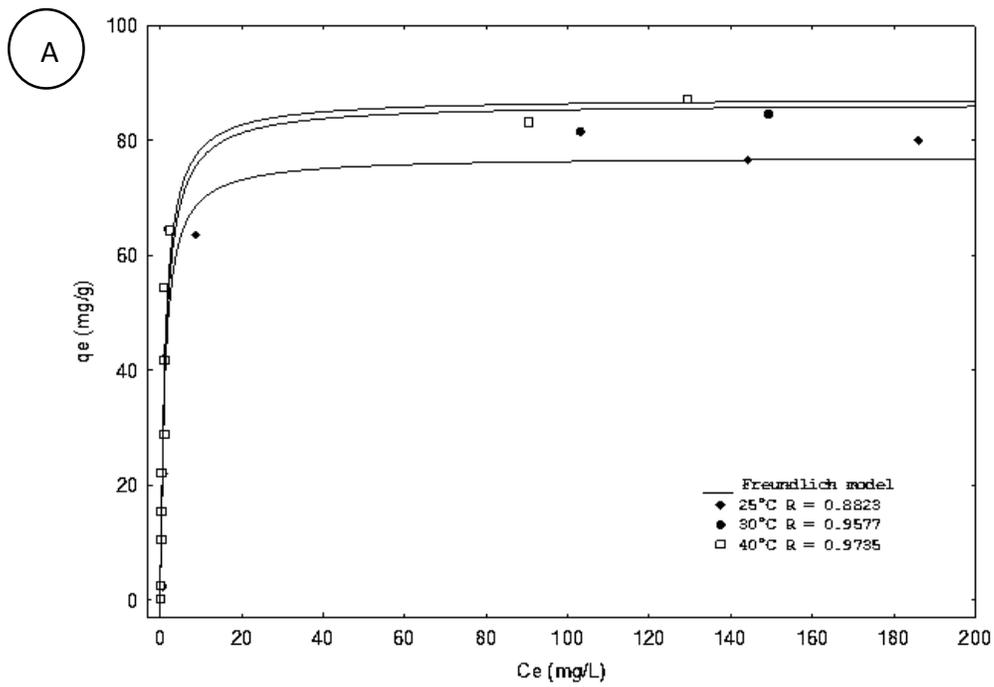
Todo lo anteriormente estudiado es un indicativo de que ambos procesos de adsorción en el caso de NFC y NCC son diferentes, para el mismo contaminante (Pb) lo cual se viene evidenciando desde la obtención de los espectros de IR.

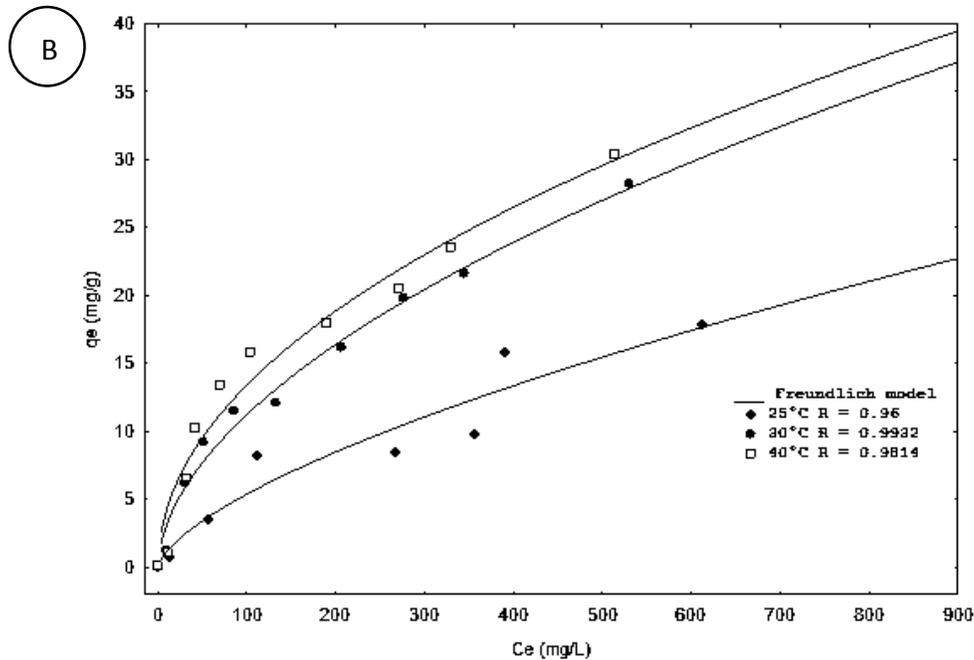
**Tabla 9. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados en el proceso de adsorción de Plomo por NFC y NCC**

Modelo/Parámetro		<i>Isotermas de NFC/Pb</i>			<i>Isoterma de NCC/Pb</i>		
		25°C	30°C	40°C	25°C	30°C	40°C
<b>Langmuir</b>	$q_0$ (mg/g)	77.143	86.42	87.518	8.224	13.013	34.47
	$b$ (L/mg)	0.910	0.793	0.877	0.387	0.68	0.007
	$R$	0.8823	0.9577	0.9735	0.234	0.3036	0.9814
<b>Freundlic</b> $h$	$K_f$	30.23	30.64	35.84	0.265	0.919	1.40
	$N$	5.142	4.65	5.249	1.528	1.838	2.03
	$R$	0.8381	0.8521	0.9171	0.96	0.9932	0.9833
	$KLF$	0.2377	0.213	0.158	9.64	0.159	24.37



<b>Langmuir- Freundlich <i>h</i></b>	$a_{LF}$	0.003	0.0024	0.0018	0.28	0.0042	0.707
	$N$	0.0034	0.0034	0.0020	16.6	0.969	95.12
	$R$	0.8823	0.9577	0.9735	0.953	0.9844	0.9814





**Figura 28. Isotherma de adsorción de plomo en NFC (A) y CNC (B). La línea sólida representa el ajuste de los datos de los isothermas usando los modelos de Langmuir-Freundlich y Freundlich respectivamente.**

### 7.7 Parámetros termodinámicos

El análisis de estos parámetros permitieron estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos, en el caso de este trabajo se estimaron: El cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), la entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y entropía ( $\Delta S^\circ$ ). El efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción se define como la energía de adsorción. Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmica y la capacidad de adsorción en la mayoría de los casos disminuye al aumentar la temperatura (Mondal, 2010).

Energía libre de Gibbs: Permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de  $\Delta G^\circ$  implican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Se calcula a partir de la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad (8)$$

Entalpía de adsorción: Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar



si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos).

Entropía de adsorción: Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de adsorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad.

La ecuación de Van't Hoff permite obtener de manera gráfica los valores  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ . Esta ecuación nace de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln Kc \quad (9)$$

Al igualar (9) y (10) se obtiene:

$$-R \times T \times \ln Kc = \Delta H^\circ - T \times \Delta S \quad (10)$$

En donde Kc es la constante de equilibrio y Cae y Ce (mg / L) son las concentraciones de equilibrio de soluto en el sorbente y en la solución, respectivamente. Y R es la constante universal de los gases, T la temperatura en Kelvin (Pérez et al., 2011; Naeema et al., 2014).

Despejando ln KC se obtiene la ecuación de Van't Hoff

$$\ln Kc = \frac{-\Delta H^\circ}{R \times T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

Un gráfico de ln Kc en el eje de las abscisas y T-1 en el eje de las ordenadas debería ser lineal y el intercepto equivaldría a  $\Delta S^\circ/R$  mientras que la pendiente sería numéricamente igual a  $\Delta H^\circ/R$ .

Las ecuaciones anteriores fueron utilizadas sobre los resultados obtenidos en las isotermas que se realizaron a 25°C, 30°C y 40°C, utilizando concentraciones iniciales en un rango de 50 – 1750 mg/L de Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con los adsorbentes NFC y NCC anteriormente estudiados; ( $\Delta H^\circ$ ) y ( $\Delta S^\circ$ ) se obtuvieron de la pendiente e intercepto de la recta lnKc vs. T, los valores obtenidos de estos parámetros se encuentran en la tabla. 10. De acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 10) la energía libre de adsorción ( $\Delta G^\circ$ ) fue negativa en todas las condiciones con los dos materiales adsorbentes (NFC y NCC), reflejando la espontaneidad



del proceso. La Entalpía de adsorción con valores positivos ( $\Delta H^\circ$ ) implica que el proceso de adsorción fue endotérmico.

**Tabla 10. Parametros termodinámicos calculados para adsorción de Plomo con NFC y NCC**

Adsorbente	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/molK)	$\Delta G^\circ$ (J/mol)	T °C
NFC	884.741912	2749.0106	-3235288.35	25
			-3265527.46	30
			-3293017.57	40
NCC	495.591828	3184.52213	-2508581.28	25
			-2543611.03	30
			-2575456.25	40

El valor positivo de  $\Delta H^\circ$  podría explicarse por el supuesto de que cuando el ion metálico de Pb fue atraído en contacto con la superficie, las moléculas de agua de solvatación, fueron despojadas. Este proceso de deshidratación requiere energía y posiblemente supera el efecto exotérmico de la unión del metal y la superficie. Tal como lo reporta Maatar y Boufi (2015) en su trabajo al remover Pb a partir de NFC modificada (NFC-MAH-MA). La entalpía asociada a ambos mecanismos y procesos se encuentra por debajo de 40 KJ/mol lo cual sugiere la coexistencia de adsorciones físicas y químicas (Acemioğlu, 2004).

El  $\Delta S^\circ$  también fue positiva en ambos materiales, esto indica una mayor aleatoriedad en la interface solido/solución, durante el proceso de adsorción, también reflejan la afinidad de NFC y NCC hacia los iones de  $Pb^{2+}$ .



## CAPITULO VIII

### CONCLUSIONES

- Las nanofibras de celulosa (NFC) y nanocelulosa cristalina (NCC) tienen una alta afinidad por Pb (II), esto les permite ser utilizadas como adsorbentes para la eliminación de Pb(II) en soluciones acuosas.
- NFC y NCC presentaron cambios y diferencias en su morfología física de superficie y grupos funcionales.
- NFC tiene una alta capacidad de remoción de Pb(II), aun mayor que NCC
- El modelo de Pseudo segundo orden es el que mejor describe el mecanismo de remoción de plomo en NFC y NCC en la cinética, lo que nos sugiera que participan procesos físicos y químicos en el fenómeno de adsorción.
- A pH mayores al potencial z de NFC y NCC se beneficia la remoción de iones de Pb(II) cargados positivamente al ser atraídos a la superficie del material.
- La isoterma de Langmuir y Freundlich describen adecuadamente el proceso de adsorción del plomo con NFC a pH 6 a las tres temperaturas estudiadas 25°C, 30°C y 40°C. Los cuales indican que es un fenómeno de superficie y se relaciona con adsorción homogénea (formación de monocapa) y heterogénea (múltiples capas).



- La adsorción de plomo para el material NCC (25°C, 30°C, 40°C), es descrita por el modelo de Freundlich indicando que es un fenómeno heterogéneo.
- El mecanismo de remoción de plomo mediante NCC y NFC en solución se lleva a cabo mediante la formación de complejos de esfera externa entre grupos carboxilo y sulfito con los iones de plomo.
- La adsorción de plomo mediante NFC y NCC es un proceso endotérmico de acuerdo a los valores de energía libre de  $\Delta G^\circ$  el proceso de adsorción es espontánea a temperaturas altas, también reflejan la afinidad de NFC y NCC hacia los iones de Pb (II).

## REFERENCIAS

- Acemioğlu, B. (2004). Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresource Technology*, 93(1), 99-102.
- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology*, 98(12), 2243-2257.
- Alfaro Cuevas Villanueva R., Hidalgo Vázquez A.R., Cortés Penagos C.J. & Cortés-Martínez R. (2014). Thermodynamic, kinetic and equilibrium parameters for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions with calcium alginate beads. *The Scientific World Journal*. 9 pages.
- Altun, T., & Pehlivan, E. (2012). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*, 132(2), 693-700.
- Alvarado-Díaz, J., Zubieta-Rojas, T., Ortega-Murillo, R., Chacón-Torres, A., & Espinoza-Gómez, R. (1984). Hipertroficación en un lago tropical somero (Lago de Cuitzeo, Michoacán, México). *Revista Biológicas. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, 1, 1-22.
- Álvarez-Castillo, A., García-Hernández, E., Domínguez-Domínguez, M. M., Granados-Baeza, J., Aguirre-Cruz, A., & Morales-Cepeda, A. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(4), 140-50.



- Álvarez-Puebla, R. A., Valenzuela-Calahorro, C., & Garrido, J. J. (2004). Modeling the adsorption and precipitation processes of Cu (II) on humin. *Journal of colloid and interface science*, 277(1), 55-61.
- Anirudhan, T. S., & Rejeena, S. R. (2013). Selective adsorption of hemoglobin using polymer-grafted-magnetite nanocellulose composite. *Carbohydrate polymers*, 93(2), 518-527.
- ATSDR (1998) Toxicological profile for phenol. Agency for Toxic substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, p.p. 127-133.
- Babaeiveli, K., & Khodadoust, A. P. (2013). Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of colloid and interface science*, 394, 419-427.
- Balasubramanian, R., Perumal, S. V., & Vijayaraghavan, K. (2009). Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc, and cadmium onto Indonesian peat. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(4), 2093-2099.
- Balouch, A., Kolachi, M., Talpur, F. N., Khan, H., & Bhangar, M. I. (2013). Sorption kinetics, isotherm and thermodynamic modeling of defluoridation of ground water using natural adsorbents. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 221-228.
- Bolio-López, G. I., Valadez-González, A., Veleza, L., & Andreeva, A. (2011). Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. *Revista mexicana de ingeniería química*, 10(2), 291-299.
- Bulut, Y. & Zeki, T. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 19(2), 160-166.
- Carchi Maurat David Esteban. 2014. Tesis para obtener título de Ingeniero Químico. Aprovechamiento de los residuos agrícolas provenientes del cultivo de banano para obtener nanocelulosa. Universidad de Cuenca. Ecuador.
- Carrion, C., Ponce-de Leon, C., Cram, S., Sommer, I., Hernandez, M., & Vanegas, C. (2012). Potential use of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) in Xochimilco for metal phytoremediation. *Agrociencia (Montecillo)*, 46(6), 609-620.
- Centro virtual de información del agua. 2004. Contaminación del agua por metales. Fondo para la comunicación y la educación ambiental; A.C. Disponible en: [www.sagan\\_gea.org/hojareal/\(agua.html\)](http://www.sagan_gea.org/hojareal/(agua.html)).



- Chirayil, C. J., Mathew, L., & Thomas, S. (2014). Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 37, 20-28.
- Dave, P. N., & Chopda, L. V. (2014). Application of iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals. *Journal of Nanotechnology*, 2014. Article ID 398569, 14 pages.
- Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F., & Karabacakoğlu, B. (2008). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*, 144(2), 188-196.
- Do Nascimento, J. H. O. D., Luz, R. F., Galvão, F. M., Melo, J. D. D., Oliveira, F. R., Ladchumananandasivam, R., & Zille, A. (2015). Extraction and characterization of cellulosic nanowhisker obtained from discarded cotton fibers. *Materials today: proceedings*, 2(1), 1-7.
- DOF. (1989). Acuerdo por el que se establecen los criterios ecologicos de calidad del agua. Diario Oficial de la Federacion. Mexico.
- Doumer, M. E., Rigol, A., Vidal, M., & Mangrich, A. S. (2016). Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn from aqueous solutions by biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2684-2692.
- Dwivedi, A. D., Dubey, S. P., Hokkanen, S., & Sillanpää, M. (2014). Mechanistic investigation on the green recovery of ionic, nanocrystalline, and metallic gold by two anionic nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal*, 253, 316-324.
- Erostegui Revilla, Carlos Pedra. 2009. Contaminacion por metals pesados. Revilla, C. P. E. (2009). Contaminación por metales pesados. *Revista Científica Ciencia Médica*, 12(1), 45-46.
- Espitia Sibaja Hector Mauricio. 2010. Tesis para obtener el grado de Magíster en Ciencias – Químicas. Aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos. Universidad Nacional de Colombia.



- Fazila, M. I., Iqbal, M. A., & Abdullaha, S. (2012). A study on heavy metal ion contamination of groundwater reserves in Beed City, Maharashtra, India. *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences*, 1(8), 18-21.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 39, 3973-3993.
- Giri, J., & Adhikari, R. (2012). A brief review on extraction of nanocellulose and its application. *Bibechana*, 9, 81-87.
- Guo, X., & Chen, F. (2005). Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6808-6818.
- Guo, X., Zhang, S., & Shan, X. Q. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of hazardous materials*, 151(1), 134-142.
- Hamza, I. A., Martincigh, B. S., Ngila, J. C., & Nyamori, V. O. (2013). Adsorption studies of aqueous Pb (II) onto a sugarcane bagasse/multi-walled carbon nanotube composite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 66, 157-166.
- Hidalgo Vázquez, A. R., 2010. Biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio). Tesis de Licenciatura, Facultad de Biología, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia Michoacán, México.
- Hidalgo-Vázquez, A. R., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Márquez-Benavides, L., & Cortés-Martínez, R. (2011). Cadmium and lead removal from aqueous solutions using pine sawdust as biosorbent. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 6(4), 447-462.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 681-689.
- Hokkanen, S., Repo, E., Suopajarvi, T., Liimatainen, H., Niinimaa, J., & Sillanpää, M. (2014). Adsorption of Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by amino modified nanostructured microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 21(3), 1471-1487.



- Istirokhatun, T., Rokhati, N., Rachmawaty, R., Meriyani, M., Priyanto, S., & Susanto, H. (2015). Cellulose isolation from tropical water hyacinth for membrane preparation. *Procedia Environmental Sciences*, 23, 274-281.
- Jiuhui, Q. U. (2008). Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), 1-13.
- Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J., & Nassiopoulos, E. (2011). Cellulose-based bio-and nanocomposites: a review. *International Journal of Polymer Science*, 2011, Article ID 837875, 35 pages.
- Klemm, D., Schumann, D., Kramer, F., Heßler, N., Hornung, M., Schmauder, H. P., & Marsch, S. (2006). Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. In *Polysaccharides II* (pp. 49-96). Springer Berlin Heidelberg.
- Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1), 1-8.
- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Kirupha, S. D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., & Sivanesan, S. (2011). Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 122-131.
- Kwon, G. J., Kim, D. Y., Kim, E. J., & Kang, J. H. (2015). Adsorption capacity of lead on holocellulose aerogels synthesized from an alkali hydroxide—urea solution. *Journal of the Korean Physical Society*, 67(4), 687-693.
- Lalvani, S. B., Wiltowski, T. S., Murphy, D., & Lalvani, L. S. (1997). Metal removal from process water by lignin. *Environmental technology*, 18(11), 1163-1168.
- Lani, N. S., Ngadi, N., Johari, A., & Jusoh, M. (2014). Isolation, characterization, and application of nanocellulose from oil palm empty fruit bunch fiber as nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 13.
- Liu, P. 2015. Adsorption behavior of heavy metal ions from aqueous medium on nanocellulose. Tesis Doctoral. Luleå University of Technology Luleå, Sweden
- López-Leal, M. A., Cortés Martínez, R., Alfaro Cuevas Villanueva, R., Martínez-Flores, H. E., & Cortés-Penagos, C. D. J. (2012). Arsenate biosorption by iron-modified pine



- sawdust in batch systems: kinetics and equilibrium studies. *BioResources*, 7(2), 1389-1404.
- Maatar, W., & Boufi, S. (2015). Poly (methacrylic acid-co-maleic acid) grafted nanofibrillated cellulose as a reusable novel heavy metal ions adsorbent. *Carbohydrate polymers*, 126, 199-207.
- Maitland, T., & Sitzman, S. (2007). *Electron backscatter diffraction (EBSD) technique and materials characterization examples* (Vol. 14, p. 522). Berlin: Springer.
- Marín-Rangel, V. M., Cortés-Martínez, R., Cuevas Villanueva, R. A., Garnica-Romo, M., & Martínez-Flores, H. E. (2012). As (V) biosorption in an aqueous solution using chemically treated lemon (*Citrus aurantifolia* swingle) residues. *Journal of food science*, 77(1), T10-T14.
- Momčilović, M., Purenović, M., Bojić, A., Zarubica, A., & Randelović, M. (2011). Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*, 276(1), 53-59.
- Mondal, M. K. (2010). Removal of Pb (II) from aqueous solution by adsorption using activated tea waste. *Korean journal of chemical engineering*, 27(1), 144-151.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994.
- Morán. 2008. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal - caracterización. 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – Posadas – Misiones.
- Moussavi, G., & Barikbin, B. (2010). Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 893-900.
- Muñoz Carpio, J. C. 2007. Biosorción de plomo (II) por cascara de naranja “*citrus cinesis*” pretratada. Tesis para obtener el título de Químico, Universidad de Mayor de San Marcos.
- Ngah, W. W., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, 99(10), 3935-3948.



- Nguyen, H. D., Mai, T. T. T., Nguyen, N. B., Dang, T. D., Le, M. L. P., & Dang, T. T. (2013). A novel method for preparing microfibrillated cellulose from bamboo fibers. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(1), 015016.
- Nilsson, L. (2015). Bachelor Science Thesis. Preparation methods for nanocrystalline cellulose - Acid hydrolysis and various cellulose sources. Department of Chemistry and Chemical Engineering. Chalmers University of Technology. Gothenburg, Sweden.
- NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba (CANCELA A LA NMX-AA-051-1981)
- NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- Nuruddin, M., Chowdhury, A., Haque, S. A., Rahman, M., Farhad, S. F., Jahan, M. S., & Quaiyyum, A. (2011). Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural wastes in an integrated biorefinery initiative. *Biomaterials*, 3, 5-6.
- Okoye, A. I., Ejikeme, P. M., & Onukwuli, O. D. (2010). Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(4), 793-800.
- Othman, S. H., Rashid, S. A., Ghazi, T. I. M., & Abdullah, N. (2012). Dispersion and stabilization of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous suspension for coatings applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2. Article ID 718214. 10 pages.
- Panda, G. C., Das, T. K., Bandopadhyay, T. S., & Guha, A. K. (2007). Adsorption of nickel on husk of Lathyrus sativus: Behavior and binding mechanism. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 57(2), 135-142.
- Pérez, H. A., Rutiaga-Quiñones, J. G., Aguilar-González, C. N., Paéz, J. B., López, J., & Rutiaga-Quiñones, O. M. (2013). Evaluation of Eichhornia crassipes as an alternative raw material for reducing sugars production. *BioResources*, 8(4), 5340-5348.
- Pérez, N. A., Delgado, L. A., & González, J. C. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(2) 168-181.



- Phanthong, P., Guan, G., Ma, Y., Hao, X., & Abudula, A. (2016). Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 617-622.
- Pitsari, S., Tsoufakis, E., & Loizidou, M. (2013). Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified with citric acid. *Chemical Engineering Journal*, 223, 18-30.
- Postek, M. T., Moon, R. J., Rudie, A. W., & Bilodeau, M. A. (2013). *Production and applications of cellulose*. Tappi Press. Peachtree Corners.
- Ramachandra, T., Ahalya, N., & Kanamadi, R. (2005). Biosorption: techniques and mechanisms. In *CES Technical Report 110*. Centre for Ecological Sciences, Indian Institute of Science Bangalore.
- Ramos, S. (2014). Tesis para obtener el título en de Químico Farmacobióloga. Remoción simultánea de arsénico y fluoruro de soluciones acuosas mediante semilla modificada. UMSNH. Morelia, México.
- Rastegar, S., Rezaei, H., & Yousefi, H. (2015). Adsorption of lead from aqueous solution by lignocellulose nanofibers: equilibrium, kinetics, and thermodynamics study. *International Journal of Scientific Research in Science and Technology*, 1(4), 307-317.
- Ruparelia, J. P., Duttagupta, S. P., Chatterjee, A. K., & Mukherji, S. O. U. M. Y. A. (2008). Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water. *Desalination*, 232(1), 145-156.
- Sala, L. F., García, S. I., González, J. C., Frascaroli, M. I., Bellú, S., Mangiameli, F., ... & Peregrin, J. M. S. (2010, April). Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. In *Anales de Química* (Vol. 106, No. 2).
- Sehaqui, H., de Larraya, U. P., Liu, P., Pfenninger, N., Mathew, A. P., Zimmermann, T., & Tingaut, P. (2014). Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment. *Cellulose*, 21(4), 2831-2844.
- Sewwandi, B. G. N., Vithanage, M., Wijesekara, S. S. R. M. D. H. R., Mowjood, M. I. M., Hamamoto, S., & Kawamoto, K. (2014). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto Humic Acid-Treated Coconut (Cocos nucifera) Husk. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 18(2), 04014001.



- Singanan, M. (2011). Removal of lead (II) and cadmium (II) ions from wastewater using activated biocarbon. *Sci Asia*, 37, 115-119.
- Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2(4), 728-765.
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.
- Spence, K., Habibi, Y., & Dufresne, A. (2011). Nanocellulose-based composites. In *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites* (pp. 179-213). Springer Berlin Heidelberg.
- Strawn, D. G., & Sparks, D. L. (1999). The use of XAFS to distinguish between inner-and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216(2), 257-269.
- Sundari, M. T., & Ramesh, A. (2012). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth—*Eichhornia crassipes*. *Carbohydrate polymers*, 87(2), 1701-1705.
- Tahir, H., & Uddin, F. (2005). Estimation of Pb from metal and electroplating industrial waste by zeolite-3A. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt*, 9(2), 49 -55.
- Tejada Tovar, C., Villabona Ortiz, A., & Ruiz Paternina, E. (2014). Remoción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente. *Prospectiva*, 12(2), 7-17.
- United States Environmental Protection Agency. February 2006. The water sourcebooks: Disponible en: <http://www.epa.gov/safewater/kids/wsb/pdfs/FACTS.pdf>
- Usov, I., Nyström, G., Adamcik, J., Handschin, S., Schütz, C., Fall, A., ... & Mezzenga, R. (2015). Understanding nanocellulose chirality and structure-properties relationship at the single fibril level. *Nature communications*, 6.
- Valencia-Leal, S. A., Cortés Martínez, R., & Alfaro-Cuevas-Villanueva, R. (2012). Evaluation of Guava Seeds (*Psidium Guajava*) As a Low-Cost Biosorbent for the Removal of Fluoride from Aqueous Solutions. *Int. J. of Engineering Research and Development*, *www.ijerd.com*, 5(4), 69-76.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances*, 26(3), 266-291.



- Vinodhini, V., & Das, N. (2009). Biowaste materials as sorbents to remove chromium (VI) from aqueous environment-a comparative study. *Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 4(6), 19-23.
- Visakh, P. M., Thomas, S., Oksman, K., & Mathew, A. P. (2012). Cellulose nanofibres and cellulose nanowhiskers based natural rubber composites: Diffusion, sorption, and permeation of aromatic organic solvents. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(2), 1614-1623.
- Wang, X., Guo, Y., Yang, L., Han, M., Zhao, J., & Cheng, X. (2012). Nanomaterials as sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, vol. 2012.
- Xie, K., Jing, L., Zhao, W., & Zhang, Y. (2011). Adsorption removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from waste water using nano-cellulose hybrids containing reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(5), 2864-2868.
- Yarkandi, N. H. (2014). Removal of lead (II) from waste water by adsorption. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*, 3(4), 207-228.
- Yavuz, O., Guzel, R., Aydin, F., Tegin, I., & Ziyadanogullari, R. (2007). Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(3), 467.
- Yu, X., Tong, S., Ge, M., Wu, L., Zuo, J., Cao, C., & Song, W. (2013). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Sciences*, 25(5), 933-943.
- Zhang, L., Menkhaus, T. J., & Fong, H. (2008). Fabrication and bioseparation studies of adsorptive membranes/felts made from electrospun cellulose acetate nanofibers. *Journal of Membrane Science*, 319(1), 176-184.
- Zhao, G., Wu, X., Tan, X., & Wang, X. (2010). Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review. *The Open Colloid Science Journal*, 4(1), 19-31.