



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

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

**Reducción y remoción de Cr (VI) en disolución acuosa utilizando
nanofibras de celulosa**

TESIS

**Para obtener el grado de:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Que presenta:

BIÓL. BLANCA KARINA PIEDRA AMBRIZ

Directora de tesis:

DRA. RUTH ALFARO CUEVAS VILLANUEVA

Co-Director de tesis:

DR. RAÚL CORTES MARTÍNEZ

Morelia, Michoacán; febrero de 2019

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	5
2. ANTECEDENTES	7
3. HIPÓTESIS	9
4. OBJETIVO GENERAL	9
4.1. OBJETIVOS PARTICULARES	9
5. JUSTIFICACIÓN	10
6. MARCO TEÓRICO	11
6.1. EL AGUA Y SU CONTAMINACIÓN	11
6.1.1. Contaminación del agua por metales pesados	12
6.2. CONTAMINACIÓN POR CROMO	14
6.3. ESPECIACIÓN DEL CROMO	15
6.3.1. Especiación del Cr (III)	16
6.3.2. Especiación del Cr (VI)	17
6.4. EFECTOS DEL CROMO EN LA SALUD	18
6.4.1. Mutagenicidad y carcinogenicidad	19
6.5. NANOADSORBENTES	20
6.6. CELULOSA	21
6.7. NANOFIBRAS DE CELULOSA (NFC)	23
6.8. MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS	23
6.9. PROCESO DE ADSORCIÓN	25
6.9.1. Mecanismos de adsorción	26
7. MECANISMOS DE REMOCIÓN DE Cr (VI)	27
7.1. BIOADSORCIÓN	28
7.2. FACTORES QUE AFECTAN LA BIOADSORCIÓN	29
7.3. MODELOS MATEMÁTICOS QUE DESCRIBEN LA CINÉTICA DE SORCIÓN	30
7.4. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	32
7.5. MODELOS DE EQUILIBRIO DE BIOSORCIÓN	34
8. METODOLOGÍA	36
8.1. OBTENCIÓN DEL BIOSORBENTE	36
8.2. TRATAMIENTO QUÍMICO	36
8.3. PREPARACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA (NFC)	37
8.4. CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE	37
8.4.1. Espectroscopía Infrarrojo (FT-IR)	37
8.4.2. Microscopía Electrónica de barrido (MEB)	38
8.4.3. Potencial zeta	38
8.4.4. Cinética de adsorción	39
8.4.5. Análisis de cromo	39
8.4.6. Dosis óptima de adsorbente	39
8.4.7. Influencia de temperatura y pH	40

8.4.8. Isotermas de adsorción	40
9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
9.1. OBTENCIÓN DEL BIOSORBENTE	41
9.1.1. Tratamiento químico	41
9.1.2. Preparación de las nanofibras de celulosa (NFC)	42
9.2. CARACTERIZACIÓN	43
9.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo (F-TIR)	43
9.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	46
9.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE CROMO.	52
9.4. MODELOS CINÉTICOS QUE DESCRIBEN EL PROCESO DE ADSORCIÓN.	53
9.5. EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE	56
9.6. EFECTO DEL PH EN LA REMOCIÓN DEL CROMO	57
9.7. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CROMO	59
9.8. MODELOS MATEMÁTICOS QUE DESCRIBEN EL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DEL CROMO	61
10. CONCLUSIONES	69
11. BIBLIOGRAFÍA	72
ANEXOS	76
A1. DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE	76

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de especies de Cr (III) en función del pH (Zheng et al; 2011).	17
Figura 2. Distribución de las especies de Cr (VI) en función del pH (Zheng et al; 2011).	18
Figura 3. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Cortés-Martínez; 2007).	26
Figura 4. Tipos de isotermas de adsorción (Brunauer et al., 1938).	34
Figura 5. Cartón después del proceso de secado.	42
Figura 6. Tratamiento con NaOH	42
Figura 7. NFC después de la fibrilación.	43
Figura 8. Cartón antes y después del proceso de molienda mecánica.	43
Figura 9. Fibrilación mediante molienda con nitrógeno líquido.	43
Figura 10. Espectrograma de infrarrojo de las NFC antes del proceso de adsorción.	44
Figura 11. Espectrograma de infrarrojo de las NFC después del proceso de adsorción.	45
Figura 12. Micrografía de una muestra de NFC antes del contacto con Cr (VI).	47
Figura 13. Microanálisis elemental (EDS) de las NFC.	48
Figura 14. Distribución de elementos en el análisis (EDS) en las NFC.	49
Figura 15. Gráfica de la composición del mapeo elemental para las NFC.	50
Figura 16. Potencial zeta de las NFC.	51
Figura 17. Cinética de adsorción de cromo.	53

Figura 18. Modelo cinético de remoción del Cr total con NFC.....	54
Figura 19. Modelo cinético de remoción del Cr (VI) con NFC.....	55
Figura 20. Efecto de la dosis del adsorbente en la remoción de cromo.	57
Figura 21. Efecto del pH en la remoción del cromo.	59
Figura 22. Capacidad de adsorción de Cr total con NFC a diferentes temperaturas.	60
Figura 23. Capacidad de adsorción de Cr (VI) con NFC a diferentes temperaturas. ...	61
Figura 24. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr total con NFC a 25°C.....	62
Figura 25. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr total con NFC a 35°C.....	63
Figura 26. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr total con NFC a 45°C.....	64
Figura 27. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr (VI) con NFC a 25°C.....	65
Figura 28. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr (VI) con NFC a 35°C.....	66
Figura 29. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr (VI) con NFC a 45°C.....	67
Figura 30. Curva de calibración para la determinación de Cr (VI) por espectrofotometría UV-Vis.	78
Figura 31. Potencial Zeta de las NFC.....	79

RESUMEN

La contaminación de los cuerpos de agua ha incrementado en los últimos tiempos, principalmente por la presencia de metales pesados como el Cr (VI). Debido al alto costo y elevado tiempo de operación de los métodos de tratamiento, se han desarrollado nuevas tecnologías que lleven a cabo su remoción siendo más eficientes y económicas, al mismo tiempo sin causar un efecto negativo en el ambiente. Tal es el caso de las nanofibras que se obtienen a partir de la compresión de fibras vegetales que constan de moléculas de celulosa; y es 100% renovable y biodegradable. En este trabajo se evaluó el nivel de eficiencia de remoción de cromo (VI) mediante la utilización de nanofibras de celulosa, así como el efecto del pH y la temperatura en los procesos de remoción. Las nanofibras se obtuvieron de desechos de cartón corrugado y su análisis se obtuvo mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Se llevaron a cabo experimentos tipo lote para determinar la cinética de adsorción y la influencia de la temperatura y el pH. Los resultados demuestran que el tiempo de equilibrio se llevó a cabo a los 30 minutos, obteniéndose un porcentaje de remoción del 59.5% y 46.4% de cromo total y Cr (VI) respectivamente. El modelo cinético que se ajustó al proceso fue el de Elovich indicando una quimisorción. Las imágenes de microscopía demostraron la presencia de NFC con un diámetro de 40nm. Mientras que los espectros del IR muestran la presencia de grupos característicos de compuestos orgánicos. Siendo los grupos hidroxilo, carboxílico y carbonilo los responsables de la remoción del Cr (VI). Las pruebas de pH, establecen que una disminución en el pH de la solución favorece el proceso de remoción y reducción del Cr (VI), obteniéndose un pH óptimo de 3. En cuanto a la temperatura, un incremento favorece la velocidad de remoción del Cr total, mientras que para la remoción del Cr (VI) no requiere de temperaturas altas para favorecer el proceso. En los modelos de equilibrio del proceso de adsorción, los datos se ajustan a los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich.

Palabras clave: tóxico, adsorción, contaminante, biosorbente, nanofibra

ABSTRACT

The pollution of the water bodies has increased in the last times, principally for the presence of metals weighed as the Cr (VI). Due to the high cost and high time of operation of the methods of treatment, there have developed new technologies that carry out his removal being more efficient and economic, at the same time without causing a negative effect in the environment. Such it is the case of the nanofibers that is obtained from the compression of vegetable fibers that consist of cellulose molecules; and it is 100% renewable and biodegradable. In this work I evaluate the level of efficiency of removal of chromium (VI) by means of the cellulose nanofibers use, as well as the effect of the pH and the temperature in the removal processes. The nanofibers were obtained from waste corrugated paper and their analysis was obtained by infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). Batch experiments were carried out to determine the kinetics of adsorption and the influence of temperature and pH. The results show that the equilibrium time was carried out at 30 minutes, obtaining a percentage of removal of 59.5% and 46.4% of total chromium and Cr (VI) respectively. The kinetic model who adjusted to the process was that of Elovich indicating a quimisorción. The images of microscopy demonstrated NFC's presence with a diameter of 40nm. While the IR spectra show the presence of characteristic groups of organic compounds. The hydroxyl, carboxylic and carbonyl groups are responsible for the removal of Cr (VI). The pH tests establish that a decrease in the pH of the solution favors the process of removal and reduction of Cr (VI), obtaining an optimum pH of 3. As for the temperature, an increase favors the speed of removal of the total Cr, while for the removal of Cr (VI) it does not need of high temperatures to favor the process. In the equilibrium models of the adsorption process, the data conform to the models of Freundlich and Langmuir-Freundlich.

Keywords: toxic, adsorption, pollutant, biosorbent, nanofiber

1. INTRODUCCIÓN

La exposición humana a elevadas concentraciones de determinados metales tóxicos, o sus derivados, ha ido aumentando a lo largo del siglo XX hasta la actualidad como consecuencia del aumento en la explotación, transformación y consumo de numerosos compuestos, necesarios para el desarrollo de diversas actividades industriales (López García, 2013).

La fuente de contaminación por metales pesados en los cuerpos de agua puede darse de forma natural sin embargo, proviene principalmente de procesos metalúrgicos, producción de baterías, galvanoplastias, metalurgia extractiva, tenerías, soluciones de colorantes, etc. (Aguilar-Ávila, 2010).

El valor de uso de los cuerpos de agua disminuye con la persistencia de los metales pesados, ya que implica cambios físicos, químicos y biológicos en el agua. Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, se les ha dado prioridad a los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de agua superficiales y subterráneos, como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente (Ortíz-Guitérrez, 2014).

Uno de estos iones que se encuentra en gran medida como contaminante de los cuerpos de agua es el cromo; el cual se introduce en los cuerpos naturales de agua procedente de industrias como: galvanoplastia, curtido del cuero, industrias de cemento, de acero, fotografía, productos químicos inorgánicos (Tariq-Najim y Yassin-Suhad, 2009).

El cromo puede existir en tres estados de valencia Cr^{2+} , Cr^{3+} y Cr^{6+} , siendo los dos últimos los más frecuentes (Tenorio-Rivas, 2006), aunque solo las especies hexavalente y trivalente poseen importancia medioambiental. Estos dos estados de oxidación presentan características químicas, fisicoquímicas y bioquímicas radicalmente distintas (López García, 2013).

El cromo hexavalente $\text{Cr}(\text{VI})$ es la forma más tóxica de este metal, ya que es un potente oxidante de la materia orgánica, es carcinogénico, mutagénico y

teratogénico (Netzahuatl-Muñoz, 2009). Actualmente el Cr (VI) se considera un contaminante prioritario en muchos países (Wang, 2000).

Una alternativa eficiente y económica para remover metales pesados de disoluciones acuosas es mediante el empleo de biomateriales muertos o metabólicamente inactivos capaces de captar los metales en sus superficies celulares a través de diversos mecanismos, tales como la fisisorción, quimisorción, y el intercambio iónico (Netzahuatl-Muñoz et al., 2010).

Tal es el caso de la celulosa, que es el polímero natural más abundante en la Tierra (Medronho et al., 2012). La nanocelulosa es un material que se obtiene a partir de la compresión de fibras vegetales que constan de moléculas de celulosa (Pandey et al., 2015). Debido a sus propiedades físicas, alta superficie y propiedades biológicas (biocompatibilidad, baja toxicidad, biodegradabilidad) cada vez más es considerada como un nanomaterial prometedor (Medronho et al., 2012).

El objetivo de este estudio es evaluar el nivel de reducción y remoción del Cr (VI) en solución acuosa mediante el uso de nanofibras de celulosa.

2. ANTECEDENTES

(He et al., 2014) Desarrollaron un adsorbente eficiente de metales pesados a partir de aerogeles de nanofibras de celulosa funcionalizada con amonio cuaternario. El aerogel conservó su gran área de superficie específica, permitiendo la eliminación rápida y efectiva de Cr (VI) de agua contaminada. Con sólo 1 g de aerogel, se puede eliminar más de 99% de Cr (VI) en 1 L de solución de 1 mg / L en 50 min.

A través de un compuesto de nanocelulosa impregnado de polianilina se evaluó la funcionalidad específica del sitio para llevar a cabo la especiación química de Cr (III) y Cr (VI). Obteniéndose así un excelente rendimiento de sorción para Cr (III) y Cr (VI). El rendimiento de sorción de Cr (VI) fue mayor que el de Cr (III) debido a la barrera de baja energía de Cr (VI). Además, el sorbente resultante se aplicó eficazmente a condiciones industriales óptimas (Jain, Varshney, & Srivastava, 2015).

(Mane et al., 2016) evaluaron la eliminación de cromo hexavalente de soluciones acuosas utilizando adsorbentes de bajo costo como aserrín, bagazo de caña de azúcar y cáscaras de naranja. Se determinó que el aserrín tiene un alto potencial para eliminar el cromo que el bagazo de caña de azúcar y las cáscaras de naranja. La eficiencia máxima de eliminación se observó hasta el 76,66% para el biosorbente preparado a partir de serrín al valor óptimo de los parámetros.

Wang et al (2013) llevaron a cabo un estudio, en el cual mediante el uso de la pasta de residuos de papel corrugado fabricaron nanofibras de celulosa mediante una serie de tratamientos químicos combinados con molienda, ultrasonificación y centrifugación. Las nanofibras de celulosa presentaron una alta resistencia a la tracción y una alta transmitancia.

A través del uso de aserrín del Neem se investigó el mecanismo de captación del Cr (VI). La lignina y celulosa del biosorbente reveló que los restos lignocelulósicos juegan un papel predominante en la biosorción de Cr (VI). El Cr (VI) se redujo a Cr (III) sobre el componente de lignina del aserrín del Neem (Vinodhini & Das, 2009).

(Karthikeyan et al., 2005) estimaron la capacidad de adsorción de Cr (VI) en carbón activado a base de aserrín de *Hevea brasiliensis* (madera de caucho); obteniendo que la eliminación de Cr (VI) depende del pH. Demostrando así, que el carbón activado de aserrín de madera de caucho es eficiente para el tratamiento de aguas residuales que contienen cromo.

Se estableció la capacidad de un adsorbente que se obtuvo a partir de aserrín, utilizado para la eliminación de Cr (VI) de soluciones acuosas. Se demostró una capacidad significativa de adsorción de Cr (VI) a partir de solución acuosa. La adsorción de Cr (VI) es altamente dependiente del pH (pH óptimo de 2) (Minakshi et al., 2014).

El carbono producido a partir de los neumáticos usados es altamente eficaz para la eliminación del Cr (VI) aproximadamente (99% de eliminación) a pH = 2, y a baja temperatura de 22°C (Hamadi, Xiao Dong Chen, Farid, & Lu, 2001).

Netzahuatl-Muñoz, et al. (2010), evaluaron la remoción de Cr (VI) y cromo total por la corteza de *Pyrus communis*; encontrando que se disminuyó la concentración de Cr (VI) y cromo total. La corteza de *Pyrus communis* fue capaz de biotransformar parte del Cr (VI) a cromo trivalente Cr (III). Las capacidades de remoción de Cr (VI) y cromo total se incrementaron progresivamente a medida que aumentó el tiempo de contacto.

Martínez-Juárez (2012) determinaron la remoción de Cr (VI) en solución acuosa, mediante el empleo de biomasa obtenida de cáscara de naranja; se observaron los efectos del tiempo y temperatura de incubación, el pH y la cantidad de metal sobre la remoción de éste. La biomasa analizada removió eficientemente el Cr (VI) en disolución.

Acosta I., et al. (2010). Analizaron la capacidad de remoción de Cromo (VI) en solución por cáscara de tamarindo, encontrando que a las concentraciones de Cr (VI) analizadas, la cáscara de tamarindo, mostró gran capacidad de remoción, por lo que puede utilizarse para eliminarlo de aguas residuales industriales.

3. HIPÓTESIS

Las nanofibras de celulosa llevan a cabo una reducción de Cr (VI) a Cr (III) permitiendo su remoción en disoluciones acuosas.

4. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia de las nanofibras de celulosa en la reducción y remoción de Cr (VI).

4.1. OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar la síntesis y caracterización de las nanofibras de celulosa para su aplicación como biosorbente en la remoción de cromo (VI) de disoluciones acuosas.
- Evaluar el efecto del pH y la temperatura sobre los procesos de remoción de Cr (VI) en disoluciones acuosas.
- Determinar la cinética de reducción y biosorción de cromo (VI) para las nanofibras de celulosa.
- Determinar los parámetros de equilibrio en la reducción y biosorción de cromo (VI) para las nanofibras de celulosa.

5. JUSTIFICACIÓN

Actualmente la contaminación del agua por la presencia de metales pesados se ha convertido en uno de los principales problemas de alteración de los ecosistemas debido a su alta toxicidad, persistencia y movilidad en los sistemas acuáticos. Las actividades humanas son la principal fuente de aportación de diversos contaminantes.

El cromo es el segundo metal, después del plomo, más común presente en los acuíferos contaminados. Con el crecimiento de las actividades industriales las fuentes de contaminación del medio por cromo y otros metales han aumentado considerablemente. Por lo que es importante reducir las concentraciones presentes en los vertidos industriales hasta un límite permisible, y de esa manera dejar de producir afectaciones en el ambiente. Las principales actividades que involucran la contaminación por cromo son la minería y la industria (Marino, 2006).

Debido al alto costo y elevado tiempo de operación de los métodos de tratamiento, se han desarrollado nuevas tecnologías más eficientes y económicas; que permitan llevar a cabo el uso de materiales naturales y que sean de fácil acceso para su posterior utilización.

Tal es el caso de las nanofibras de celulosa, las cuales son un componente importante de la celulosa natural, el polímero compuesto más abundante del planeta que conforma todas las plantas; la cual contrarresta los efectos contaminantes severos que representa el uso, hoy en día de polímeros sintéticos, o plásticos. Siendo un componente con una estructura molecular tan desarrollada, y además 100% renovable y biodegradable (Christoph y Muñoz, 2015).

El uso del cartón corrugado, es muy importante como materia prima para la elaboración de envases y embalaje, ampliamente utilizados en la producción para el transporte de un sinnúmero de productos de las diferentes industrias. Aunque gran parte de cartón corrugado se recicla, una cierta parte se deshecha. Por lo cual, para aprovechar la cantidad de cartón que se deshecha y teniendo como antecedente el estudio realizado por Wang et al. (2013) se obtendrán nanofibras de celulosa a través de los residuos del papel corrugado. Y se evaluará la

efectividad de las nanofibras de celulosa en el proceso de reducción y remoción del Cr (VI) en disolución acuosa.

6. MARCO TEÓRICO

6.1. El agua y su contaminación

En el agua se originó la vida y de ella sigue dependiendo. El agua es el mejor disolvente que existe; si no fuera así no podría sustentarse la vida, gracias a esta propiedad se conducen los nutrientes a los seres vivos y se eliminan sus desechos; además, se lleva el oxígeno a los seres acuáticos. Negativamente, al presentar esa característica es tan fácil hacerla inservible para la vida (Guerrero; 2001).

El agua por ser un elemento esencial para la vida, hace que, en la actualidad, sea el centro de muchos conflictos. Crisis ecológicas y humanas que enfrenta el mundo está relacionado con el manejo inapropiado de este líquido y de los ecosistemas que lo producen. La disponibilidad de agua, junto con la degradación del suelo y la pérdida de la biodiversidad, son considerados los principales problemas que amenazan los recursos naturales y la preservación y el buen funcionamiento de los sistemas que soportan la vida (Chávez-Cortes; 2007).

La enorme presión de la actividad humana sobre la disponibilidad de este recurso en los asentamientos humanos, los centros industriales y los turísticos, y en las zonas agrícolas, exige de un gran esfuerzo para proveerla en la cantidad y con la calidad adecuada (Guerrero; 2001).

Las demandas de una población creciente, unida con el deseo de la mayoría de las personas de un estándar de vida material superior, traen como resultado la contaminación mundial en una escala masiva. Un contaminante es una sustancia presente en concentración mayor que la natural como resultado de la actividad humana que tiene un efecto perjudicial en el ambiente o sobre la salud humana; su movimiento y destino son aspectos clave en la determinación de sus impactos (Manahan; 2007).

Debido a la descarga continua de aguas residuales domésticas e industriales sin un tratamiento que elimine los contaminantes que contienen, así como los escurrimientos con fertilizantes y plaguicidas provenientes de las actividades agrícolas y pecuarias asentadas en las diferentes cuencas, la calidad de las aguas superficiales y subterráneas se afecta negativamente, poniendo en riesgo la salud de la población y la integridad de los ecosistemas (Semarnat; 2011).

6.1.1. Contaminación del agua por metales pesados

Actualmente se estima en más de un millón las sustancias que son introducidas en aguas naturales mediante los procesos antropogénicos (Rodríguez; 2001).

La mayor preocupación sobre la seguridad del agua es por la presencia de contaminantes químicos; los cuales pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados provenientes de diversas fuentes.

Los elementos traza; son aquellos que se presentan en niveles muy bajos, desde partes por millón o menos, en algún sistema dado. Son esenciales a niveles bajos pero dañinos a niveles muy altos. Los metales pesados están entre los contaminantes elementales más dañinos y presentan una gran importancia debido a su toxicidad en el ser humano (Manahan; 2007).

Los metales pesados constituyen un grupo cercano de 40 elementos de la tabla periódica que tienen una densidad mayor o igual a 5 g/cm, su rasgo distintivo es que aunque muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como el Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn; se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas (Cañizares-Villanueva; 2000).

Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos y su toxicidad para las formas de vida superiores, los metales pesados en los suministros de aguas superficiales y subterráneas se han priorizado como los principales contaminantes inorgánicos en el medio ambiente. Incluso si están presentes en cantidades diluidas, indetectables, su obstinación y la consiguiente persistencia en los cuerpos de agua implican que a través de la naturaleza procesos tales como biomagnificación,

las concentraciones pueden elevarse a tal punto que comienzan a exhibir características tóxicas.

Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, estas sustancias tóxicas tienden a persistir indefinidamente en el medio ambiente, poniendo en riesgo el bienestar y equilibrio tanto de la fauna y la flora existente en dicho ecosistema así como la salud de las personas residentes en las comunidades aledañas, mediante su acumulación e ingreso a la cadena trófica (Tejada-Tovar *et al*; 2015, Cañizares-Villanueva; 2000).

Los metales pesados en los suministros de aguas superficiales y subterráneas se han priorizado como los principales contaminantes inorgánicos en el medio ambiente. Incluso si están presentes en cantidades diluidas, indetectables, su obstinación y la consiguiente persistencia en los cuerpos de agua implican que a través de la naturaleza procesos como la biomagnificación; donde las concentraciones pueden elevarse a tal punto que se comienzan a exhibir sus características tóxicas (Ramachandra *et al.*, 2005). Los cuerpos de agua en un inicio eran capaces de soportar las cargas de contaminantes que se vertían debido a su carácter autodepurador. Al acrecentarse las descargas debido al crecimiento de la población; los cursos pluviales perdieron esa capacidad de autodepuración produciéndose grandes alteraciones en la calidad de las aguas (Rodríguez; 2001).

El aporte de los metales pesados al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes; siendo la de mayor concentración de origen antropogénico debido a actividades humanas como la minería, industria del cemento, colorantes, curtiduría, galvanoplastia, producción de acero, material fotográfico, pinturas corrosivas, producción de energía, fabricación de textiles, conservación de la madera (Tejada-Tovar *et al*; 2015).

Sus efectos tóxicos no se detectan a corto plazo, pero puede haber una incidencia importante a medio y largo plazo. Así mismo, son difíciles de eliminar del medio por la incorporación a sus tejido por parte de los organismos. Su toxicidad es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos; siendo un metal en forma iónica más fácil de absorber, que estando en su forma elemental, y si se

encuentra reducida aumenta las posibilidades de oxidarse y retenerse por los diversos órganos (Rodríguez; 2001).

6.2. Contaminación por cromo

La Organización Mundial de la Salud (OMS), establece que la máxima concentración de iones de metales pesados en el agua debe presentarse en un rango de 0.01-1 ppm, sin embargo, en la actualidad se reportan concentraciones de iones de metales pesados hasta de 450 ppm en algunos efluentes (Tejada-Tovar *et al*; 2015).

Uno de los metales pesados que presentan gran importancia debido a su presencia en la mayor parte de los cuerpos de agua por efluentes industriales y a su elevada toxicidad en los organismos vivos es el cromo.

El cromo es uno de los elementos donde su concentración máxima en el ambiente está regulada debido a sus propiedades tóxicas de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996). Una disposición final inadecuada de este elemento puede elevar las concentraciones arriba de los valores naturales y/o permisibles (Cano-Rodríguez *et al*; 2002). Se encuentra abundante en la naturaleza y tiene una enorme presencia en la mayoría de las corrientes de efluentes en comparación con otros iones de metales pesados (Mane *et al*; 2016).

Por su baja solubilidad los niveles naturales de cromo en las aguas son muy bajos. En los ríos las concentraciones naturales de cromo varían de 0.1 a 5 mcg/L. en el océano las concentraciones son inferiores a 5 mcg/L. Las actividades y efluentes industriales llegan a elevar las concentraciones de cromo por sobre 25 mcg/L. La presencia de concentraciones superiores a las consideradas como normales en el ambiente, hace que se distribuya a través del aire, suelo y agua; llegando a producir efectos en el humano por contacto directo, a través de la inhalación o ingesta (Galvão y Corey; 1987).

El cromo puede existir en varias formas químicas, puede presentar varios estados de oxidación desde II hasta VI, desde un punto de vista industrial y ambiental, solo presentan importancia el Cr (III)-crómico y el Cr (VI)-cromato y dicromato (Sotelo-Muñoz; 2012, Rodríguez; 2001). Estos dos estados de oxidación son drásticamente diferentes en carga, propiedades físico-químicas, así como reactividad química y bioquímica (López-Farfán; 2015).

En condiciones naturales el cromo se presenta casi siempre en estado trivalente y la mayor parte del estado hexavalente existente es generado por las actividades humanas. Los compuestos con estados de oxidación inferiores a III son reductores y superiores a III son oxidantes (Rodríguez; 2001).

El Cr (III) es considerado un elemento traza esencial en el funcionamiento de los organismos vivos; aunque puede ser oxidado en la naturaleza transformándose en formas oxianiónicas, tiene una gran tendencia para la coordinación con ligandos que contengan oxígeno y nitrógeno (López-Farfán; 2015, Rodríguez; 2001)). El Cr (III) es un ion con carga positiva, con alta tendencia a formar complejos estables con especies orgánicas o inorgánicas cargadas negativamente. Si no hay especies aniónicas en el medio, en soluciones neutras, puede reaccionar y formar hidróxidos coloidales; por lo cual es poco probable que existan altas concentraciones de cromo disuelto en el agua (Rodríguez; 2001).

El Cr (VI) es un fuerte agente oxidante y muestra efectos tóxicos crónicos, incluida la propiedad cancerígena y teratogénica. Una exposición a Cr (VI) conduce a una variedad de problemas clínicos (Sotelo-Muñoz; 2012).

El Cr (VI) es más tóxico y mutagénico debido a su mayor solubilidad en agua, rápida permeabilidad a través de las membranas biológicas y a su facilidad para interactuar con macromoléculas intracelulares, además de poseer una alta movilidad en suelo. Por tal motivo es considerado un contaminante prioritario en muchos países (Netzahuatl-Muñoz *et al.*, 2008).

6.3. Especiación del cromo

Especiación química se define como la distribución de un elemento químico particular entre las diferentes formas o especies en las cuales puede existir en un medio determinado. La cual incluye tanto los elementos libres (en forma neutra o ionizada) como los variados complejos que pueden formarse con diferentes ligandos (Castañe; 2003).

La distribución de compuestos que contienen Cr (III) y Cr (VI) depende de: El potencial redox, el pH, de la presencia de compuestos oxidantes o reductores, de la cinética de las reacciones redox, de la formación de complejos de Cr (III) o de las sales insolubles de esta especie y de la concentración total de cromo (López-Farfán; 2015).

El Cr en medio ácido se encuentra presente como ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), el cual posee gran capacidad oxidante. No obstante, el ion dicromato solamente es estable en medios ácidos, mientras que a pH al que se encuentran las aguas naturales, la especie predominante es el ion cromato (CrO_4^{2-}), cuya capacidad oxidante es menor (Rodríguez; 2001).

6.3.1. Especiación del Cr (III)

La presencia, concentración y forma del cromo trivalente como ion libre en el ambiente depende de diferentes procesos químicos y físicos, tales como, la hidrólisis, formación de complejos, reacciones redox y adsorción. Como par iónico libre el Cr (III) existe como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y como los productos de su hidrólisis. Estos productos son el $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ aq, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ aq y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aq los cuales predominan en solución en un rango de pH de 4 -10 (Sotelo-Muñoz; 2012).

En la Fig. 1 se muestra la especiación química del Cr (III). El Cr (III) en solución se presenta como: Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, CrO_2 , Cr_2O_3 (sólido). A valores de pH entre 0 y 2 la especie predominante es Cr^{3+} , entre los rangos de 2 a 5 se tiene una mezcla variable de las cuatro especies, a valores de pH mayores a 5 predomina el Cr_2O_3 (Zheng *et al.*; 2011).

El Cr^{3+} , al pH del medio natural precipita como hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Dicho hidróxido suele formarse en estado coloidal, permaneciéndose en suspensión o adhiriéndose a otras partículas sólidas mayores, precipitando e incorporándose en el sedimento. Mientras tanto; si el pH es menor a 5, el ion Cr^{3+} no precipita, manteniéndose en disolución. En medios bien aireados, el Cr^{3+} se oxida lentamente a la forma Cr (VI) por reacción con el oxígeno disuelto, aunque pueden existir especies, como el MnO_2 que son capaces de oxidarlo (Rodríguez; 2001).

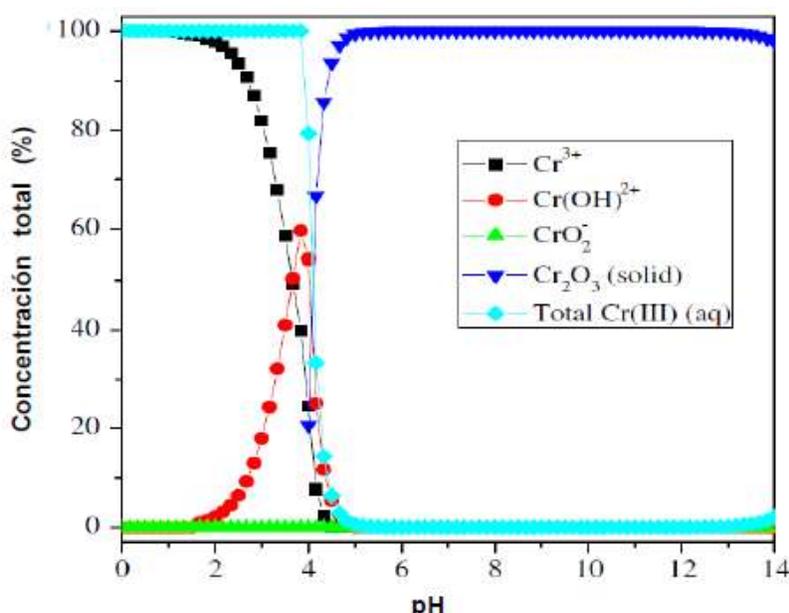


Figura 1. Distribución de especies de Cr (III) en función del pH (Zheng et al; 2011).

6.3.2. Especiación del Cr (VI)

El Cr (VI) es de naturaleza aniónica y no es fuertemente adsorbido por el sedimento o la materia particulada, por lo cual es más móvil que el Cr (III) y no es propenso a sedimentar. Presenta tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidables, moléculas orgánicas y formar Cr (III). Si en el agua hay poco material orgánico presente, el Cr (VI) puede permanecer disuelto en ella durante largos periodos de tiempo. En aguas aeróbicas, el Cr (VI) es estable, pero en condiciones anaeróbicas se reduce a Cr (III); a pH neutro o ligeramente alcalino se deposita en forma de óxido (Rodríguez; 2001).

En la Fig. 2 se muestra la especiación química del Cr (VI) de acuerdo al valor del pH. El Cr (VI) forma diferentes especies dependiendo del pH y de la concentración del metal: H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a valores de pH entre 2.0 y 6.0 las especies de Cr(VI) en solución son: HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a valores de pH menor a 2.0, las principales especies son $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ y Cr_3O_{10} , a pH mayor a 6 podemos encontrar CrO_4^{2-} (Zheng *et al*; 2011).

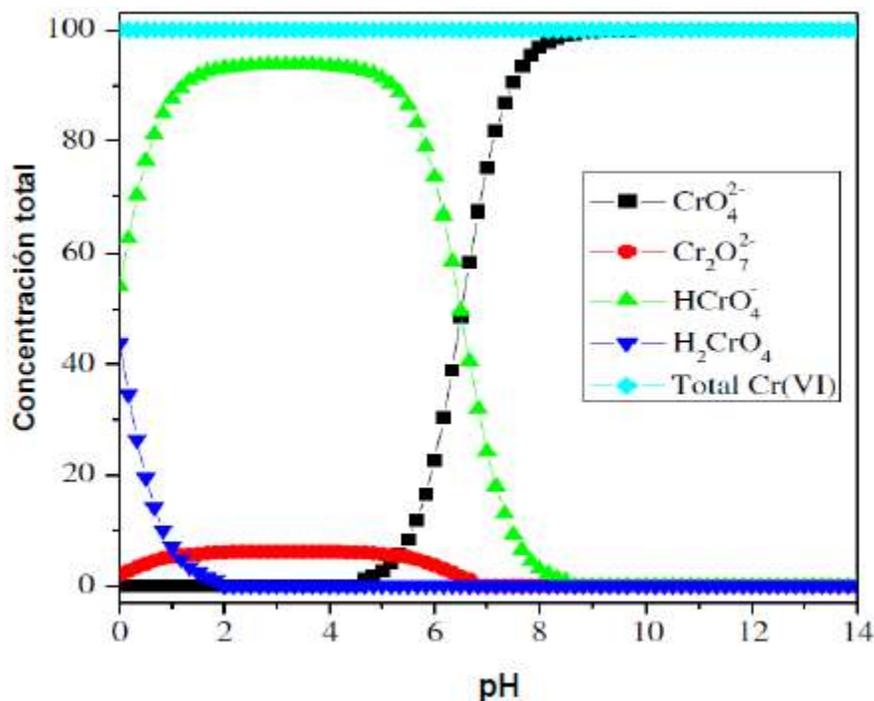


Figura 2. Distribución de las especies de Cr (VI) en función del pH (Zheng *et al*; 2011).

6.4. Efectos del Cromo en la salud

Los efectos del cromo en la salud están determinados en el estado de oxidación, para lo cual deben derivarse diferentes valores de referencia para el Cr (III) y Cr (VI). El Cr (VI) penetra fácilmente en las membranas celulares. Por lo tanto, se encuentra tanto en los eritrocitos como en el plasma después de la absorción gastrointestinal de Cr (VI). Una vez transportado a través de la membrana celular, el Cr (VI) se reduce rápidamente a Cr (III), y posteriormente se une a las macromoléculas. En humanos, las concentraciones más altas se encuentran en

los ganglios linfáticos y los pulmones, seguidos por el bazo, el hígado y los riñones, mientras que los niveles de cromo tisular disminuyen con la edad. Tanto en animales de laboratorio como en humanos, los compuestos solubles en agua se pueden convertir en compuestos insolubles con largos tiempos de residencia.

El requerimiento diario de cromo para adultos se estima en 0.5-2 µg de Cr (III) absorbible. La ingestión de 1-5 g de cromato da como resultado efectos severos tales como trastornos gastrointestinales, diátesis hemorrágica y convulsiones. La muerte puede ocurrir después de un shock cardiovascular (OMS; 1996).

6.4.1. Mutagenicidad y carcinogenicidad

Algunos estudios, han encontrado una mayor incidencia de efectos genotóxicos, como aberraciones cromosómicas y cambios de cromátidas hermanas en personas expuestas a compuestos de Cr (VI). La actividad mutagénica del Cr (VI) disminuye o se anula mediante agentes reductores tales como el jugo gástrico humano. Los compuestos inactivos de Cr (III) no se convierten en mutágenos por sistemas biológicos, sino solo por tratamiento con agentes oxidantes fuertes. La diferencia entre la acción mutagénica de Cr (VI) y Cr (III) puede explicarse por diferencias en las propiedades fisicoquímicas.

En estudios epidemiológicos, se ha encontrado una asociación entre la exposición ocupacional a compuestos de cromo (VI) y la mortalidad por cáncer de pulmón y el incremento de la tasa de cáncer del tracto gastrointestinal. Los datos epidemiológicos no permiten una evaluación al riesgo carcinogénico de cromo metálico, Cr (III) y Cr (VI) o de compuestos de cromo solubles o insolubles. Por lo que de acuerdo a las evidencias se estima que el Cr (VI) es probablemente más tóxico por inhalación que por ingesta (OMS; 1996).

La OMS considera como concentración máxima admisible 0.05 mg/L en agua potable, manteniéndose como valor de referencia ya que se considera que es poco probable que implique riesgos significativos para la salud.

Mientras que la EPA establece como valor 0.1 mg/L como límite máximo en agua potable.

6.5. Nanoadsorbentes

Los materiales sólidos a nanoescala se han vuelto muy importantes debido a que presentan propiedades físicas y químicas únicas de las partículas; por ejemplo, a medida que disminuye su tamaño es mayor la fractura de los átomos de "superficie". En cuanto al punto de vista energético, una disminución en el tamaño de una partícula resulta un aumento de la fracción de energía superficial. Otra de esta propiedad importante es que la mayoría de los átomos que presentan una alta capacidad de absorción química y capacidad de adsorción para muchos iones metálicos, se encuentran presentes en la superficie de los nanomateriales. Los átomos de la superficie son insaturados, por lo que están sujetos a la combinación con iones de otros elementos mediante electricidad estática. Por lo tanto, los nanomateriales pueden adsorber fuertemente muchas sustancias (Khajeh *et al.* 2013).

Cuando los nanomateriales se fabrican a escalas atómicas, pueden demostrar propiedades mejoradas con las funcionalidades y estructuras deseadas adecuadas para eliminar el contaminante objetivo en el medio acuático. Por lo que el uso de los nanoadsorbentes presenta grandes oportunidades para desarrollar soluciones locales y prácticas para abordar la contaminación global del agua.

Debido a su alta porosidad, tamaño pequeño y superficie activa, los nanoadsorbentes no solo son capaces de atrapar contaminantes con diferentes tamaños moleculares, hidrofobicidad y comportamiento de especiación, sino que también permiten que el proceso de fabricación consuma materias primas de manera eficiente sin liberar su carga tóxica. Así mismo, no solo funcionan

rápidamente, sino que también tienen capacidades considerables de unión de metales y pueden regenerarse químicamente después de agotarse. Por dichas razones, el interés sobre la nanotecnología ha ido creciendo rápidamente en todo el mundo recientemente (Kurniawan *et al.* 2013).

Las aplicaciones de los nanoadsorbentes dependen en gran medida de sus propiedades superficiales innatas, así como de su funcionalización externa. La determinación de la naturaleza y distribución de los sitios activos en las superficies nanoestructuradas son factores básicos que influyen en la función como adsorbente de las nanopartículas. Por otra parte, los grupos funcionalizados inducen características importantes para los adsorbentes, como una alta capacidad de absorción y una desorción rápida. Por lo que la búsqueda de grupos funcionalizados es un factor importante para mejorar los parámetros analíticos, como la selectividad, la afinidad y la capacidad de adsorción (Khajeh *et al.*, 2013).

El uso de nanopartículas de celulosa (por ejemplo microfibras de celulosa) como refuerzo en nanocompuestos, presentan un bajo costo de la materia prima; así como otras numerosas ventajas, como son una baja densidad, naturaleza renovable, bajo consumo de energía, propiedades específicas altas y biodegradabilidad (Siqueira *et al.*, 2010).

6.6. Celulosa

La celulosa es uno de los polímeros naturales más importantes, una materia prima casi inagotable, y una fuente clave de materiales sostenibles a escala industrial. La celulosa es el principal componente de la mayoría de las fibras naturales (Klemm *et al.* 2011). Consiste en un homopolisacárido lineal compuesto de unidades de β -D-glucopiranosas unidas por enlaces β -1-4. Cada monómero contiene tres grupos hidroxilo. La celulosa es considerado un polímero no ramificado (Siqueira *et al.*, 2010). Sus enlaces se estructuran en largas cadenas lineales (microfibrillas) que se encuentran unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals intramoleculares, formando una estructura cristalina

resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática (Quiroz *et al.*, 2009).

Representa cerca de un tercio de los tejidos vegetales y puede regenerarse mediante fotosíntesis. Anualmente, se producen en todo el mundo aproximadamente 1000 toneladas de celulosa por medios naturales. La composición química de las fibras naturales varía en función del tipo y origen de la fibra. Principalmente presentan distintas proporciones de celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Su composición está dada por un 60 – 80 % de celulosa y hemicelulosa, un 5 – 20 % de lignina, hasta un 5 % de pectina y agua. Además, las fibras contienen bajos porcentajes de cera.

Respecto a su microestructura, las fibras naturales están formadas por microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz de lignina (amorfa) y hemicelulosa (semicristalina). A su vez, estas microfibrillas de celulosa se encuentran fuertemente unidas entre sí por puentes de hidrógeno, lignina y la presencia de pectina. Así mismo las microfibrillas de celulosa están formadas por regiones de celulosa amorfa y cristalina, las cuales son las principales responsables de las propiedades mecánicas de las fibras naturales (Morán *et al.* 2008).

Hoy en día, este biorecurso se considera excelente candidato para la elaboración de una nueva generación de materiales biológicos que ofrecen una amplia gama de propiedades y funciones (Sehaqui *et al.*, 2014). Avanzar en la comprensión de las características estructurales y la reactividad de la celulosa ha impulsado la creación de nuevos tipos de materiales. Actualmente, el aislamiento, la caracterización y la búsqueda de aplicaciones de formas novedosas de celulosa, denominadas nanocristales, nanofibrillas y nanofibras, está generando una alta actividad. Los nuevos métodos para su producción van desde métodos descendentes que involucran metodologías enzimáticas, químicas y físicas para su aislamiento a partir de la madera y los residuos forestales-agrícolas (Klemm *et al.* 2011).

6.7. Nanofibras de celulosa (NFC)

Para la elaboración de nanomateriales reforzados, las microfibras son extraídas de la biomasa por un tratamiento químico seguido de un tratamiento mecánico, con el fin de obtener microfibras individuales. De esta manera, las microfibras de celulosa se desprenden del material que las rodea y mantiene unidas a otras microfibras para dar lugar a la formación de una estructura de red integrada por fibras de dimensiones nanométricas (Cepeda *et al.* 2011).

El uso de la fracción celulósica para la producción de nanomateriales como las nanofibras y microfibras de celulosa ha tenido un fuerte crecimiento en los últimos años debido a sus propiedades únicas, su carácter renovable y gran disponibilidad (Vallejos *et al.*, 2014). La diferencia de las nanofibras de celulosa (NFC) y las microfibras de celulosa (MFC) se basa en el proceso de fibrilación, el cual produce diámetros de partícula más finos (Moon *et al.*, 2011).

Las nanofibras de base biológica se consideran cada vez más en las tecnologías de purificación debido a sus altas propiedades mecánicas, área superficial específica alta (otorgada por su pequeño diámetro), química superficial versátil y abundancia natural (Sehaqui *et al.*, 2014).

Las nanofibras de celulosa (NCF) son fibrilas o gragredos de celulosa que consisten en partes cristalinas y amorfas alternadas. Las NFC tienen varias ventajas como son: pequeño diámetro, biocompatibilidad, posibilidad de funcionalización y elevada resistencia (Vallejos *et al.*, 2014). Posee un diámetro entre 10 y 40nm y con longitudes alrededor de 1000nm. 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).

6.8. Métodos de eliminación de metales pesados

Los metales pesados son una categoría principal de contaminantes distribuidos a nivel mundial, corresponden a elementos naturales que se han extraído de la tierra y han sido aprovechados para la industria y los productos humanos durante

muchos años. Los metales son muy notables debido a la amplia distribución ambiental de las diferentes actividades que los producen. Presentan una amplia tendencia a acumularse en tejidos seleccionados del cuerpo humano; y son de gran importancia debido a su alto potencial para ser tóxicos, incluso a niveles relativamente menores de exposición. Hoy en día, los metales pesados abundan en el agua potable, el aire y el suelo debido a un mayor uso de estos compuestos (Ramachandra *et al.*, 2005).

En las últimas décadas, han diseñado varios métodos para el tratamiento y la eliminación de metales pesados. Diversas industrias como galvanoplastia, operaciones de acabado de metales, producción electrónica de circuitos, procesos de acero y la producción de química fina y farmacéutica; descargan una gran variedad de metales tóxicos en el medio ambiente. Desde hace varios años, se determinó que la industria esté obligada a eliminar los contaminantes metálicos de las descargas líquidas (Ramachandra *et al.*, 2005).

Varios procesos fisicoquímicos y biológicos se emplean generalmente para eliminar los contaminantes de las aguas residuales industriales antes de su descarga al medio ambiente (Park *et al.*, 2010).

Para llevar a cabo un tratamiento de contaminantes como los metales pesados y colorantes iónicos, la mayoría de los procesos de tratamiento convencionales, incluyen: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación. Estos métodos pueden resultar costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja, debido a que el agente activo no puede ser recuperado para una posterior reutilización, además el producto final es un lodo con alta concentración de metales que dificulta su eliminación (Cañizares-Villanueva, 2000).

Aunque las resinas de intercambio iónico y los carbones activados han sido reconocidos durante mucho tiempo como adsorbentes comerciales efectivos para el tratamiento de aguas residuales industriales que contienen grandes cantidades de contaminantes, su alto costo y baja eficiencia han limitado su uso comercial en escenarios industriales reales (Park *et al.*, 2010).

En el caso de los métodos utilizados para la remoción de Cr(VI) de las aguas residuales industriales son la reducción química a Cr(III) con anhídrido sulfuroso, ácido sulfuroso, bisulfito de sodio, seguida de una precipitación bajo condiciones alcalinas (principalmente como hidróxido de cromo); sin embargo, estos métodos requieren grandes cantidades de productos químicos o de energía, además de ser costosos y generan grandes cantidades de lodos tóxicos y otros residuos que son difíciles de manipular y tratar (Netzahuatl-Muñoz *et al.*, 2008).

Por tan motivo se llevó al desarrollo de alternativas tecnológicas, las cuales, además de aprovechar y aplicar los procesos naturales que ocurren en un ecosistema para depurar un residuo contaminante, ofrecen la posibilidad de recuperar los recursos presentes en el mismo para su posterior uso, generándose además, un valor económico que contribuye a la sostenibilidad del sistema (Quiñones *et al.*, 2014).

6.9. Proceso de adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente". Por el contrario, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos penetran al interior de una fase sólida (Quiñones *et al.*, 2014).

El proceso de adsorción se presenta en 4 etapas cinéticas principales, Figura 3 (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 a cabo 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.

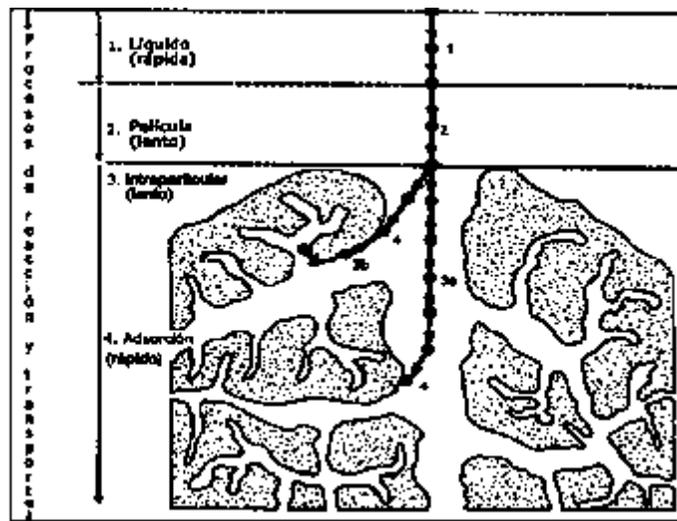


Figura 3. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Cortés-Martínez; 2007).

La cinética de la adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado (Pinzón-Vera; 2009).

6.9.1. Mecanismos de adsorción

De acuerdo al tipo de atracción que se dé entre el soluto y el adsorbente, se pueden tener tres tipos de adsorción (Tovar *et al.*, 2015, Vázquez-Guerrero; 2014):

Adsorción por intercambio iónico: La adsorción ocurre donde los iones del soluto se concentran en la superficie del material adsorbente, siempre uno con mayor carga que otro pues es un factor determinante en el proceso, como resultado de la

atracción electrostática entre ambos. Los iones del soluto se concentran en la superficie del adsorbente, con cargas eléctricas de signo contrario a los iones del soluto, porque el de mayor carga es el que será adsorbido, así mismo el tamaño particular también influye

Adsorción por fuerzas de Van der Waals. También llamada adsorción física o fisisorción, el adsorbato está unida por fuerzas físicas o de dispersión; es decir no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que se encuentra libre de trasladarse dentro de la interfase. Es utilizado mayormente en sustancias orgánicas en agua, en este proceso el adsorbato conserva la naturaleza química, pero el proceso se considera de naturaleza física. Predomina en temperaturas bajas.

Adsorción química. Llamado adsorción activa o quimisorción. Se lleva a cabo cuando hay interacción química entre adsorbato y adsorbente; donde ocurre una formación de enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, pues sufre transformaciones en su naturaleza química, dando lugar a una especie distinta. Suele utilizarse temperaturas altas.

7. Mecanismos de remoción de Cr (VI)

El Cr (VI) es removido de la solución acuosa por “adsorción aniónica” donde el ion cromato negativo se une a los grupos cargados positivamente presentes en la biomasa. La adsorción está asociada con el pH de la solución ya que influye en la especiación del cromo y la disociación de los grupos funcionales activos (-OH, -COOH, -NH₂) (Park et al., 2005).

El Cr (VI) podría eliminarse de la solución mediante biomaterial natural a través de mecanismos de reducción directos e indirectos Park et al., (2004, 2005, 2008):

Mecanismo de reducción directa: la reducción de Cr (VI) a Cr (III) ocurre en la fase acuosa por contacto con los grupos de donantes de electrones del biomaterial que tienen valores de potencial de reducción más bajos que los de Cr (VI). Los iones de Cr (III) permanecen en la solución acuosa o forman complejos con los grupos de unión al Cr presentes en el biomaterial.

Mecanismo de reducción indirecta consiste en 3 pasos: (a) unión de Cr (VI) aniónico a los grupos con carga positiva en la superficie del biomaterial como grupos amino y carboxilo, (b) reducción de Cr (VI) a Cr (III) por grupos adyacentes de donantes de electrones y (c) liberación de Cr (III) en fase acuosa debido a la repulsión entre Cr (III) con carga positiva y grupos cargados positivamente en la superficie del biomaterial, o complejación de Cr (III) con grupos adyacentes. Los grupos amino y carboxilo participan en la etapa (a) de reducción indirecta.

La influencia del pH es muy importante en ambos mecanismos ya que los protones participan en la reacción. Un pH bajo hace que la superficie del biomaterial se cargue positivamente a medida que los grupos amino y carboxilo se protonan, lo que mejora la tasa de eliminación aniónica de Cr (VI) de la fase acuosa.

7.1. Bioadsorción

La bioadsorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones que permite la captación activa o pasiva de iones de metales pesados provenientes de la industria, usando como sorbente diferentes materiales de origen biológico (vivo o muerto), debido a la propiedad que poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos. Surge como una alternativa en la remoción de iones de metales pesados en los efluentes industriales, al ser una tecnología que permite no solo removerlos, si no también, darle un tratamiento a los desechos agrícolas que antes no tenían ninguna utilidad, además de ser materiales de bajo costo y fácil adquisición (Tovar *et al.*, 2015).

Este proceso implica una fase sólida (sorbente o adsorbente) y una fase líquida (solvente) el cual contiene las especies disueltas (adsorbatos) que van a ser retenidas por el sólido. Para que pueda ocurrir este proceso debe existir afinidad del adsorbente por los adsorbatos, para que estos últimos sean transportados hacia el sólido donde serán retenidos por diferentes mecanismos. Esta operación continuara hasta que ocurre un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido (Quiñones *et al.*, 2014).

La bioadsorción tiene grandes ventajas en comparación con las técnicas convencionales (Ramachandra *et al.*, 2005):

- Están elaborados de materiales de bajo costo, los cuales pueden ser abundantes o considerarse como productos de desecho.
- Son materiales regenerativos, ya que pueden reutilizarse después de reciclar el metal.
- No llevan a cabo ninguna generación de lodos tóxicos.
- Se puede llevar a cabo la recuperación del metal, después de ser adsorbido de la solución.
- Representa un rendimiento competitivo respecto a otras técnicas.

7.2. Factores que afectan la bioadsorción

El proceso de adsorción puede verse afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables; las cuales pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos (Tovar *et al.*, 2015, Ramos; 2016):

Temperatura. Un aumento elevado de la temperatura puede causar un cambio en la textura del sorbente y un deterioro del material que desembocan en una pérdida de capacidad de sorción. La adsorción es un proceso exotérmico y se produce, por tanto, de manera espontánea si el biosorbente no se encuentra saturado. La cantidad de material acumulado depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la que el material se adsorbe a la superficie y a la cual puede ser liberado, y que normalmente dependen directamente de la temperatura.

pH. Es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido a que los iones hidrógeno se constituyen en un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la

adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4.

Tamaño de partícula. La adsorción tiene lugar principalmente, en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (solute) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa; así como también, que una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa.

La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal en el interés de las zonas de sorción.

Sitios de unión: en la estructura del 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).

7.3. Modelos matemáticos que describen la cinética de sorción

Modelo de Pseudo-primer orden o Lagergren

Este modelo se basa principalmente en la capacidad de adsorción del sólido (adsorbente), donde a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente. La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como:

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

Donde:

q_t (mg/g) = concentración de soluto removido en tiempo t por cantidad de adsorbente.

q_e (mg/g) = concentración de soluto removido en el equilibrio por cantidad de adsorbente.

K_L (min⁻¹) = constante de velocidad en el equilibrio de pseudo primer orden.

t (min) = tiempo

Modelo de Elovich

El modelo de Elovich es utilizada comúnmente para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos. Aunque algunos investigadores lo han empleado en sistemas de sorción de sólido-líquido, especialmente en la sorción de metales pesados, (López-Leal et al., 2012). Se representa con la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \dots \dots \dots \text{Ec. 2}$$

Donde:

q_t (mg/g) = Es la cantidad de metal adsorbido al tiempo t .

a (mg/g min) = Es la velocidad de biosorción inicial.

b (g/mg). = Constante de desorción.

t (min). = tiempo.

Modelo de Pseudo-segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999, para describir el comportamiento de reacciones químicas de sorción entre el suelo y metales. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa.

La ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como:

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

Donde:

q_t (mg/g)= concentración del metal adsorbido.

t (min). = tiempo.

q_e (mg/g).= concentración capacidad de biosorción en equilibrio.

K (g/mg min = constante de la ecuación.

7.4. Equilibrio de adsorción

Es muy importante conocer el equilibrio de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente, ya que permite llevar a cabo el diseño de las condiciones de operación (presión y temperatura), además de establecer algunas particularidades del adsorbente.

La forma más usual de representar el equilibrio de sorción es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (q_e) como función de la concentración de soluto remanente en la solución al tiempo de equilibrio (C_e) a una temperatura fija. Esto se conoce como isoterma de adsorción. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido se incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no en proporción directa (Cortés-Martínez, 2007).

Brunauer *et al.*, (1938) clasifican las isotermas de adsorción, en seis tipos. En la actualidad es la clasificación es recomendada por la IUPAC.

Tipo I: Denominada isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa Es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Las isotermas de este tipo corresponden a sólidos microporosos. El límite de adsorción está determinado, en mayor extensión, por el volumen accesible frente al tamaño de poro.

Tipo II: Representa una adsorción física en monocapa y multicapa sin restricciones. Es la forma normal de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macroporoso. El punto B, indica el valor de presión relativa para el cual el

recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa.

Tipo III: Es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.

Tipo IV: Presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

Tipo V: Se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.

Tipo VI: Representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida.

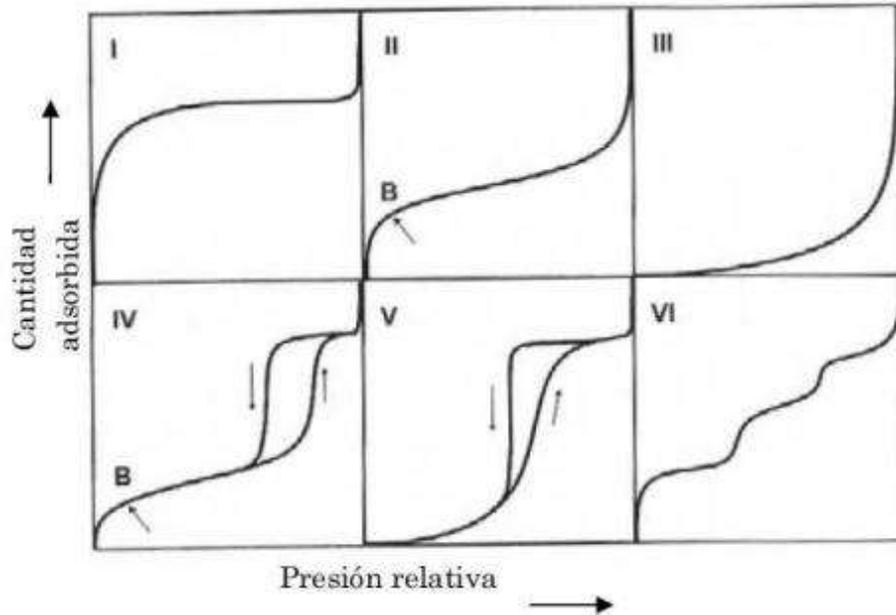


Figura 4. Tipos de isothermas de adsorción (Brunauer et al., 1938).

7.5. Modelos de equilibrio de biosorción

Modelo de Langmuir

El modelo de Adsorción de Langmuir supone que: (a) la superficie es homogénea, (b) tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura), (c) el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento y (d) todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas (Rivas *et al.*, 2014). Se describe mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \dots \dots \dots Ec.4$$

Donde:

q_e (mg/G)= concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente.

C_e (mg/L)= concentración del soluto en equilibrio.

Q_0 (mg/g)= concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente requerido para la capacidad de monocapa en la superficie.

b (L/mg)=es la constante de Langmuir, la cual se refiere a la energía de adsorción.

Modelo de Freundlich

Es el modelo más ampliamente utilizado como modelo de isoterma no lineal. Relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. Es un modelo riguroso para los casos de sorción en superficies heterogéneas. Este modelo está dado por la ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots \dots \dots Ec.5$$

Donde:

q_e (mg/g)= concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente.

K_F (mg/g)*(L/mg)^{1/n} = constante de Freundlich.

n = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

C_e (mg/L)= es la concentración del soluto en equilibrio.

K_F y $1/n$, son coeficientes obtenidos empíricamente y son constantes características del adsorbente y del adsorbato.

Modelo de Langmuir-Freundlich

El modelo matemático de Langmuir-Freundlich o isoterma de Sips, combina las expresiones de Langmuir y Freundlich; es utilizado principalmente para describir superficies heterogéneas. A bajas concentraciones del adsorbato, la ecuación se reduce a la expresión de la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones, la ecuación alcanza la expresión de Langmuir (Cardozo et al., 2011).

Se representa por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}} \dots \dots \dots \text{Ec.6}$$

8. METODOLOGÍA

8.1. OBTENCIÓN DEL BIOSORBENTE

Se realizó la recolección del biosorbente, directamente de la materia prima, que en este caso fue el cartón corrugado obtenido de las cajas de cartón. Las cajas fueron desmontadas para llevarse a cabo un lavado con agua destilada para remover impurezas. Se obtuvieron varias partes de cartón y se pusieron a remojar durante 24 horas en un recipiente con agua destilada. Finalmente se cortaron manualmente en trozos pequeños para posterior uso.

8.2. Tratamiento químico

- 1) Para lixiviar tinta y hemicelulosa: se trató la muestra con NaOH al 2% en peso a 90 °C durante 2 horas.
 - 2) Para eliminar residuos de lignina: se trató la muestra con una solución de 25 g de clorito de sodio con 200mL de ácido acético en 1L de agua; a 75 °C por 1 hora.
 - 3) Para eliminar tinta residual y hemicelulosa: se trató la muestra con KOH al 2% en peso a 90 °C durante 2 horas.
 - 4) Para obtener una muestra pura: se sometió la muestra a un tratamiento adicional con 25 g de clorito de sodio con 200mL de ácido acético en 1L de agua; a 75 °C por 1 hora.
- Y por último, se trató con KOH al 5% en peso a 90 °C por 2 horas.

Durante todo el proceso, la muestra se lavó con agua desionizada hasta pH neutro. Manteniendo en estado hinchado de agua en todo momento.

8.3. PREPARACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA (NFC)

- 1) La muestra se secó en una estufa durante toda la noche a 35°C, para eliminar toda la humedad. Posteriormente se sometió a varias moliendas por medio de una licuadora, para obtener un material con tamaño de partículas más pequeñas, cercano a un material pulverizado.
- 2). Una vez más, la muestra obtenida se secó durante 24 horas a 25°C.
- 3). Finalmente, se llevó a cabo la fibrilación de las NFC, a través de una molienda con nitrógeno líquido.

8.4. CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE

8.4.1. Espectroscopía Infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En la espectroscopia de infrarrojo, la molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Este análisis mediante FTIR permite llevar a cabo una caracterización de la estructura química mediante la identificación de los grupos funcionales presentes en cada muestra analizada. Para el caso del estudio de muestras solidas solo se tiene en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto (Skoog y West, 1987).

Por tal motivo se llevó a cabo el análisis de las nanofibras de celulosa, antes y después del contacto con Cr (VI), para determinar una posible interacción entre los grupos presentes en las nanofibras con el adsorbato a remover.

8.4.2. Microscopía Electrónica de barrido (MEB)

El análisis se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión termoiónica (JSM-IT300) el cual utiliza un haz de electrones cuyas interacciones (electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X) producen una imagen de alta resolución que permitió analizar la topografía y morfología superficial del material. Así como los elementos presentes en la estructura de la NFC.

Las muestras fueron preparadas para lograr tener una superficie conductora; para lo cual se colocaron las NFC en una cinta de carbono y posteriormente se recubrieron con oro mediante un evaporador Dentum Vacuum Desk V HP.

Además; las muestras, fueron sometidas a un microanálisis elemental, el cual consiste es una técnica que proporciona el contenido de los principales elementos constitutivos de muestras orgánicas e inorgánicas, solidas o liquidas.

8.4.3. Potencial zeta

Con la finalidad de determinar el punto isoeléctrico (punto de carga cero) de las NFC en una solución acuosa, ya que indica los cambios potenciales en la superficie y en las fuerzas de repulsión entre las partículas; se midió el potencial zeta mediante un zetametro NanoBrook 90 plus, para lo cual se prepararon soluciones a diferentes pH (entre 2 y 9 unidades) ajustando con la adición de HCl 0.1M y NaOH 0.1M.

El equipo funciona a través de una celda electroforética de cuarzo, la cual es conectada mediante dos electrodos unidos a una fuente de poder, produciendo un campo eléctrico que cruza la celda. De esta manera, los coloides o partículas migran en el campo; por lo que su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta.

8.4.4. Cinética de adsorción

Se llevaron a cabo por experimentos tipo lote pesando por triplicado 100 mg de biosorbente en una solución de 10 mg/L de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), a diferentes tiempos de contacto de cinco minutos hasta ocho horas. Se sometieron a una velocidad de agitación de 100 rpm en un termoagitador y una temperatura de 25 °C hasta alcanzar el equilibrio. Se analizaron los sobrenadantes por el método espectrofotométrico de UV-visible para Cr (VI) y por absorción atómica para cromo total; la concentración de Cr (III) se determinó por la diferencia de ambas concentraciones anteriores (Ortíz-Gutiérrez, 2014).

8.4.5. Análisis de cromo

La determinación de Cr (VI) se efectuó siguiendo lo establecido en la NMX-AA-044-SCFI-2014, a través de un espectrofotómetro de UV-visible, ajustándose el pH de las muestras y estándares de calibración entre 1.6 ± 0.1 . La técnica se describe en el Anexo A.

La determinación de cromo total se realizó conforme a lo estipulado en la NMX-AA-051-SCFI-2016 con un espectrofotómetro de Absorción Atómica.

8.4.6. Dosis óptima de adsorbente

Para llevar a cabo la determinación de la dosis óptima de biosorbente a la cual se tiene una mayor remoción del metal se llevaron a cabo experimentos de contacto.

Estos, mediante experimentos tipo lote con una solución de dicromato de potasio 10 mg/L a distintas dosis de biosorbente (desde 0.1gr hasta 1 gr), en condiciones de temperatura y agitación hasta alcanzar el equilibrio. Una vez alcanzado el tiempo de equilibrio, la muestra se filtró y los sobrenadantes se analizaron para

determinar Cr (VI), cromo total y Cr (III) según lo establecido en el análisis de cromo.

8.4.7. Influencia de temperatura y pH

Con el propósito de establecer el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción del metal, se llevaron a cabo experimentos tipo lote con una solución de dicromato de potasio 10 mg/L a distintos valores de pH (2 a 8) en las mismas condiciones de temperatura (25 °C) y agitación de 100 rpm hasta alcanzar el equilibrio (Vázquez-Guerrero; 2014).

Los sobrenadantes se analizaron para determinar la concentración de Cr (VI), cromo total y Cr (III) según lo establecido en el análisis de cromo.

8.4.8. Isotermas de adsorción

Para conocer la influencia que tiene la concentración en el proceso de adsorción, así como en los parámetros de equilibrio del proceso, se llevaron a cabo experimentos de contacto tipo lote entre el adsorbente y la solución de dicromato de potasio en un intervalo de concentraciones de (10 a 400 mg/L), a diferentes temperaturas (25 °C, 35°C y 45°C) utilizando la dosis óptima de biosorbente y el pH óptimo resultante.

Los sobrenadantes se analizaron para determinar la concentración de Cr (VI), cromo total y Cr (III) según lo establecido en el análisis de cromo.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1. OBTENCIÓN DEL BIOSORBENTE

Para la elaboración de las nanofibras de celulosa (NFC) se utilizó como materia prima el cartón corrugado. El cual se utiliza principalmente para la fabricación de envases o embalajes, para llevar a cabo el transporte y almacenaje de los diversos productos de las industrias.

El cartón corrugado se obtuvo de cajas que almacenaban distintos productos alimenticios, las cuales formaban parte de los residuos obtenidos de tiendas de abarrotes.

En este caso se decidió darles un uso adicional, el cual es recuperar la celulosa que se encuentra presente en el cartón corrugado para poder obtener nanofibras de celulosa y utilizarlo como un adsorbente.

9.1.1. Tratamiento químico

Debido a que el cartón corrugado presenta una mezcla de compuestos químicos que van desde pegamentos y tintas, se tuvo que someter a una serie de tratamientos químicos para poder eliminarlos y de esa manera lograr obtener un más material puro. De la misma manera; el tratamiento químico permite llevar a cabo la modificación superficial de las fibras naturales.

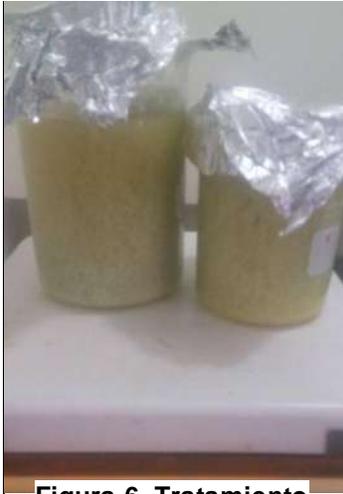


Figura 6. Tratamiento con NaOH



Figura 5. Cartón después del proceso de secado

9.1.2. Preparación de las nanofibras de celulosa (NFC)

Antes de llevar a cabo el contacto con el nitrógeno; una vez terminado el tratamiento químico el cartón, se sometió varias veces a una molienda mecánica para obtener partículas más pequeñas, y de esa manera fuera más fácil llevar a cabo la fibrilación de las NFC. Con la molienda en la licuadora se obtuvo un material en partículas más pequeñas cercano a una consistencia pulverizada. Ya que al momento de llevar a cabo la molienda con el nitrógeno se aseguró que todo el material estuvo en contacto con el nitrógeno, y por consiguiente se obtenga una fibrilación de las NFC efectiva.

Como se mencionó anteriormente la fibrilación se llevó a cabo a través de una molienda con nitrógeno líquido. El cual es uno de los procesos mecánicos que permiten llevar a cabo la extracción de las nanofibras de celulosa (NFC). El proceso consiste mediante un mortero llevar a cabo el contacto del material con el nitrógeno líquido, y aplicar fuerza para que se produzca un cizallamiento mecánico entre las fibras de la celulosa contenidas en el cartón. Este proceso va producir diámetros más finos de las NFC.



Figura 8. NFC después de la fibrilación.



Figura 7. Cartón antes y después del proceso de molienda mecánica.



Figura 9. Fibrilación mediante molienda con nitrógeno líquido.

9.2. CARACTERIZACIÓN

9.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo (F-TIR)

Los espectros IR fueron estudiados en la región del infrarrojo ($3400-500\text{ cm}^{-1}$) para las NFC, antes y después del proceso de la adsorción de Cr (VI).

En el análisis espectral de las NFC muestran que se encuentran dominadas por grupos funcionales presentes en compuestos oxigenados, así como una composición característica de grupos funcionales en materiales que son de origen orgánico; al tener presencia de celulosa, hemicelulosa, lignina. Los grupos asociados a esos compuestos son: carboxílico (hemicelulosa, pectina y lignina); carbonilo (lignina y pectina); hidroxilo (celulosa, lignina y hemicelulosa).

En La figura (10) se presentan los espectros infrarrojos de las NFC antes del proceso de adsorción. Se pueden observar unas bandas intensas en la región de los 3300 cm^{-1} que corresponden a los alargamientos del grupo $-\text{OH}$. Con lo que de acuerdo a Panda et al. (2007) se comprueba la presencia de este grupo en la superficie lignocelulósica, ya que este grupo lo reportan en bandas de longitud de los $3200-3600\text{ cm}^{-1}$. La absorción del hidrógeno del $-\text{OH}$ asociado aparece en el rango de 3450 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} como una banda ancha e intensa. Las aminas no asociadas presentan bandas en la región de 3500 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} , mientras que las aminas asociadas dan bandas en la región de 3500 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} .

Los picos de adsorción a una longitud de 2900 cm^{-1} corresponde a la vibración por estiramiento de (C-H) del grupo metoxilo ($\text{O}-\text{CH}_3$) y de grupos metileno

alifáticos (CH₂). Se observa también un pico a los 1647 cm⁻¹ que corresponde a vibraciones entre (C=O) de grupos carbonilo de aldehídos alifáticos, y la presencia de ácidos carboxílicos (-COOH) y alquenos que forman parte de la celulosa.

Las bandas presentes a los 1422 cm⁻¹ corresponden a los alcanos, alcoholes y fenoles (-OH, CH₃, C-H) como parte de la lignina; así como a una deformación del C-H. A los 1054 cm⁻¹ corresponde a enlaces tipo éter (C-O-C) así como a la vibración por estiramiento de C-O en polisacáridos.

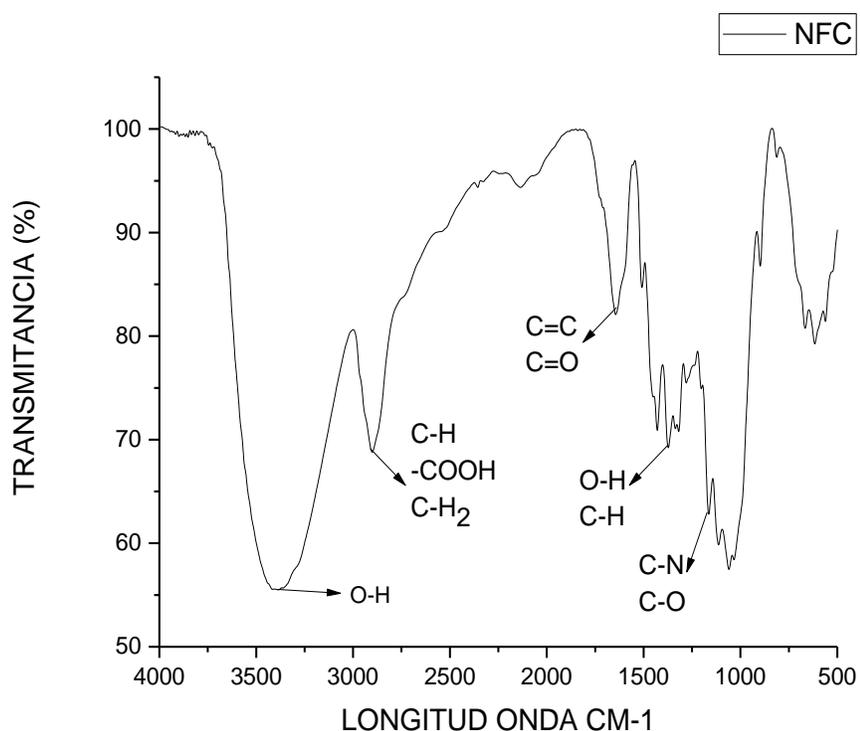


Figura 10. Espectrograma de infrarrojo de las NFC antes del proceso de adsorción.

Los resultados de FTIR para NFC antes y después del contacto con Cr (VI) se muestran en la figura (11). Donde se observa una reducción en la intensidad de adsorción de ciertos grupos funcionales: grupo hidroxilo, carboxílico, carbonilo. Por lo cual se establece, que estos grupos funcionales están involucrados con la remoción del Cr (VI). Acosta y colaboradores (2016) mencionan el grupo hidroxilo y carboxilo como responsables de la adsorción del Cr (VI), al ser los sitios activos

donde ocurre la adsorción. Mientras que Miretzky y Fernández-Cirelli (2010) mencionaron a los grupos hidroxilo, carbonilo y metoxilo como responsables de la remoción de Cr (VI).

El mecanismo de biosorción de compuestos lignocelulósicos son el intercambio de iones y la formación de iones complejos entre especies en la solución, sin embargo los grupos funcionales de biosorbente también podrían desempeñar un papel importante (Vázquez-Guerrero; 2014).

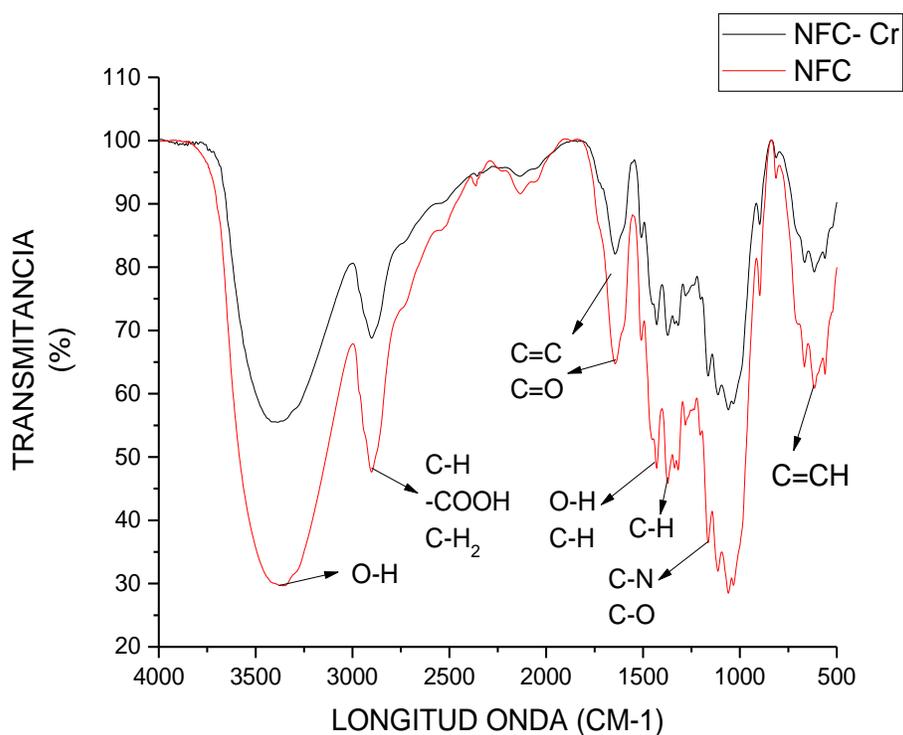


Figura 11. Espectrograma de infrarrojo de las NFC después del proceso de adsorción.

En la tabla (1) se muestran los grupos funcionales que se encuentran presentes en las NFC de acuerdo a la longitud de onda.

Tabla. 1 Grupos funcionales presentes en las NFC.

Número de onda cm-1	Rango de onda	Enlace	Grupo Funcional	Presencia en compuestos de NFC

3408.58	3748-2947	-OH	Hidroxilo	Celulosa lignina
2904.26	2920-2850	CH ₂ -COOH, CH ₃	Metileno alifático y carboxilo	Celulosa
1647.33	1730-1640	C=O	Carbonilo de aldehídos alifáticos, ácidos carboxílicos	Hemicelulosa Lignina
1422.43	1420-1430	-OH, C-H, CH ₃ , CH ₂	Alcanos, alcoholes y fenoles	Lignina Celulosa
1054.41	1075-1025	C-O, C-OH, C-O-C,	Alcoholes, ésteres y ácidos carboxílicos	Lignina

9.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El análisis realizado mediante microscopía electrónica de barrido permite determinar los aspectos morfológicos de las zonas microscópicas presentes en la superficie de las NFC, así como el mecanismo de adsorción de dicho material.

Con el propósito de conocer la morfología de las NFC se analizaron unas muestras antes y después del proceso de adsorción de Cr (VI).

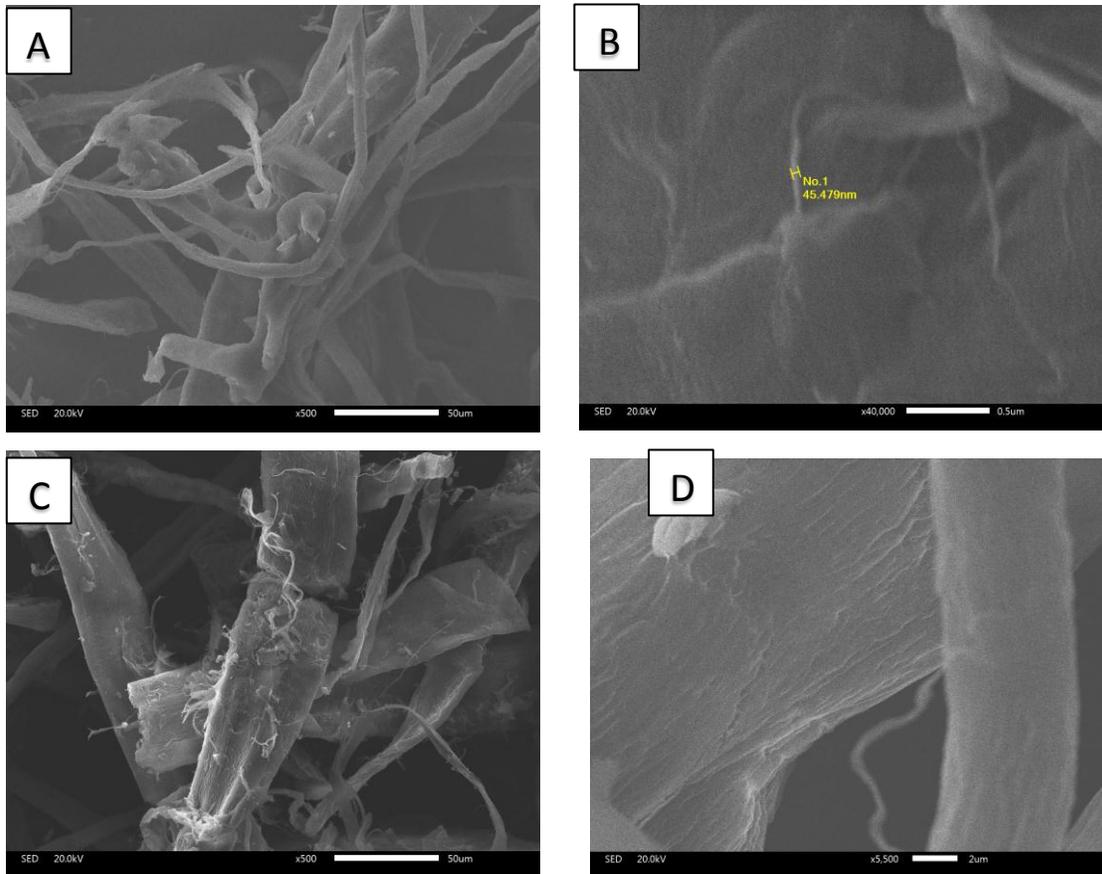


Figura 12. Micrografía de una muestra de NFC antes del contacto con Cr (VI).

En la fig. 12 (A y B) se presentan imágenes de las nanofibras de celulosa (NFC), las cuales presentan forma de hebras, todas ellas similares en sus formas; así mismo se observa el acomodo de las NFC, mostrándose fibras bien definidas con un diámetro de 0.4 a 100 μ m. En la figura (12B) se muestra la presencia de pequeños filamentos de tamaño nanométrico adheridos a las fibras de mayor tamaño.

Por otra parte; se puede ver que la pared de las fibras presenta una superficie mayormente lisa (12C).

En la fig. (12D), se presenta un acercamiento de una NFC, la cual presenta un diámetro de 45 nm adherida a una fibra de mayor tamaño.

Con la finalidad de conocer una composición más clara de las NFC, se llevó a cabo un microanálisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS), realizándose un mapeo elemental de una zona en la muestra de NFC. El cual se presenta a continuación.

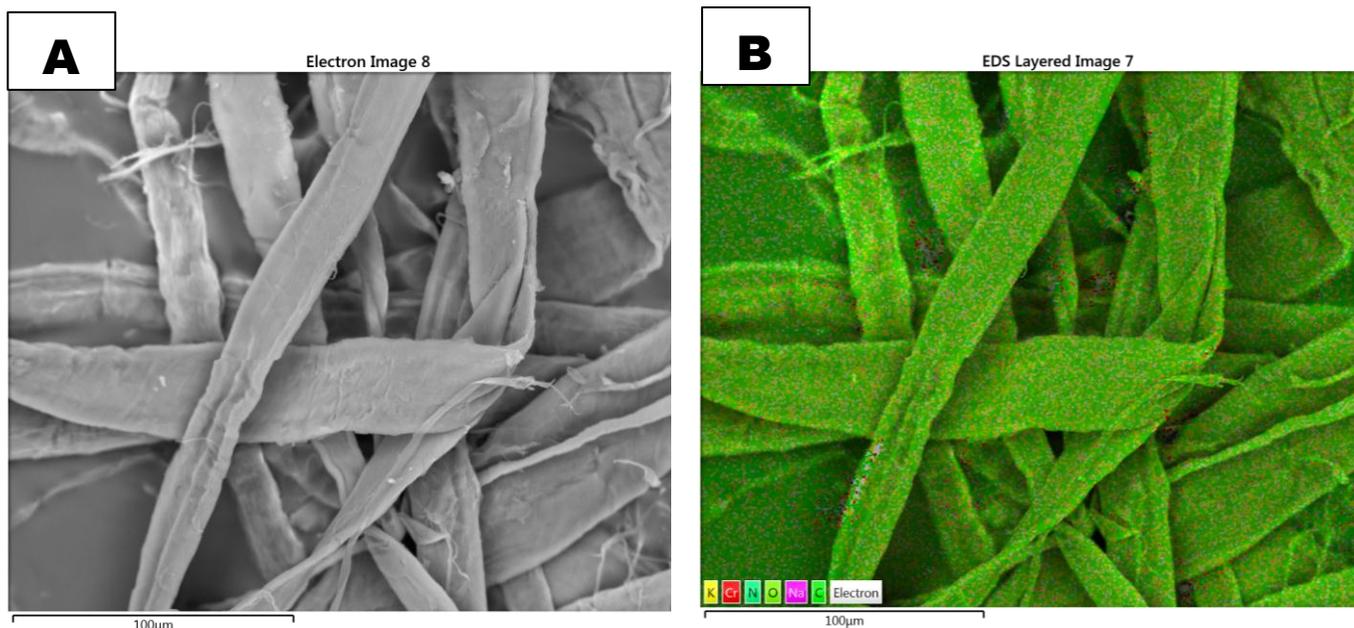


Figura 13. Microanálisis elemental (EDS) de las NFC.

En la figura 13 (A) se presenta la imagen de la zona en las NFC de la cual se llevó a cabo el análisis (EDS). Mientras que en la figura 13 (B), se muestra el mapeo elemental realizado sobre dicha zona. En la que puede apreciarse la presencia de carbono, oxígeno, nitrógeno, sodio, potasio y cromo.

Las nanofibras de celulosa muestran una composición predominante de carbono, el cual es el elemento de mayor abundancia en dicha muestra; seguido por el oxígeno y nitrógeno, siendo estos tres elementos parte de la composición original de las NFC.

Mientras que en una menor medida, se encuentra el sodio y potasio provenientes de residuos del tratamiento químico que se llevó a cabo mediante el uso de soluciones alcalinas de NaOH y KOH. Y finalmente, la presencia de cromo que demuestra que fue llevado a cabo el proceso de adsorción por medio de las NFC.

En la figura (14) se presenta de manera esquemática los principales elementos de la zona analizada. En la cual cada elemento presente en la muestra es representado a través de un color.

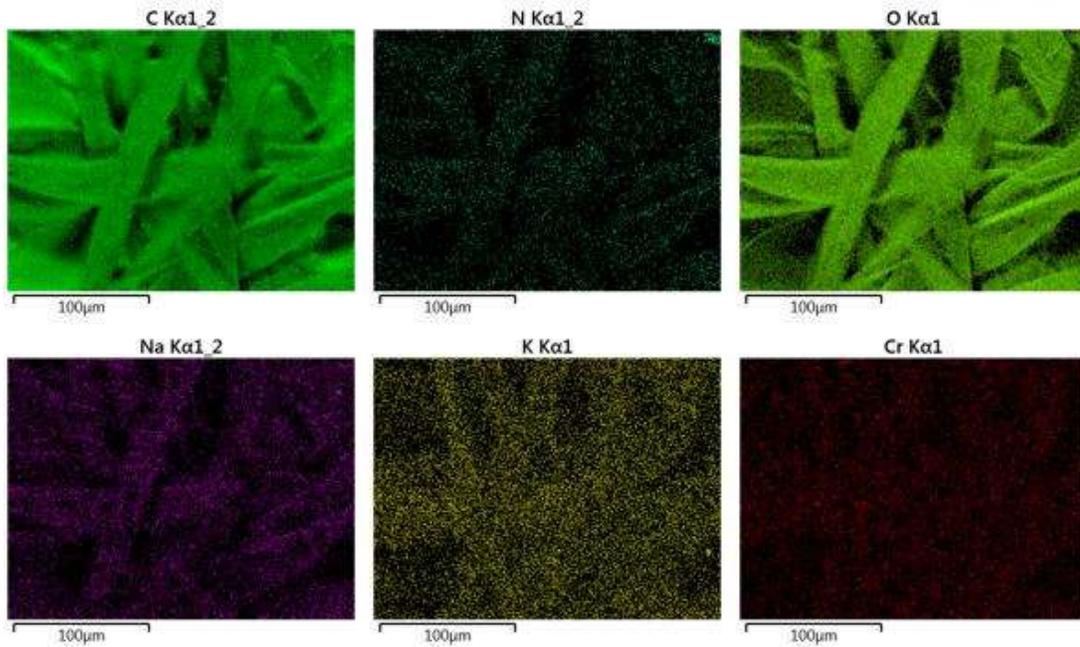


Figura 14. Distribución de elementos en el análisis (EDS) en las NFC.

Los porcentajes de cada uno de los elementos se representan mediante un gráfico, el cual se presenta en la figura (15). El microanálisis demuestra que las NFC contienen 69.7 % en peso de carbono (C), 28.09 % de oxígeno (O), 1.97% de nitrógeno (N), 0.01% de sodio (Na), 0.09% de potasio (K) y 0.14% de cromo (Cr).

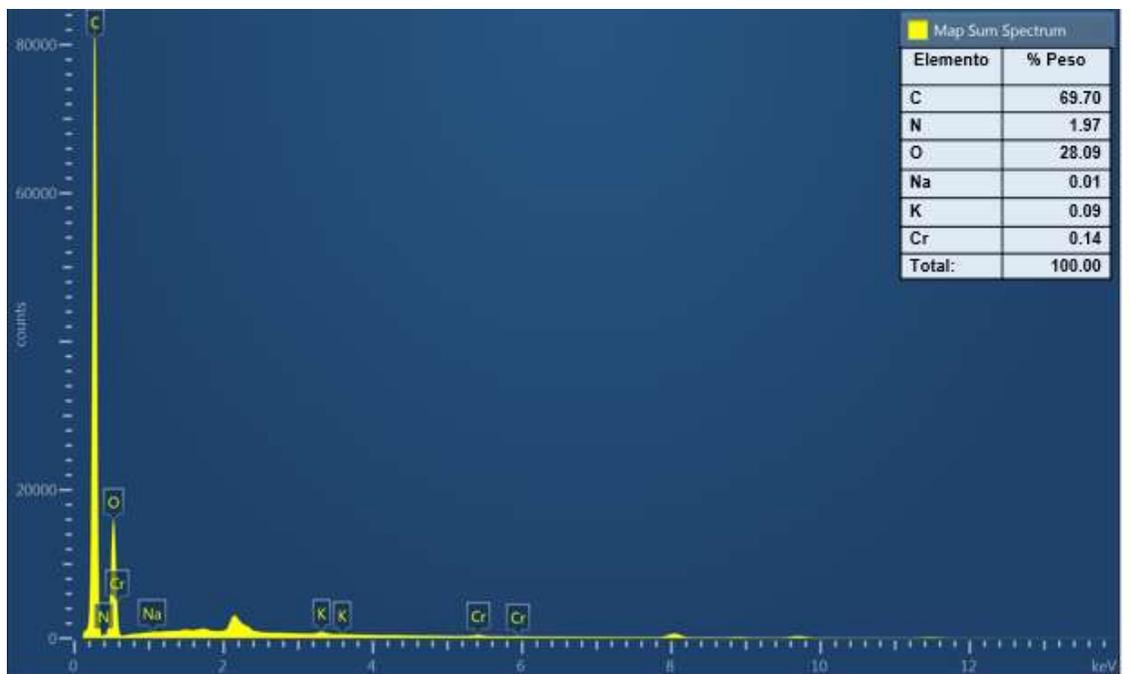


Figura 15. Gráfica de la composición del mapeo elemental para las NFC.

9.2.3. Potencial zeta

Se llevó a cabo la medición del potencial zeta de las NFC, en función de la variación del pH, con el fin de conocer el valor de pH en el cual el número de cargas positivas se iguala al número de cargas negativas que aportan los grupos ionizables de las muestras. El potencial zeta se determinó a partir de las medidas de movilidad electroforética (micrones/segundo) por (voltios/centímetro) en función del pH.



Figura 16. Potencial zeta de las NFC.

En la figura (16) se muestran los resultados del potencial zeta de las NFC, donde se observa que a valores de pH bajos las nanofibras de celulosa presentan cargas positivas, las cuales se mantienen hasta un valor de pH de 7.1.

Mientras que a valores mayores de pH (8 a 9) las cargas presentes en la NFC son negativas. A un valor de pH 8, la carga es cercana a cero (-0.017 mV) por lo que para poder llegar a una carga cero, se buscó un pH al cual se encontrara dentro del rango de 7 y 8. Llevando algunas variaciones dentro de ese rango de pH, se logró encontrar el punto isoeléctrico de las NFC, a un pH de 7.75. Lo cual determina que a ese pH no hay cargas iguales que originen que se repelen entre sí.

9.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE CROMO.

Los modelos cinéticos permiten dar una explicación al fenómeno de adsorción dentro de un proceso específico, estableciendo la velocidad de adsorción con la cual los contaminantes (iones metálicos) son retirados del medio acuoso y por consiguiente establecer el tiempo en el que se alcanza el equilibrio. En general, la eliminación de iones metálicos por biosorción depende de mecanismos químicos que implican interacciones de los iones metálicos con grupos funcionales específicos asociados con la superficie 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. (Tovar *et al.*, 2015, Hidalgo *et al.*, 2011).

A continuación se muestran los resultados de las cinéticas de remoción de Cr (VI), Cr total y Cr (III) para las NFC. Para las cinéticas, se graficó el porcentaje de remoción de Cr (VI), Cr total y Cr (III) contra el tiempo al que se fue alcanzado el tiempo de equilibrio.

En la figura (17) se presenta la cinética de adsorción de las nanofibras de celulosa. Se observa que en los primeros tiempos de contacto se describe un comportamiento caracterizado por una sorción rápida, ya que el porcentaje de remoción del Cr total y Cr hexavalente va en aumento conforme incrementa el tiempo. La sorción ocurre en un tiempo muy corto; pues a partir de los 30 minutos se aprecia que se logra alcanzar el tiempo de equilibrio. Tanto el Cr total como el Cr (VI) presentan un comportamiento similar; ya que el mayor porcentaje de remoción se llevó a cabo en un tiempo muy corto, seguida de una desorción después de alcanzado el tiempo de equilibrio.

Al tiempo de equilibrio se logró remover un 59.5 % de Cr total y un 46.4 % de Cr (VI) presente en la solución.

Es importante señalar que en a lo largo del experimento no se encontró presencia de Cr (III), por lo que se puede asumir que el cromo presente en la solución se encontraba en forma hexavalente. Por lo que de acuerdo a lo descrito por Moon

Park *et al.* (2004) el mecanismo mediante el cual se logró remover el cromo presente en la solución, fue una adsorción aniónica.

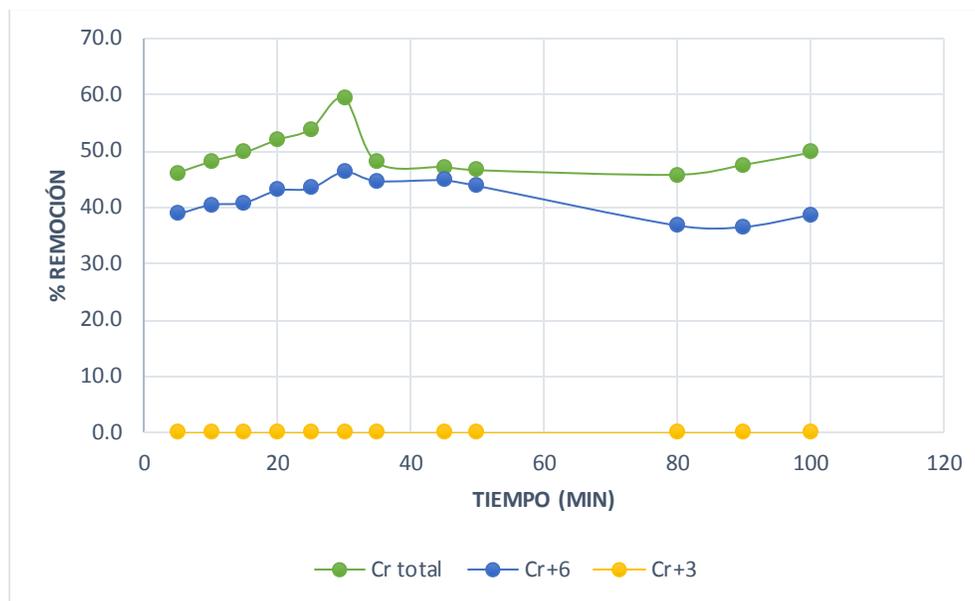


Figura 17. Cinética de adsorción de cromo.

9.4. Modelos cinéticos que describen el proceso de adsorción.

A fin de poder entender el proceso de adsorción, existen varios modelos cinéticos que se utilizan para estudiar el tipo de adsorción y el mecanismo al cual se encuentra asociado dicho proceso.

La razón principal cuando se busca un mecanismo de cinética de sorción es seleccionar un modelo matemático que no solamente ajuste los datos con exactitud, sino que también sea consistente y razonable con un mecanismo propuesto (Cortés-Martínez, 2007).

A partir de los datos presentados en la cinética de adsorción, se llevó a cabo el análisis matemático con el fin de encontrar un modelo cinético que mejor describa el proceso de adsorción. Para lo cual, se utilizaron los modelos de Lagergren (pseudo-primer orden), Pseudo-segundo orden y Elovich, esto mediante un análisis de regresión no lineal con el uso del programa Statística 7.0.

En la figura (18) se presenta el modelo cinético para la remoción del Cr total, donde los datos presentan un mejor ajuste al modelo de Elovich con un coeficiente de correlación de 0.949, dicho modelo establece que el mecanismo de adsorción se lleva a cabo mediante un proceso químico (quimiadsorción) y supone que los sitios de adsorción son heterogéneos, por lo que se exhiben diferentes energías de activación. Siendo α ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)= 0.000501 la velocidad inicial de adsorción de Cr total. Mientras que el modelo que menos se ajustó a los datos fue el de Lagergren.

Otros trabajos como el de Pinzón B. y Vera V. (2009). Donde utilizaron cáscara de naranja para la adsorción de cromo. Tejada-Tovar *et al.*, (2017), que llevaron a cabo la remoción de cromo mediante residuos de cacao. Ambos obtuvieron un mejor ajuste del modelo cinético de Elovich.

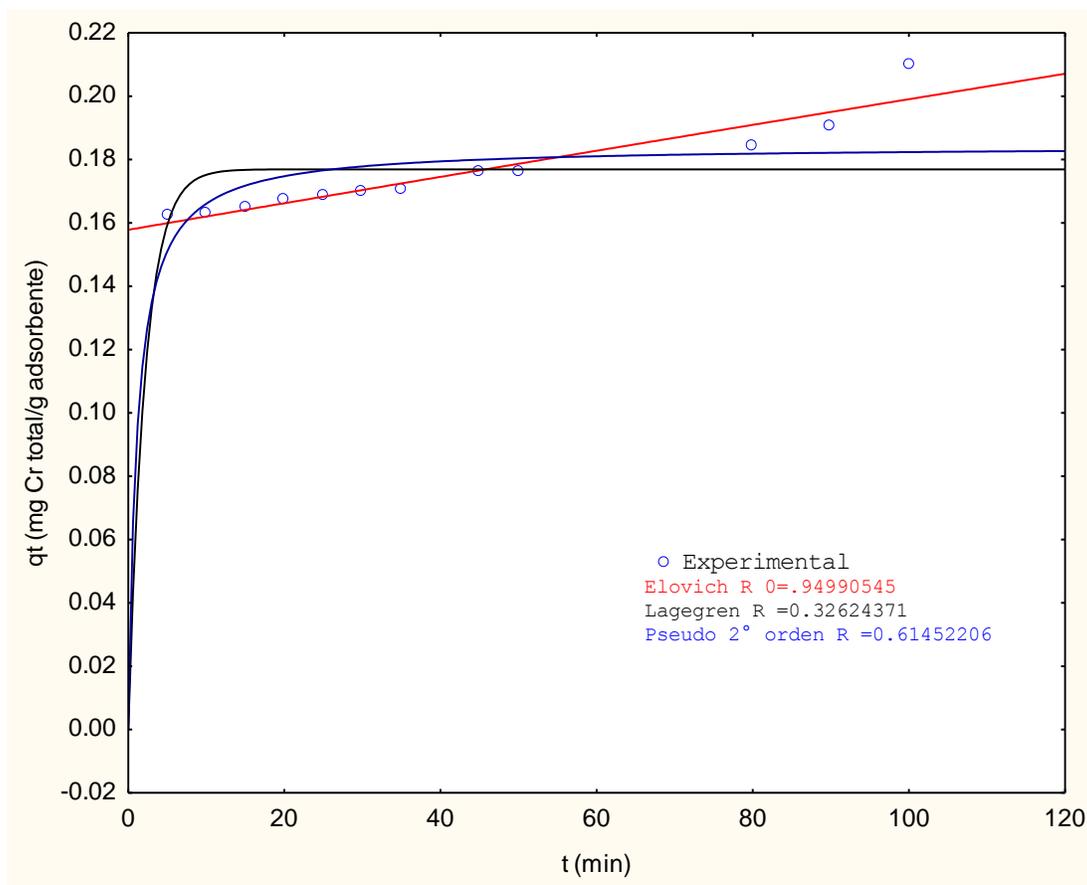


Figura 18. Modelo cinético de remoción del Cr total con NFC.

Para el caso de la remoción del Cr (VI), los datos también presentaron un mejor ajuste hacia el modelo de Elovich con un coeficiente de correlación de 0.923 y de la misma manera el modelo que no se ajustó a los datos fue el de Lagergren. Figura (19).

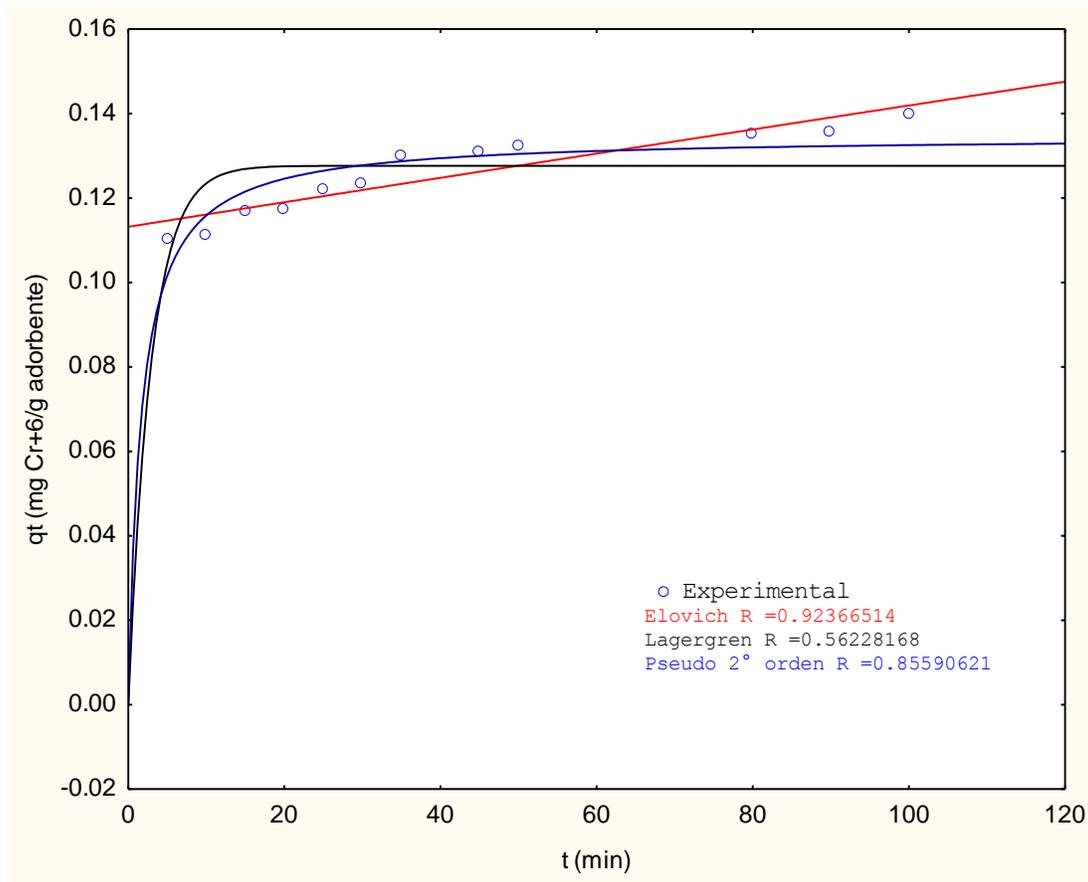


Figura 19. Modelo cinético de remoción del Cr (VI) con NFC.

En la tabla (2) se presentan los parámetros obtenidos del ajuste a los modelos cinéticos del proceso de adsorción.

Modelo	Cr total			Cr (VI)		
	Elovich	Pseudo 2° orden	Lagergren	Elovich	Pseudo 2° orden	Lagergren
Parámetros	$\alpha = 0.000501(\text{min}^{-1})$ $\beta = 1.089792 \text{mg/g}$	$K = 4.925765 \text{g/mg} \cdot \text{min}$ $q_e = 0.184357 \text{mg/g}$	$q_e = 0.176908 \text{mg/g}$ $K_L = 0.463423 \text{g/mg} \cdot \text{min}$	$\alpha = 0.000329(\text{min}^{-1})$ $\beta = 1.061942 \text{mg/g}$	$K = 4.572473 \text{g/mg} \cdot \text{min}$ $q_e = 0.134677 \text{mg/g}$	$q_e = 0.127640 \text{mg/g}$ $K_L = 0.342246 \text{g/mg} \cdot \text{min}$
R	0.9499	0.6145	0.3262	0.9236	0.8559	0.5622

Tabla 2. Parámetros obtenidos del ajuste de los modelos cinéticos de adsorción del cromo por NFC.

9.5. EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE

La concentración del adsorbente en un sistema influye directamente en la captación o la adsorción específica del adsorbente (Das et al., 2008).

El efecto de la dosis de adsorbente mediante el uso de NFC en la remoción del cromo, se llevó a cabo a través de experimentos de contacto utilizando diferentes dosis de 0.01 a 0.1 gramos de NFC, utilizando 10 mL de solución de ($K_2Cr_2O_7$) a una concentración de 10 mg/L al tiempo de equilibrio de 30 minutos que se logró obtener. De esa manera se obtuvo un aumento en el porcentaje de remoción conforme aumentaba la dosis de las NFC, hasta llegar a una 0.1 gr/mL como la dosis óptima como se presenta en la figura (20). A esa dosis se logró remover un 72.5 % de Cr total, 63.6 % de Cr (VI) y 35.7 % de Cr (III). Las curvas de remoción del Cr total y Cr (VI) presentaron un comportamiento similar, donde se observa un incremento en la remoción conforme aumentaba la cantidad de adsorbente, en el caso del Cr (III) su comportamiento fue muy distinto, ya que se produjo al inicio del experimento un incremento en la remoción seguido por un pequeño descenso, hasta llegar al máximo porcentaje de remoción que se obtuvo a una dosis de 0.08 gr/mL.

Como se puede observar, se mostró la presencia de Cr (III) en la solución desde el inicio del experimento, por lo que se llevó a cabo una reducción del Cr (VI) presente en la solución. Lo cual, de acuerdo a Miretzky y Cirelli (2010), se asume que es por el mecanismo de reducción directa debido a la presencia de grupos donadores de electrones presentes en el adsorbente. Así mismo, establecen que la velocidad de eliminación del Cr (VI) aumenta conforme aumenta la concentración de Cr (VI) y la dosis del adsorbente. Por lo que se explica que a una mayor dosis de NFC se obtuvo un porcentaje mayor de remoción de Cr (VI).

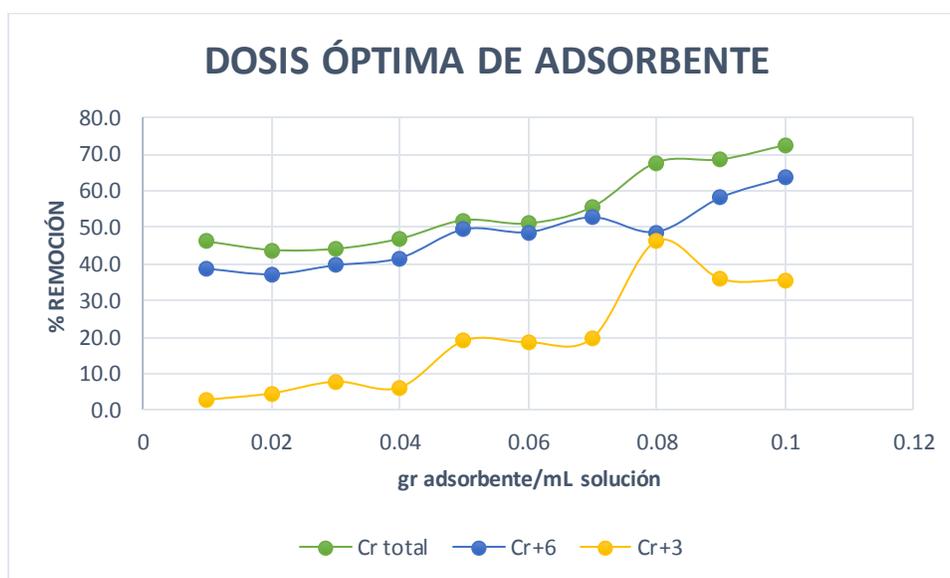


Figura 20. Efecto de la dosis del adsorbente en la remoción de cromo.

9.6. EFECTO DEL pH EN LA REMOCIÓN DEL CROMO

El pH de la solución acuosa influye en la especiación Cr y la disociación de grupos funcionales activos (-OH, -COOH, -NH₂). Por lo tanto, la adsorción de Cr está críticamente asociada con el pH de la solución (Miretzky y Cirelli; 2010).

El efecto del pH en la remoción del cromo mediante las NFC se presenta en la figura (21). Las pruebas se llevaron a cabo en un rango de pH 2 a 8. Se observa que las curva de remoción del Cr total, Cr (VI) y Cr (III) presentaron un

comportamiento similar; obteniéndose un porcentaje mayor de remoción a un pH 3. Conforme se incrementaba el valor en el pH de la solución, se producía un descenso en la remoción del cromo. A un pH de 2-3, se presentaron los porcentajes más altos de remoción; mientras que en un rango de pH 4-8, la remoción disminuyó. Al pH óptimo se logró remover un 97.7 % de Cr total, 68.5% Cr (VI) y 93.7 % Cr (III).

Como puede observarse, si se llevó a cabo una reducción de Cr (VI), pues hubo presencia de Cr (III) en todo el experimento. Lo cual establecen varios autores que la reducción está ampliamente ligada con el pH de la solución.

Miretzky y Cirelli (2010), encontraron que no hay una adsorción significativa de Cr (VI) a valores altos de pH debido a la competencia de los aniones ácido crómico (HCrO_4) y dicromato (Cr_2O_7) por los sitios de adsorción. Lo cual explica una mayor remoción de Cr (VI) a una alta acidez de la solución, debido a la protonación de la superficie del adsorbente.

Por otro lado, de acuerdo a (Zheng- Paul et al., 2011) establecen que el efecto del pH en la adsorción del Cr (VI) podría estar relacionado con la protonación de grupos funcionales que contienen oxígeno (carboxilo $-\text{COOH}$) presentes en el adsorbente y al potencial redox del Cr (VI)/Cr (III). Lo cual, al disminuir el pH, dichos grupos funcionales se protonan y se encuentran cargados positivamente; favoreciendo la adsorción del anión del Cr (VI) (ácido crómico HCrO_4).

En el caso del Cr (III), Miretzky y Cirelli (2010); establecen que un incremento en el pH de la solución, produce una disminución en la concentración de Cr (III), debido a que los grupos funcionales presentes en el adsorbente (principalmente el grupo carboxilo) a un pH mayor, están cargados negativamente; y el Cr (III) puede unirse por atracción electrostática. Lo cual explica que las concentraciones de Cr (III) disminuyeron conforme incrementaba el pH.

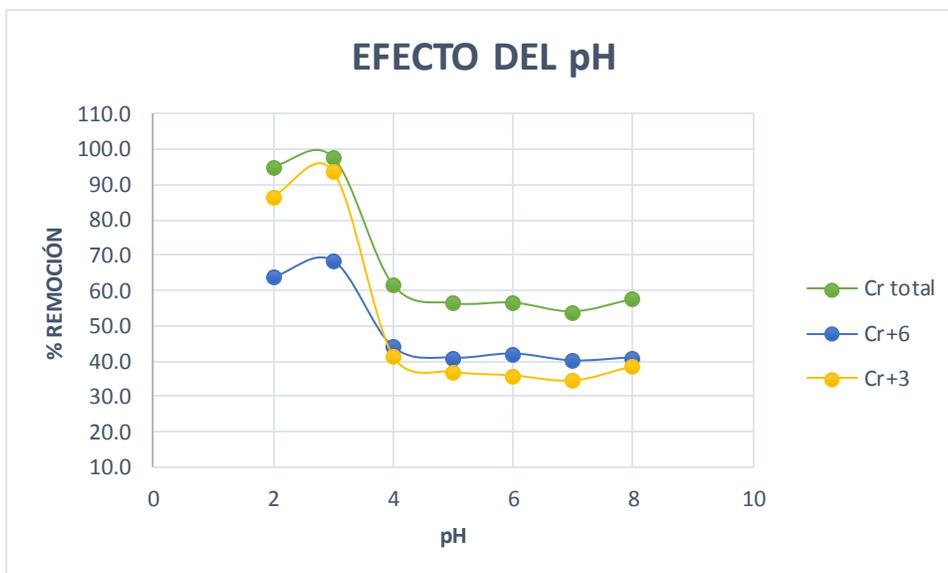


Figura 21. Efecto del pH en la remoción del cromo.

9.7. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CROMO

Las isotermas de adsorción de cromo por las NFC, se llevaron a cabo mediante experimentos de contacto utilizando la dosis optima de adsorbente (0.1 gramos), y el tiempo de equilibrio, con soluciones de $K_2Cr_2O_7$ a diferentes concentraciones (10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 y 250 mg/L) a un pH 3 y sometidas a diferentes temperaturas (25°C, 35°C y 45°C).

Los resultados se presentan a continuación, donde q_e corresponde a la concentración de Cr total y Cr (VI) retenido en las NFC en (mg/g) y C_e es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L).

En la figura (22) se presentan las isotermas de adsorción del Cr total, en la cual se observa que en los tres sistemas a medida que aumenta la concentración del metal, ocurre un incremento de la misma manera en la capacidad de remoción del material. Mientras que para el proceso de adsorción del Cr total, se observa que un incremento en la temperatura favorece la capacidad de adsorción del material; ya que a una temperatura de 45°C se obtuvieron mayores concentraciones de Cr total adsorbidos. Esto puede ser explicado, debido a que un incremento en la

temperatura produce una mayor exposición de los grupos funcionales que reaccionan con el metal (Miretzky *et al.*, 2010).

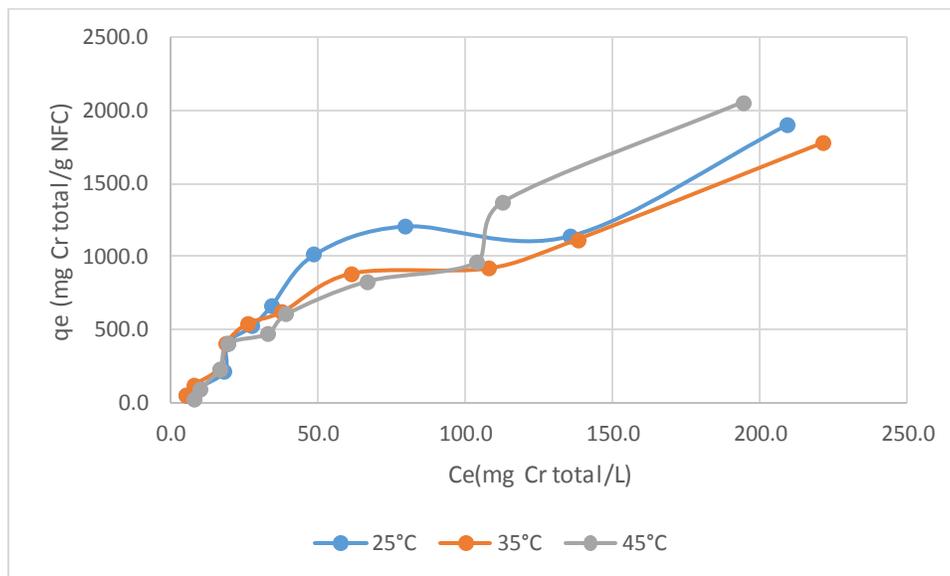


Figura 22. Capacidad de adsorción de Cr total con NFC a diferentes temperaturas.

Para el caso de las isotermas de adsorción del Cr (VI), se siguió el mismo comportamiento, ya que se promueve la capacidad de adsorción de Cr (VI) de las NFC al llevarse a cabo un incremento en la concentración inicial del metal (figura 23).

Mientras que para este caso, el incremento de la temperatura no reflejó un efecto en el proceso de adsorción de Cr (VI), pues a una temperatura de 35°C se presentó una mejor capacidad de retención de Cr (VI), pues se llevaron a cabo las mayores concentraciones de Cr (VI) retenidas en las NFC.

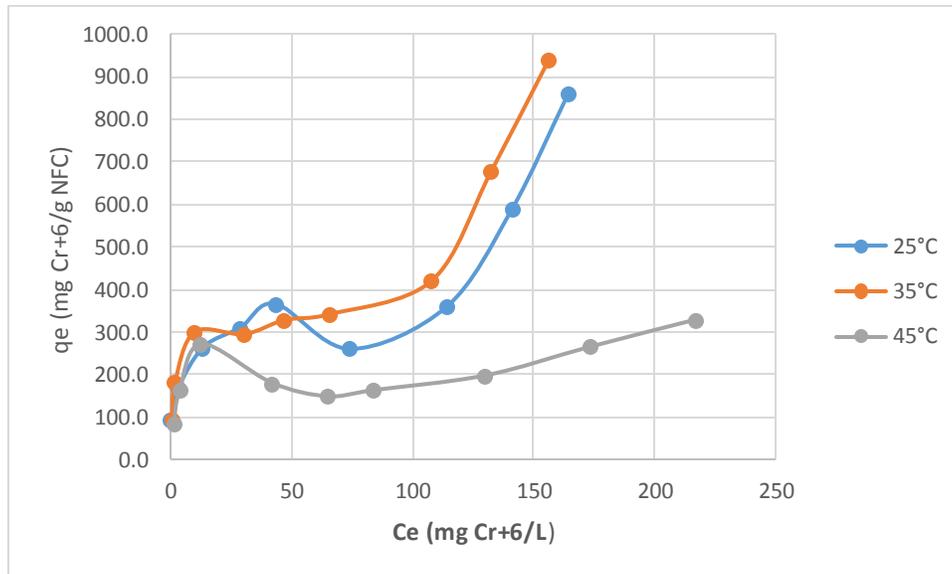


Figura 23. Capacidad de adsorción de Cr (VI) con NFC a diferentes temperaturas.

9.8. MODELOS MATEMÁTICOS QUE DESCRIBEN EL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DEL CROMO

Dentro del análisis del proceso de adsorción, los datos de equilibrio son representados mediante isotermas de adsorción; las cuales son importantes para modelar el proceso de adsorción, permitiendo estimar la cantidad de adsorbente requerido así como la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del material (Tomado de Tejada *et al.*, 1995).

Los estudios de equilibrio de adsorción o capacidad de adsorción consisten en representar el estado de equilibrio. Dichos experimentos permiten identificar la cantidad máxima fijada sobre el adsorbente en la concentración de una disolución dada; por lo que la modelación consiste en buscar una relación de los valores q_e y C_e (Ramos- Vargas, 2016).

Los datos experimentales obtenidos de las isotermas de adsorción, se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich mediante un análisis por regresión no-lineal utilizando el programa de estadística 7, para describir el equilibrio de adsorción del cromo mediante el uso de NFC como adsorbente.

En la figura (24) se presenta el ajuste de los modelos para las isothermas de adsorción de Cr total por las NFC a temperatura de 25°C. Lo cual demuestra que el mecanismo de adsorción es representado por el modelo de Langmuir-Freundlich con un coeficiente de correlación de 0.964. Estableciendo que el mecanismo de adsorción se lleva a cabo mediante sitios de adsorción heterogéneos del adsorbente.

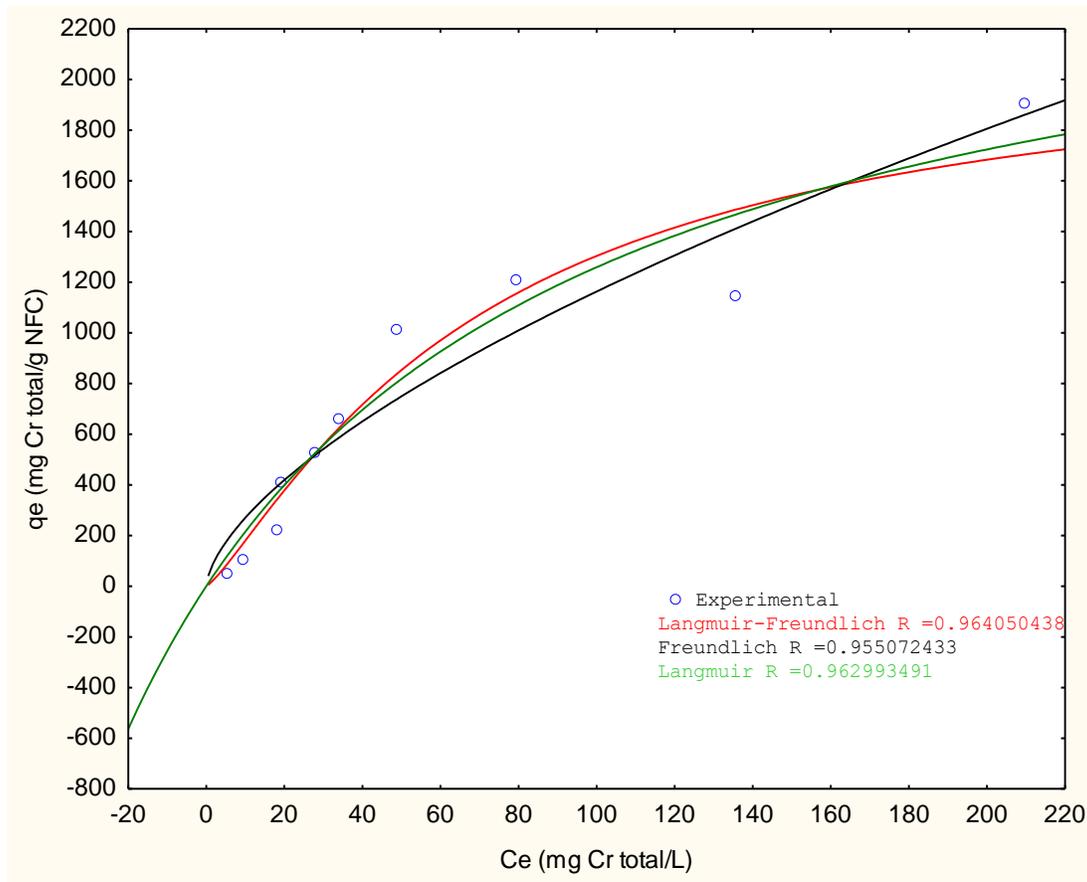


Figura 24. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr total con NFC a 25°C.

Para el caso del sistema de adsorción de Cr total a 35°C (figura 25); los modelos que demostraron un mejor ajuste con un coeficiente de correlación de 0.977 fueron Freundlich y Langmuir-Freundlich. De acuerdo a esos modelos, se

establece que la superficie del adsorbente presenta sitios heterogéneos donde se lleva a cabo el proceso de adsorción.

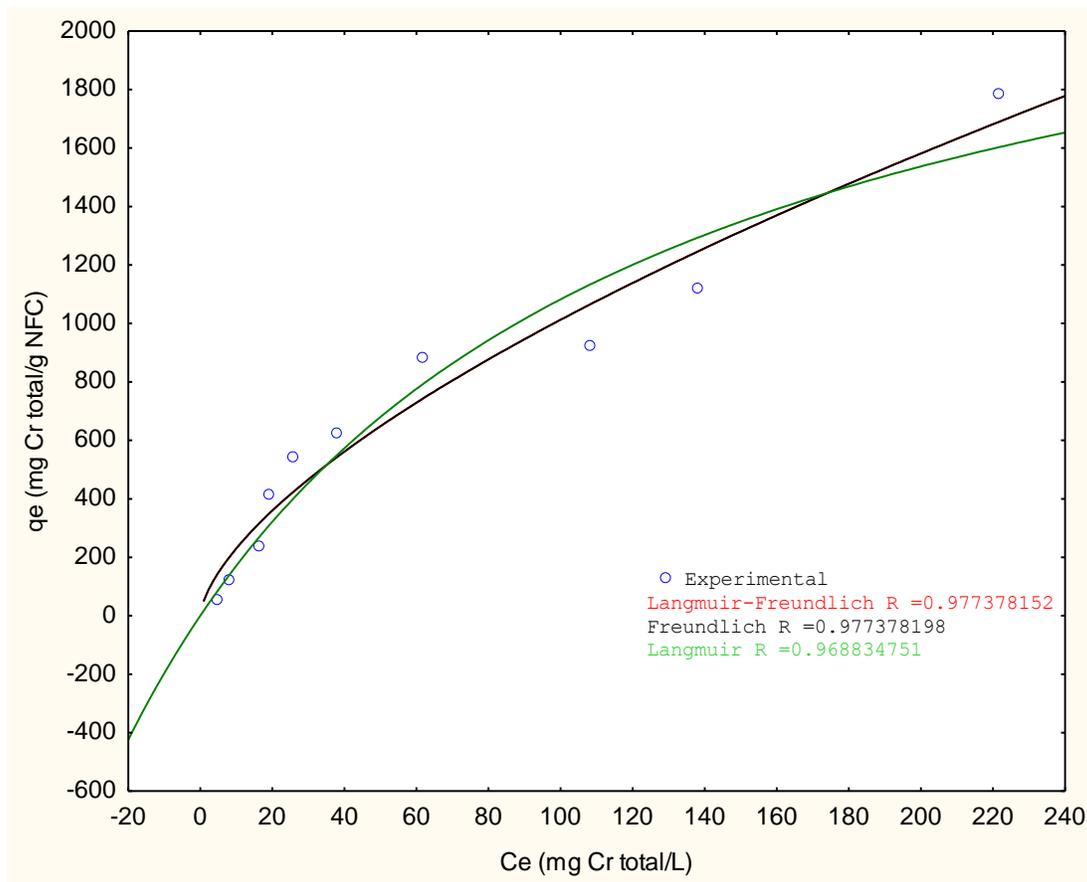


Figura 25. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr total con NFC a 35°C.

A una temperatura de 45°C, el proceso de adsorción de Cr total (figura 26); presento de la misma manera un ajuste hacia los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich con un coeficiente de correlación de 0.985. Por lo que se demuestra la presencia de sitios heterogéneos.

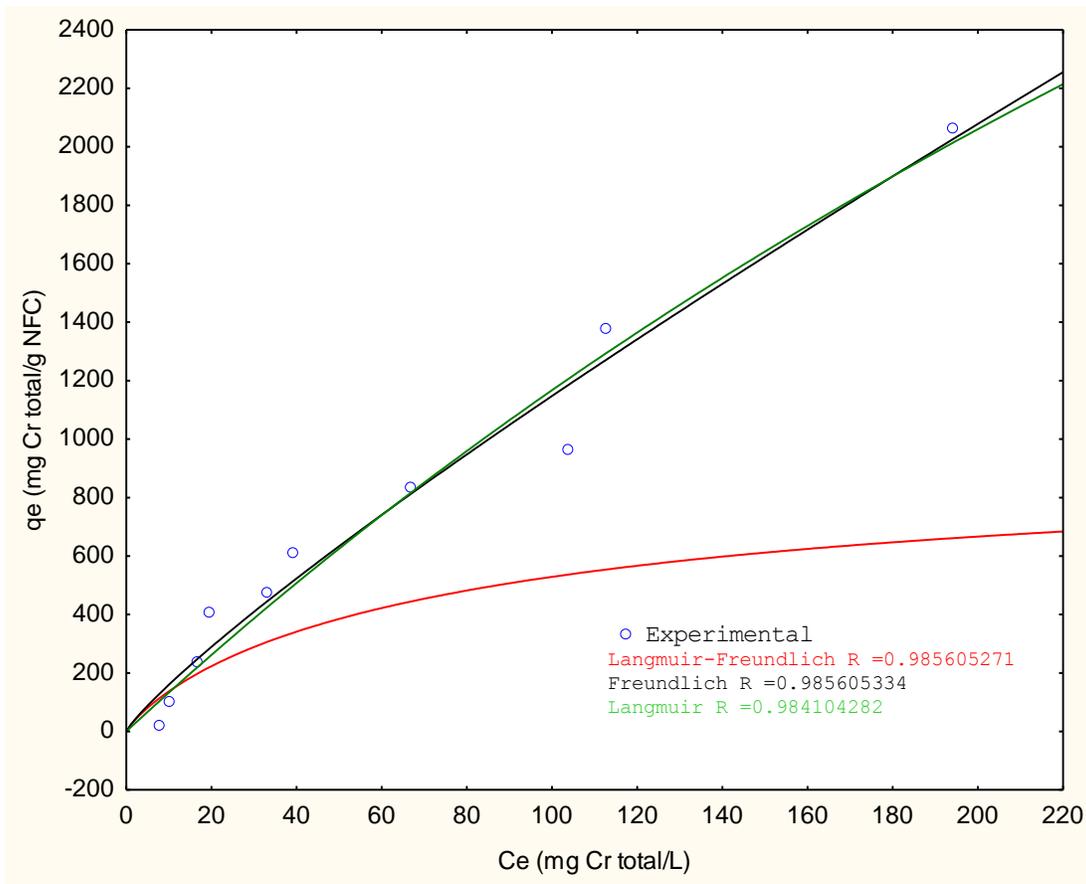


Figura 26. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr total con NFC a 45°C.

En la tabla 3 se presentan los parámetros obtenidos el ajuste de los modelos de equilibrio para el proceso de adsorción del Cr total con las NFC.

Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R	K_F	n	R	K_{LF}	a_{LF}	N	R
25	2733.145	0.008542	0.9629	62.61537	1.576115	0.9550	11.59209	0.014216	1.227923	0.9640
35	2651.109	0.006898	0.9688	52.32026	1.554362	0.9773	52.31721	0.000000	0.643365	0.9773
45	8757.528	0.001538	0.9841	22.18045	1.167008	0.9856	22.13277	0.000000	0.857336	0.9856

Tabla (3). Parámetros obtenidos del ajuste de los modelos aplicados al proceso de adsorción de Cr total por NFC.

En la tabla 3 se presentan los parámetros obtenidos del ajuste de los modelos aplicados al proceso de adsorción del Cr total, donde los datos de los tres

sistemas (25°,35° y 45°C) se ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich. Indicando que existe presencia de sitios heterogéneos en la superficie de las NFC, es decir; que las NFC presentan diversos sitios de unión para el Cr total. Así mismo la temperatura influye en la capacidad de remoción, ya que al haber un incremento se produce una mayor capacidad de remoción del adsorbente, siendo una temperatura de 45°C la más apropiada en el proceso.

A continuación se presentan los modelos de equilibrio para el proceso de adsorción del Cr (VI).

La figura (27) representa la forma ajustada de la isoterma de adsorción del sistema de Cr (VI) con NFC a una temperatura de 25°C. Se puede observar que en este sistema se ajusta mejor a los modelos empíricos de Freundlich y Langmuir-Freundlich con un factor de correlación de $R= 0.923$, lo cual establece que se presenta una biosorción heterogénea.

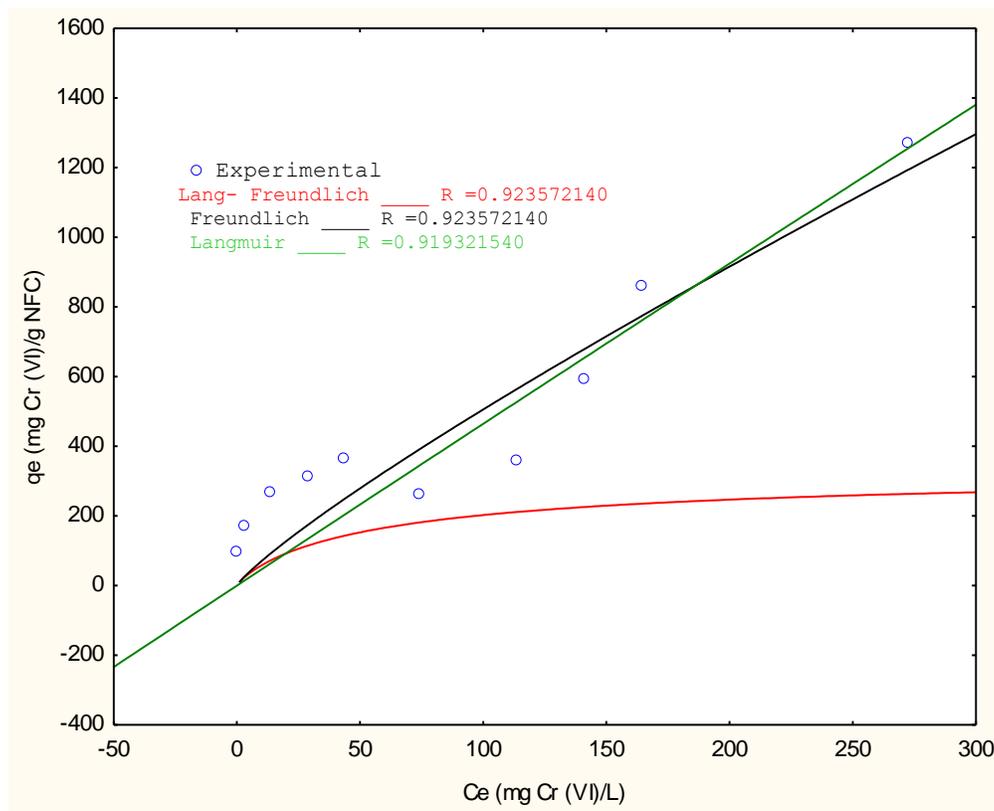


Figura 27. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr (VI) con NFC a 25°C.

La Figura (28) representa la forma ajustada de la isoterma de adsorción para el sistema de Cr (VI) con NFC a una temperatura de 35°C. Se puede observar que el sistema se ajusta mejor a los modelos empíricos de Freundlich y Langmuir-Freundlich con un factor de correlación de $R= 0.937$, lo cual establece que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de adsorción.

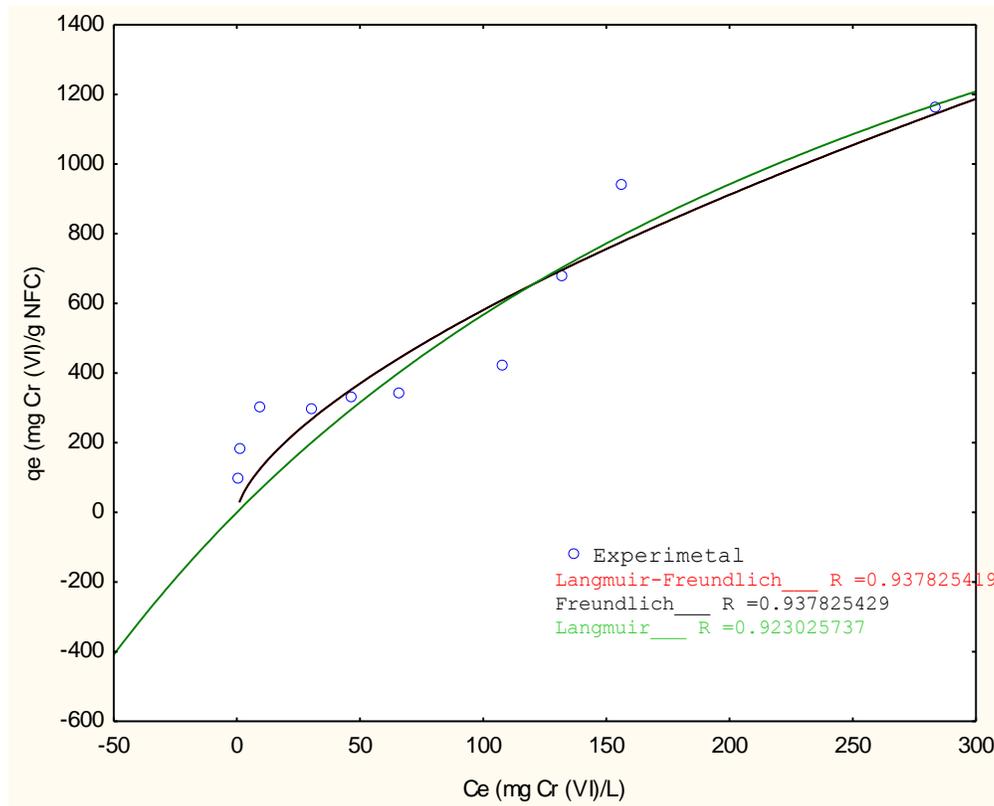


Figura 28. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr (VI) con NFC a 35°C.

A continuación se presenta la figura (29) donde se presenta la forma ajustada para la isoterma de adsorción del sistema de Cr (VI) con NFC a una temperatura de 45°C. Se observa que el sistema se ajusta mejor al modelo empírico de Langmuir-Freundlich con un factor de correlación de $R= 0.46$, lo cual establece que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos.

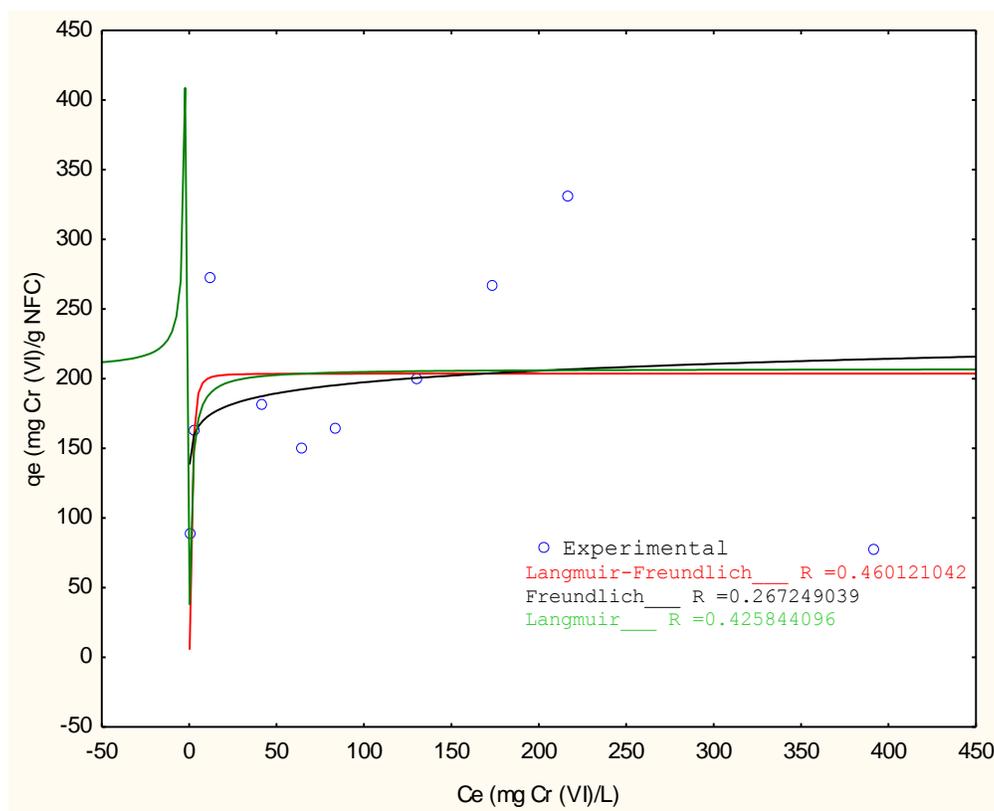


Figura 29. Modelo matemático aplicado al proceso de adsorción de Cr (VI) con NFC a 45°C.

En la Tabla (4) se presentan los parámetros obtenidos por los diferentes modelos isotérmicos, se observa que para el sistema de Cr (VI) con las NFC a tres temperaturas diferentes (25, 35 y 45 °C) los modelos que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de las tres temperaturas fue el de Freundlich y Langmuir-Freundlich. Este hecho indica que la superficie es de tipo heterogénea es decir que las NFC presentan diversos sitios de unión para el Cr (VI). Se observa también que el coeficiente de correlación se encuentra entre 0.923 y 0.937. Mientras que, en este caso, la temperatura que presentó mejores resultados en cuanto a la capacidad de remoción fue de 35°C, por lo que no se necesita de una alta temperatura para que las NFC lleven a cabo una mejor retención del Cr (VI).

Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R	K_F	n	R	K_{LF}	a_{LF}	N	R
25	102756.6	0.000045	0.919	9.770490	1.166898	0.923	9.760203	0.000000	0.857177	0.923
35	2779.875	0.002564	0.923	29.05302	1.577264	0.937	129.0348	0.000000	0.650628	0.937
45	207.1770	0.089675	0.425	150.3076	16.88344	0.267	93.60711	0.682269	2.033137	0.460

Tabla (4). Parámetros obtenidos del ajuste de los modelos aplicados al proceso de adsorción de Cr (VI) por NFC.

10. CONCLUSIONES

- Las imágenes de microscopía demuestran que hay presencia de una gran cantidad de nanofibras de celulosa adheridas a la superficie de microfibras. Las cuales presentan diámetros que van desde 40nm a 100 micras. En el caso del análisis de espectroscopia de infrarrojo, se demuestra la presencia de grupos funcionales importantes que intervienen en la adsorción y remoción del Cr (VI), tales como grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.
- Las nanofibras de celulosa presentan la capacidad de adsorción de Cr (VI), así como también son capaces de llevar a cabo una reducción de Cr (VI) a Cr (III), debido a la presencia de grupos funcionales que permiten llevar a cabo dicho proceso.
- De acuerdo a las pruebas de pH, se determina que el pH de la solución está íntimamente relacionado con el proceso de reducción de Cr (VI) a Cr (III), así como en la remoción de dicho metal. Siendo un pH ácido (pH 3) el más apropiado para que se llevaran a cabo la reducción y la remoción.
- Las cinéticas de adsorción mostraron que el tiempo de equilibrio se logró obtener en un tiempo muy corto (30 min), además de que se observó que no hubo reducción, ya que no se mostró presencia de Cr (III) en todo el experimento. En cuanto a los modelos cinéticos, tanto la cinética de adsorción de Cr total y Cr (VI) presentaron un mejor ajuste al modelo de Elovich para determinar los parámetros cinéticos; el cual indica que la cinética de adsorción está involucrada por medio de una quimisorción; es decir, que existe una interacción química entre el adsorbato y adsorbente donde las moléculas o átomos del adsorbato se adhieren a la superficie del adsorbente llevando a cabo la formación de enlaces químicos.
- En el caso de las isotermas demostraron que la temperatura influye en la capacidad de remoción del adsorbente. para el caso del Cr total, a temperatura de 45°C se obtuvieron mayores resultados. Mientras que para el proceso de remoción del Cr (VI), a 35°C se presentó una mayor eficiencia de la capacidad de remoción del adsorbente. lo cual demuestra que en este

caso, no se requiere de alta temperatura para que se lleve a cabo mejor el proceso de remoción del Cr (VI). Los modelos que describen el equilibrio en el proceso de adsorción del Cr total y Cr (VI), los datos presentaron un mejor ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich, lo cual indica que las NFC presentan una superficie con sitios heterogéneos donde se lleva a cabo el proceso de adsorción. Es decir, dichos sitios son completamente diferentes, dando lugar a que se ocupen primero los sitios más accesibles. Por lo tanto, es más difícil de que ocurra la adsorción a medida que la superficie se va ocupando. Así mismo, existe una relación con el modelo cinético que describe el proceso de adsorción, ya que dichos modelos presentan la isoterma característica de un proceso de quimisorción, mecanismo que interviene en el modelo cinético de Elovich.

11. BIBLIOGRAFÍA

Acosta I., López V., Coronado E., Cárdenas J.F. y Martínez V.M. 2010. Remoción de cromo (VI) en solución acuosa por la biomasa de la cáscara de tamarindo (*Tamarindus indica*). *BioTecnología*. Vol. 14. No. 3. 13pp.

Atehortua E. y Gartner C. 2013. Estudios preliminares de la biomasa seca de *Eichhornia crassipes* como adsorbente de plomo y cromo en aguas. *Revista Colombiana de Materiales* N.4. 12pp.

Ávila-Baray H.L. (2006). Introducción a la metodología de la investigación. Edición electrónica. Pp. 65-66.

Beyer M.L. y Wolfgang W. 1987. Manual de química orgánica. Editorial Reverte. 19ª edición. 980 pp.

Cano-Rodríguez, I; Pérez, J.A.; Gutiérrez, M.; Gardea, J.L. 2002. Remoción y recuperación de cromo (III) de disoluciones acuosas por biomasa de sorgo. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* vol. 1, núm. 3, pp. 97-103. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Distrito Federal, México.

Carpenter A., Lannoy C. y Wiesner M. (2015). Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies. *Environmental Science and Technology* 49: pp.5277-5287.

C. Rajis, T.S. Anirudhan. (1996). Removal of Hg (II) from aqueous solution by sorption on polymerized sawdust. *Indian J. Chem. Technol.* 3: pp 133-146.

Cañizares-Villanueva R. O. 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 42:131-143.

Chávez-Cortés, M.M. (2007). Usos y abusos del recurso agua. *Ciencias* 085: 30-36.

Cardozo, X., Muñoz, R., González, G., Soto, D. y F. Linares, C. (2011). Uso de sólidos mesoporos como posibles adsorbentes de urea proveniente de soluciones acuosas. *INGENIERÍA UC*. 18 (2):55-62p.

Castañe P.M.; Tolipán M.L.; Cordero R.R.; Salibián A. (2003). Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Revista de Toxicología*, vol. 20, núm. 1, pp. 13-18.

Cortés-Martínez, R. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis de doctorado, Facultad de Ingeniería. Centro Interamericano de Recurso del Agua. Universidad Autónoma del Estado de México.

Duarte R., Edison; Olivero-Verbel J., Jaramillo C. y Beatriz E. 2009. Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosán obtenido de desechos de camarón. *Scientia Et Technica*. Vol. XV. Núm. 42. 7pp.

- Galvão Luis A.C. y Corey Germán. 1987. Cromo. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. 58 pp.
- García Carlos; Moreno J.L.; Hernández M.T.; Polo Alfredo. (2002). Metales pesados y sus implicaciones en la calidad del suelo. *Revista Ciencia y Medio Ambiente*. 14 pp.
- Guerrero-Legarreta M. 2006. El agua. 5ta. Edición. México. 40 pp.
- González-Flores E.; Tornero-Campante M.A.; Angeles-Cruz Y.; Bonilla-Fernández N. 2009. Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 25 (1) 15-22.
- Hamadi, N. K., Xiao Dong Chen, Farid, M. M., & Lu, M. G. Q. (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84(2), 95–105. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00194-2)
- He, X., Cheng, L., Wang, Y., Zhao, J., Zhang, W., & Lu, C. (2014). Aerogels from quaternary ammonium-functionalized cellulose nanofibers for rapid removal of Cr(VI) from water. *Carbohydrate Polymers*, 111, 683–687. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.020>
- Jain, P., Varshney, S., & Srivastava, S. (2015). Site-specific functionalization for chemical speciation of Cr(III) and Cr(VI) using polyaniline impregnated nanocellulose composite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling. *Applied Water Science*.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1–3), 192–199.
- Kumar, A. S. K., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2012). Application of cellulose-clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(1), 58–69.
- Li, Q., Ng, W. T., & Wu, J. C. (2014). Isolation, Characterization and Application of a Cellulose-degrading Strain *Neurospora crassa* S1 from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Microbial Cell Factories*, 13(157), 1–8.
- López-Farfán C.T. (2015). Especiación y determinación de cromo en agua potable mediante el análisis por inyección en flujo con micro columna acoplada (FIA) y detección espectrofotométrica en el ultravioleta visible (UV- Vis). Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería Ambiental. Bogotá D.C. 53 pp.
- López García, M. (2013). LopezGarcia_Marta_TD_2013, (Vi), 346. Retrieved from file:///C:/Users/maxpowell/Downloads/LopezGarcia_Marta_TD_2013.pdf
- López-Leal, M.A. (2009). Aprovechamiento de los residuos del procesamiento de la madera (aserrín de pino) para tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Tesis de Licenciatura. Facultad de Biología, Universidad

- Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Mich., México. 79 p.
- Manahan S.E. (1994). Introducción a la química ambiental. Editorial Reverté. p. 13-18.
- Miretzky, P. y Fernandez-Cirelli, A. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010): 1–19.
- Moon-Park, J., Yeoung-Sang, Y., Park, D. y Hye-Joa, J. (2004). Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Water Research*, 39 (2005): 533–540.
- Moon-Park, J., Yeoung-Sang, Y. y Park, D. (2005). Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. *Chemosphere*, 60 (2005): 1356-1364.
- Moon-Park, J., Donghee-Park, Y. Yeoung-Sang, Y. (2008). XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317 (2008): 54–61.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., y Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994.
- Morán J., Vazquez A., y Cyrus V.P. 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.
- Nelson, K., Retsina, T., Iakovlev, M., van Heiningen, A., Deng, Y., Shatkin, J. A., & Mulyadi, A. (2016). *Materials Research for Manufacturing. Springer Series in Materials Science* (Vol. 224).
- Netzahuatl-Muñoz, A.R., Cristiani-Urbina, M.C. y Cristiani-Urbina, E. (2008). Uso de la semilla de mango variedad Haden para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas. *Revista Cubana de Química*, XX(3): 91-98.
- Ortíz-Gutiérrez M.R. (2014). Efecto de la modificación de las semillas de guayaba en la remoción de Cr (VI) de disoluciones acuosas. Tesis de maestría. UMSNH. Morelia Michoacán, México. 133p.
- 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.
- Pinzón-Bedoya M. L. y V. L. Vera. 2009. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. Universidad de Pamplona. p.106.

- Quiroz, E., Folch, J. y Cuervo, L. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares Para la producción de etanol. *BioTecnología*, 13(3).
- Ramos-Vargas S. (2010). Remoción de plomo de soluciones acuosas mediante nanofibras de celulosa y nanocelulosa cristalina obtenidas de *Eichhornia crassipes*. Tesis de maestría. UMSNH. Morelia Michoacán, México. 89pp.
- Rivas C.F., Nuñez O., Longoria F. y González L. (2014). Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre wo_3 . Vol. 26(1), 43-49.
- Skoog, D.A. y West, D.M. (1987). Análisis Instrumental. Segunda edición. Nueva editorial Interamericana, Mexico.
- Sotelo-Muñoz A.P. 2012. Especiación de cromo en la solución de tres suelos enmendados con biosolidos bajo diferentes condiciones oxidorreductoras. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Facultad de Ciencias. 83 pp.
- Tejada-Tovar, Candelaria; Villabona-Ortiz, Ángel; Garcés-Jaraba, Luz. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, vol. 18, num. 34, pp. 109-123. Instituto Tecnológico Metropolitano. Medellín, Colombia.
- Vallejos M.E., Felissa F., Area M.C., Martínez B., Pereira M. y Mutje P. 2014. *Efecto de las NFC de aserrín de eucalipto sobre las propiedades mecánicas del papel fabricado a partir de una pasta cruda de eucalipto sin refinar*. The VIII iberoamerican congress on pulp and paper research. 26-28. Medellín Colombia.
- Vázquez-Guerrero A. (2014). Efecto de iones competitivos en la biosorción de fluoruros con aserrín de pino (*Pinus Michoacana*) modificado con cloruro de aluminio. Tesis de maestría. UMSNH. Morelia Michoacán, México 153pp.
- Vinodhini, V., & Das, N. (2009). Mechanism of Cr (VI) Biosorption by Neem Sawdust. *Water*, 4(4), 324–329.
- Wang H.; Li D.; Zhang R. (2013). Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from waste corrugated paper pulp. *BioResources* 8 (1), 1374-1384.
- Zapién-Serrano L. (2013). Biosorción de Cr (VI) en solución acuosa, utilizando cáscara de membrillo en un sistema por lotes. Tesis de maestría. UMSNH. Morelia Michoacán, México. 121pp.
- Zheng Y.M.; Liu T.; Jiang J.; Yang L.; Fan Y.; Wee A.T.S.; Paul Chen J. (2011). Characterization of hexavalent chromium interaction with argassum by X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation, *Journal of Colloid and Interface Science*. 356: 741-748.

ANEXOS

A1. DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE

Reactivos:

Acetona

HNO₃ en agua 1:1

H₂SO₄

H₃PO₄

NaOH

(NH₄)₂SO₄

NH₄OH

K₂Cr₂O₇

1,5 Difenilcarbazida

Soluciones:

- Disolución buffer: Disolver 33 g de sulfato de amonio en 75 ml de agua y adicionar 6.5 ml de hidróxido de amonio, llevar al aforo a 100 ml con agua.
- Disolución de difenilcarbazida: Pesar 250 mg de 1,5-difenilcarbazida y disolver en 50 ml de acetona. Almacenar en frascos de color ámbar y conservar en refrigeración.
- Disolución de referencia madre de cromo hexavalente con una concentración de masa de γ (Cr⁶) = 500 mg/L de Cr⁶: Pesar 141.4 mg de dicromato de potasio previamente secado a 105 °C durante 2 h, disolver con agua y llevar al aforo a 100 ml, 1 ml de esta disolución es equivalente a 500.0 µg de Cr⁶.
- Disolución de referencia de Cr⁶⁺ con una concentración de masa = 5 mg/L: tomar 1 ml de la disolución de referencia madre de Cr⁶⁺ y aforar a 100 ml con agua.

Curva de calibración:

- Se preparan cinco estándares de Cr(VI): 0.1 mg/L, 0.25mg/L, 0.5 mg/L, 0.75mg/L y 1mg/L para lo cual se realizará el siguiente proceso:
- Se miden volúmenes 2 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL y 20 mL de la disolución de Cr (VI) de 5.0 mg/L para obtener las concentraciones mencionadas anteriormente, se llevan al aforo de 100 mL.
- Posteriormente se toma una alícuota de 5mL de cada estándar y se transfirieren a matraces Erlenmeyer de 10 mL, en donde se agregan 2.3mL de ácido sulfúrico 0.2 N para ajustar el pH de la solución a 1.6 ± 0.1 (pH en el cual se observó un óptimo desarrollo del color).
- Se transfiere una alícuota de 1mL de cada estándar a una celda de absorción de 1 cm y se agregan 0.025mL de la solución de difenilcarbazida. Las muestras se homogenizan y se dejan reposar de 20-30 min para asegurar un completo desarrollo de color.
- Se ajusta el espectrofotómetro con un blanco de reactivo, el cual recibe exactamente el mismo tratamiento que los estándares, a cero de absorbancia.
- Posteriormente se miden a 540nm las soluciones de calibración comenzando con la de menor concentración.
- Finalmente, se construye una curva de calibración, graficando la absorbancia leída contra los μg de Cr(VI).

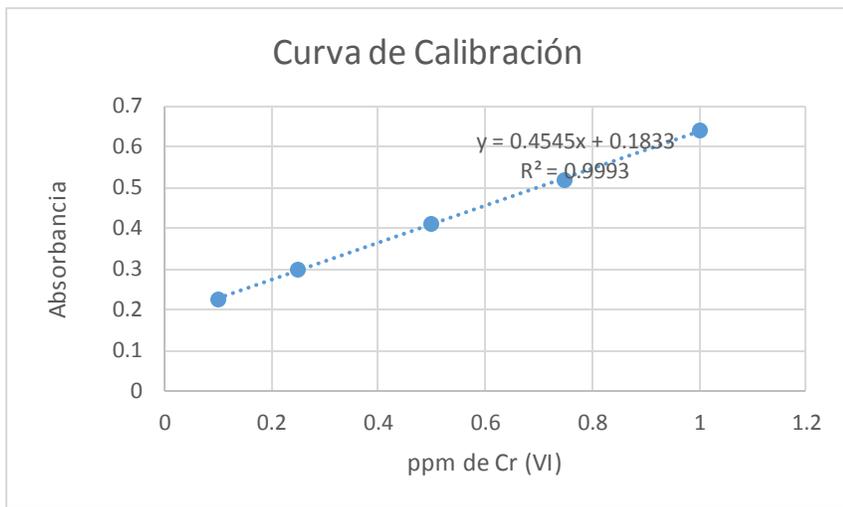


Figura 30. Curva de calibración para la determinación de Cr (VI) por espectrofotometría UV-Vis.

Preparación de la muestra:

- La muestra debe encontrarse lo más clara posible, por lo que antes de su preparación se filtra con papel filtro de poro fino.
- Se toma una alícuota de 1mL de la muestra y se coloca en una celda de 1cm, se agregan 0.233mL de ácido sulfúrico 0.2 N para ajustar el pH de la muestra a 1.6 ± 0.1 .
- Se agregan 0.025mL de difenilcarbazida, se homogeniza y dejar reposar de 20 a 30 min para completar desarrollo de color.
- Se ajusta el espectrofotómetro con un blanco de reactivos a cero de absorbancia.
- Por último se mide la absorbancia a 540nm. La concentración de Cr (VI) presente en la muestra se determina directamente de la curva de calibración.

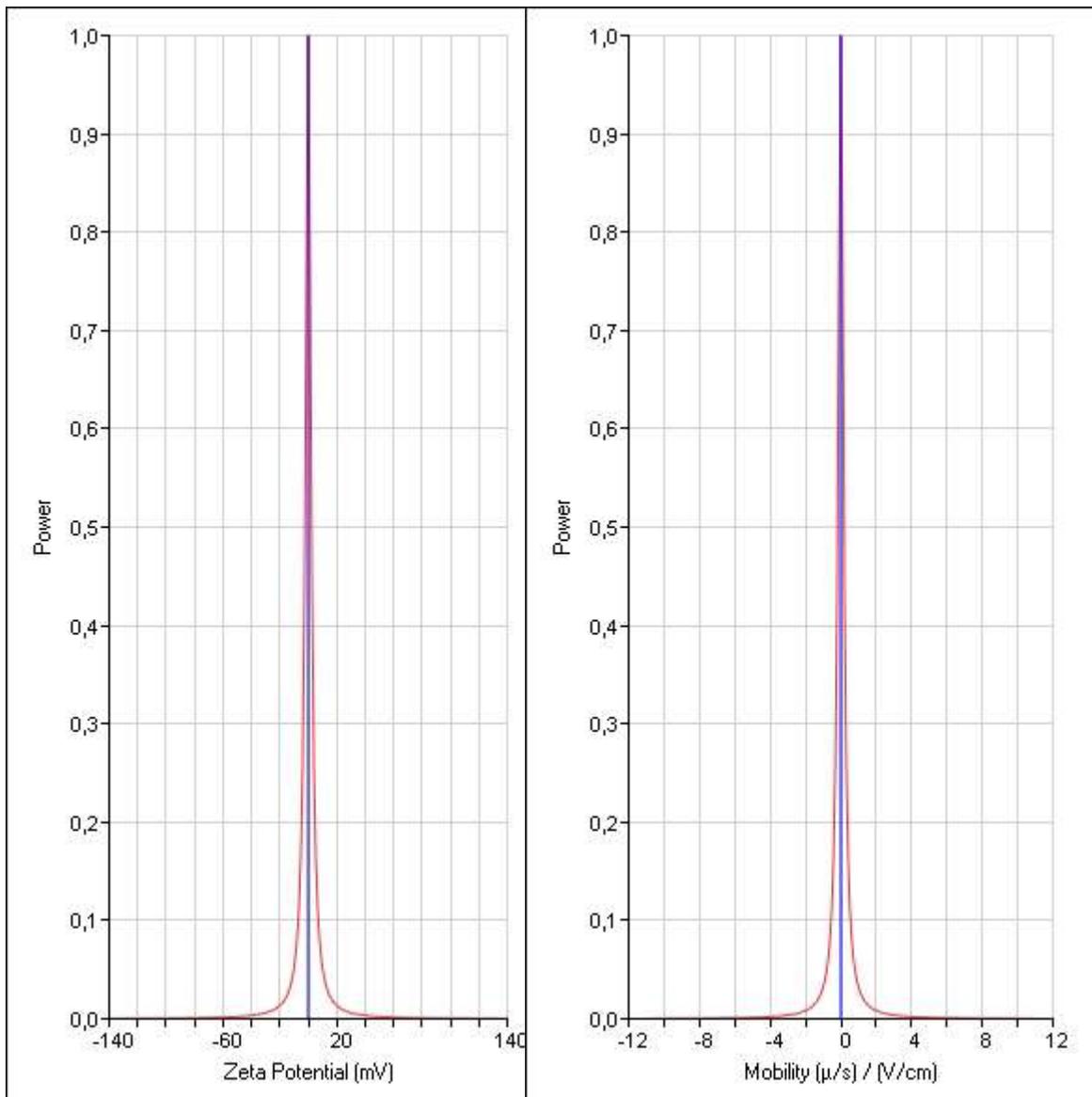


Figura 31. Potencial Zeta de las NFC.