



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

**EVALUACIÓN DEL ADSORBENTE SINTETIZADO CON  
NANOPARTÍCULAS DE HIERRO Y SOPORTADOS EN  
CELULOSA DE *Moringa oleifera Lam.*, EN EL PROCESO DE  
ADSORCIÓN DE As(V), Cd(II) Y Pb(II) EN SOLUCIÓN ACUOSA**

TESIS presentada por:

**ADRIANA VÁZQUEZ GUERRERO**

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

**DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Director de Tesis:

**Dr. Rafael Huirache Acuña**

Co-Director de Tesis:

**Dr. Raúl Cortés Martínez**

**Morelia, Mich.**

**Marzo 2021**

Asunto: Impresión de Tesis.

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez  
Jefe del Departamento de Titulación de la  
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "EVALUACIÓN DEL ADSORBENTE SINTETIZADO CON NANOPARTÍCULAS DE HIERRO Y SOPORTADOS EN CELULOSA DE *Moringa oleifera Lam.*; EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE As(V), Cd(II) Y Pb(II) EN SOLUCIÓN ACUOSA", después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna Adriana Vázquez Guerrero con matrícula 0831953E, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

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

**A t e n t a m e n t e .**

Morelia, Michoacán a 25 de septiembre de 2020.

Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201

Coasesor: Dr. Raúl Cortés Martínez 05004381

Vocales:

Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva 99001519

Dr. Javier Lara Romero 02000245

Dra. Ma del Carmen Chávez Parga 07001002

---

Dr. Luis Fernando Lira Barragán  
Coordinador del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.

LFLB/mcpa.

## RESUMEN

### EVALUACIÓN DEL ADSORBENTE SINTETIZADO CON NANOPARTÍCULAS DE HIERRO Y SOPORTADOS EN CELULOSA DE *Moringa oleifera Lam.*, EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE As(V), Cd(II) Y Pb(II) EN SOLUCIÓN ACUOSA

Por

M.C.I.A. Adriana Vázquez Guerrero

Febrero del 2021

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-asesorada por: Dr. Raúl Cortés Martínez

Los metales pesados y los metaloides forman parte de los principales contaminantes que afectan diversos cuerpos de agua alrededor del mundo, produciendo fuertes efectos nocivos a la salud y al ambiente. La adsorción es uno de los métodos más importantes para remoción de diversos iones en solución acuosa, en este contexto el aprovechamiento de recursos naturales con alto contenido de celulosa es de gran importancia en el desarrollo de nuevos adsorbentes para el tratamiento de agua. Sin embargo, en la mayoría de los casos estos materiales no son eficaces para la remoción de algunos contaminantes por su naturaleza hidrofóbica, por lo que se tiene que mejorar con pretratamientos químicos (no tóxicos y rentables) para obtener una mejor selectividad.

En el presente trabajo se estudió la síntesis de un nuevo adsorbente híbrido y su capacidad de adsorción. El adsorbente se sintetizó mediante la combinación de nanopartículas de hierro y nanofibras de celulosa (NCRI-M-7) por el método coprecipitación y química verde. Las nanofibras de celulosa (NCRI) se obtuvieron a partir de Moringa (*Moringa oleifera Lam.*) mediante un proceso de pulpeo Kraft, hidrólisis ácida y métodos ultrasónicos. Por lo tanto, se investigó la adsorción de As (V), Cd (II) y Pb (II) con NCRI-M-7 a partir de soluciones acuosas en sistemas discontinuos. Se ajustaron los resultados experimentales de adsorción a algunos de los modelos matemáticos

propuestos y se utilizan para describir la cinética y el equilibrio de adsorción, todo ello con el propósito de identificar los mecanismos dominantes y obtener sus parámetros termodinámicos. Los resultados mostraron una efectiva remoción de As, Cd y Pb en las cinéticas llegando al equilibrio de adsorción a los 420 minutos. Los resultados de isothermas evaluados a 25°C, 30°C y 40°C mostraron capacidades máximas de adsorción 71.58 mg/g para As, 14.48 mg/g en Cd y 89.22 mg/g en Pb; con ajustes al modelo de Langmuir-Freundlich (Cd y Pb) y el modelo de Freundlich (As). En conclusión, las nanopartículas incorporadas en NCRI-M-7 mejoraron la selectividad propiciando mecanismos de adsorción heterogéneo y homogéneo (intercambio iónico, complejos internos y externos, interacción electrostática, etc.), indicando la naturaleza espontánea y exotérmica del proceso.

**PALABRAS CLAVES:** Arsénico, Cadmio, Plomo, celulosa, nanopartículas y adsorción.

## ABSTRACT

Heavy metals and metalloids were among the main pollutants that affected various water bodies around the world, producing effects on human's health and the environment. Adsorption has been one of the most important methods by removing metal ions in an aqueous solution, so the use of natural resources like cellulose, which has been important in the development of new adsorbents for water treatment. However, those materials were not effective for the removal by specified pollutants due to their hydrophobic nature, so new materials have improved with chemical treatments (non-toxic) and low costs to obtain selectivity.

In the present work, the synthesis of a new hybrid adsorbent and its adsorption capacity were studied. The adsorbent was synthesized by combining iron nanoparticles and cellulose nanofibers (NCRI-M-7) by coprecipitación and green chemistry methods. Cellulose nanofibers (NCRI) were obtained from Moringa (*Moringa oleifera Lam.*) Employing a kraft pulping process, acid hydrolysis, and ultrasonic methods. Therefore, the adsorption of As (V), Cd (II), and Pb (II) with NCRI-M-7 from aqueous solutions in batch systems were investigated. The adsorption experimental results were adjusted to some of the proposed mathematical models and are used to describe the adsorption kinetics and equilibrium, all to identify the dominant mechanisms and obtain their thermodynamic parameters. The results showed effective removal (As, Cd, and Pb) in the kinetics reaching the adsorption equilibrium at 420 minutes. The results of isotherms evaluated at 25 ° C, 30 ° C and 40 ° C showed maximum adsorption capacities 71.58 mg / g for As, 14.48 mg / g in Cd and 89.22 mg / g in Pb; with a fit to the Langmuir-Freundlich model (Cd and Pb) and the Freundlich model (As). In conclusion, the nanoparticles incorporated in NCRI-M-7 improved selectivity, promoting heterogeneous and homogeneous adsorption mechanisms (ion exchange, internal and external complexes, electrostatic interaction, etc.), indicating the spontaneous and exothermic nature of the process.

**KEY WORDS:** Arsenic, Cadmium, Lead, cellulose, nanoparticles and adsorption.

## INDICE

<b>RESUMEN</b> .....	iii
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	x
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xi
<b>NOMENCLATURA</b> .....	xv
<b>AGRADECIMIENTO</b> .....	xvi
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Planteamiento del problema.....	3
1.3 Justificación .....	5
1.4 Objetivos .....	6
1.4.1 Objetivo General.....	6
1.4.2 Objetivos Específicos .....	6
1.5 Hipótesis .....	7
<b>Capítulo 2. Marco Teórico</b> .....	8
2.1 El agua y la contaminación del agua por metales pesados .....	8
2.1.1 Contaminación de Arsénico, Cadmio y Plomo. ....	10
2.1.2 Efectos de Salud Pública por Arsénico, Cadmio y Plomo. ....	16
2.2 Procesos de remoción de Arsénico, Cadmio y Plomo. ....	18
2.2.1 Adsorción con nanomateriales .....	19
2.3 Procesos de Adsorción.....	21
2.3.1 Cinética de Adsorción. ....	21
2.3.2 Mecanismos de remoción .....	23
2.3.3 Modelos de cinética de proceso de adsorción .....	24
2.3.4 Equilibrio de Adsorción. ....	26
2.3.5 Modelos de Isoterma de Adsorción.....	27
2.4 Material Lignocelulósico.....	29

2.4.1	Componentes y clasificación de partículas de Celulosa.....	29
2.4.2	Extracción de Nanofibra y Microfibra de celulosa.....	35
2.4.3	Moringa ( <i>Moringa oleífera</i> Lam) producción y generación de biomasa.....	38
2.4.4	Composición química de la Moringa. ....	41
2.4.5	Síntesis de nanopartículas metálicas .....	44
2.4.6	Métodos de síntesis para NP's.....	45
2.4.7	Nanocompósitos por síntesis verde. ....	46
2.4.8	Nanopartículas de Fe. ....	50
2.4.9	Estudios de síntesis de NP's de Fe en polímeros. ....	51
<b>Capítulo 3. Metodología.....</b>		<b>54</b>
3.1	Preparación y extracción de celulosa por pulpeo Kraft .....	54
3.2	Obtención de nanofibra de celulosa (MFC).....	55
3.2.1	Hidrólisis ácida.....	55
3.2.2	Fibrilación mecánica.....	55
3.3	Procedimiento de síntesis de Nanopartículas de Fe.....	56
3.4	Caracterización de madera y pulpa kraft. ....	56
3.4.1	Determinación fisicoquímica de Madera y Pulpa Kraft de <i>Moringa oleífera Lam.</i>	56
3.4.2	Análisis pulpa café kraft ( <i>Moringa oleífera Lam</i> ).....	58
3.4.3	Análisis de licores de cocción. ....	58
3.5	Caracterización de materiales .....	58
3.5.1	Análisis y Métodos de determinación de As (V), Pb (II) y Cd (II). ....	60
3.6	Experimentos de Adsorción.....	60
3.6.1	Cinética de Adsorción .....	60
3.6.2	Isotermas de Adsorción .....	61
3.7	Estudios Termodinámicos.....	62
3.8	Diseño de experimentos.....	63
<b>Capítulo 4. Resultados y Discusión.....</b>		<b>65</b>
4.1	Preparación de materia prima (Colecta, descortezado, corte y astillado).....	65
4.2	Extracción de Celulosa y obtención de NFC. ....	66
4.2.1	Pulpeo Kraft.....	66

4.2.2	Hidrólisis Acida $H_2SO_4$ y Cryocrushing	68
4.3	Síntesis de nanopartículas	69
4.4	Caracterización de madera y pulpa kraft	70
4.4.1	Caracterización fisicoquímica de madera (MD) y pulpa kraft (PKS)	70
4.4.2	Evaluación de pulpa café Kraft tiempo de cocción (rendimiento, No. de Kappa, cenizas)	81
4.4.3	Caracterización licores de cocción	84
4.5	Caracterización de materiales	87
4.5.1	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	87
4.5.2	Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	94
4.5.3	Difracción de Rayos X (DRX)	100
4.5.4	Grado de cristalización en celulosa con el método Difracción de Rayos X (DRX)	102
4.5.5	Fluorescencia de rayos X (EDXRF)	104
4.5.6	Potencial Z ( $\zeta$ )	106
4.5.7	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	107
4.5.8	Análisis RAMAN	112
4.5.9	Análisis de Área superficial Brunauer Emmett Teller (BET) y distribución de tamaños de poros Barret Joyner-Halenda (BJH)	114
4.5.10	Análisis Termogravimétrico (TGA)	117
4.6	Experimentos de adsorción	121
4.6.1	Cinética de Adsorción	121
4.6.2	Isotermas de Adsorción	127
4.6.3	Parámetros termodinámicos	139
4.7	Mecanismos de Adsorción	140
4.7.1	Mecanismo síntesis de NP's Fe	140
4.7.2	Mecanismo de adsorción en As (V), Cd (II) y Pb (II)	145
	<b>CONCLUSIONES</b>	156
	<b>RECOMENDACIONES</b>	158
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	159
	<b>APÉNDICES</b>	184

8.1	Análisis de parámetros en Pulpeo Kraft .....	184
8.1.1	Determinación de % Rendimiento de Pulpeo Kraft. ....	184
8.1.2	Determinación de Número de Kappa. ....	185
8.1.3	Determinación de licores de cocción.....	185
8.2	Análisis de caracterización fisicoquímica de madera y Pulpa Kraft.....	187
8.2.1	Estadístico de caracterización fisicoquímica de madera y pulpa kraft. ....	190
8.2.2	Estadístico evaluación de diferentes tiempos de cocción de pulpa kraft.....	194
8.3	Caracterización .....	195
8.4	Ajuste de Modelos Isoterma. ....	197
8.4.1	Modelos de Arsénico .....	197
8.4.2	Modelos Cinéticos de Cadmio.....	198
8.4.3	Modelos Cinéticos de Plomo.....	199

---

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Estabilidad y predominio de las especies de As, Cd y Pb variando los rangos de pH en solución acuosa. ....	14
Tabla 2.2 Límites máximos permisibles de los metales pesados para el agua según la EPA, OMS y UE.....	15
Tabla 2.3 Cumplimiento gradual para arsénico y cadmio (PROY-NOM-127-SSA1-2017, 2019). ....	16
Tabla 2.4 Clasificación de estructuras de celulosa. ....	33
Tabla 2.5 Procesos extracción de celulosa. ....	36
Tabla 2.6 Producción de biomasa de moringa.....	41
Tabla 2.7 Composición Química diferente fracciones morfológicas de la Moringa Oleífera. ....	42
Tabla 2.8 Entidades biológicas que sintetizan NP's de Fe en diversos experimentos. ....	49
Tabla 2.9 Estudios macroscópicos de algunos óxidos metálicos amorfos con alta capacidad de adsorción. ....	50
Tabla 3.1. Sistema de experimentos .....	61
Tabla 4.1. Condiciones de operación para el proceso de pulpeo Kraft. ....	67
Tabla 4.2. Resultados en el proceso de pulpeo Kraft. ....	68
Tabla 4.3 Caracterización química de MD y PKS.....	70
Tabla 4.4 Resultados de análisis de licores de pulpeo kraft. ....	85
Tabla 4.5 Composición de grupos óxidos en materiales. ....	105
Tabla 4.6 Resultados en BET Y BJH para muestras NCRI Y NCRI-M-7.....	114
Tabla 4.7 Valores TGA y DTG. ....	118
Tabla 4.8 Parámetros de modelos cinéticos para la adsorción de As, Cd y Pb en NCRI-M-7. ....	126
Tabla 4.9 Parámetros de modelos para isotermas de adsorción de Cd, Pb y As con NCRI-M-7. ....	133
Tabla 4.10 Capacidad de adsorción de As, Cd y Pb en diferentes adsorbentes. ....	137
Tabla 4.11 Parámetros termodinámicos para la adsorción de Cd y Pb en NCRI-M-7.....	139
Tabla 4.12 Naturaleza ácido-base de Bronsted de algunos grupos superficiales en NCRI.....	142

---

Tabla 4.13 Análisis de FTIR identificación de grupos funcionales en AsRM, CdRM y PbRM.....	149
Tabla 8.1 Anova caracterización fisicoquímica de MD y PKS.....	190
Tabla 8.2 Comparación de medias (Tukey-Kramer) para parámetros fisicoquímicos de MD y PKS.....	192
Tabla 8.3 Anova pulpa kraft diferentes tiempos de cocción. ....	194
Tabla 8.4 Comparación de medias (Tukey-Kramer) en pulpa kraft diferentes tiempos de cocción. ....	194
Tabla 8.5 Longitudes de onda en análisis de espectroscopia infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) y sus grupos funcionales. ....	195

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de distribución de especies As como una función del pH: a) As (V) y b) As (III) (Ghimire, 2003).....	12
Figura 2.2 Diagrama de distribución de especies metales pesados como una función del pH: a) Cd (II) y b) Pb (II) (Ghimire, 2003). ....	13
Figura 2.3 Procesos de transporte en adsorción. ....	23
Figura 2.4 Estructura química de la Celulosa.....	30
Figura 2.5 Estructura Lignina. ....	31
Figura 2.6 Fibras de celulosa. a) cadena de celulosa, b) fibrilla elemental c) microfibrilla d) cuatro microfibrillas, lignina y hemicelulosa. ....	32
Figura 2.7 Moringa. a) hojas, raquis y folíolos. b) Frutos y semillas, c) Valvas y d) Semilla (Olson y Fahey 2011). ....	39
Figura 2.8 Moringa glucosinolatos (GLSs) 1-4 y isotiocianato (ITCs) 5-8 (Waterman y col., 2014). ....	43
Figura 3.1. Metodología .....	54
Figura 4.1. Ramas recolectadas Moringa Oleífera Lam.....	65
Figura 4.2. Corte de la madera Moringa Oleífera Lam.: a) rama sin corteza, b y c) corte tangencial y d) astilla. ....	66

---

---

Figura 4.3. Pulpeo <i>Kraft Moringa Oleífera Lam.</i> .....	67
Figura 4.4. Muestras PKS y NCRI en el proceso de extracción de celulosa.....	69
Figura 4.5 Proceso síntesis de nanopartículas.....	69
Figura 4.6. Determinación % Humedad.....	71
Figura 4.7. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer para Humedad inicial y humedad libre de extraíbles.....	72
Figura 4.8. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer para pH.....	73
Figura 4.9. Determinación % Cenizas.....	74
Figura 4.10. Análisis estadístico a %Cenizas.....	75
Figura 4.11. Determinación % Sustancias extraíbles.....	76
Figura 4.12. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer a % Sustancias Extraíbles: a) Metanol, b) Acetona, c) Ciclohexano y d) Agua caliente.....	77
Figura 4.13. Determinación % Lignina.....	77
Figura 4.14. Análisis estadístico a % lignina.....	78
Figura 4.15. Determinación de % Holocelulosa.....	78
Figura 4.16. Análisis estadístico de % holocelulosa.....	79
Figura 4.17. Determinación de % $\alpha$ -Celulosa.....	80
Figura 4.18. Análisis estadístico de % Celulosa.....	81
Figura 4.19 Evaluación del rendimiento con diferentes tiempos de cocción.....	82
Figura 4.20 Evaluación de No. de Kappa con diferentes tiempos de cocción.....	83
Figura 4.21 Evaluación del rendimiento con diferentes tiempos de cocción.....	83
Figura 4.22 Micrografía de muestra MD.: a)100x b) 300 y c) 1000. Muestras PKS: a) 100 x b) 2200x y c) 7000x.....	88
Figura 4.23 Micrografía de muestras NCRI: a) 500x, b) 1000x, c) 20000x y c)7000x.....	89
Figura 4.24 Micrografía de muestras NCRI-M-7: a) 500x, b) 1000x, c) 7000x y c)10000x.....	90
Figura 4.25 Microanálisis elemental de muestra NCRI-M-7.....	91
Figura 4.26 Mapeo de elementos mayoritarios en NCRI-M-7.....	92
Figura 4.27. Microanálisis puntual de muestra NCRI-M-7.....	94
Figura 4.28 Espectro FTIR en muestra MD, NCRI y PKS.....	95
Figura 4.29 Espectro FTIR en muestra NCRI y NCRI-M-7.....	98

---

Figura 4.30 Difractograma de NCRI-M-7.....	100
Figura 4.31 Difractograma muestra a) NCRI y b) NCRI-M-7.....	101
Figura 4.32 Difractograma muestra NCRI ilustrando el índice de cristalinidad.....	103
Figura 4.33 Energía Dispersiva por Fluorescencia de Rayos X : a) NCRI-M-7 y b) NCRI.....	104
Figura 4.34 Diagrama Potencial Z ( $\bar{\zeta}$ ) muestra NCRI-M-7.....	106
Figura 4.35 Micrografía TEM muestra NCRI: a) 200 nm y 1 $\mu$ m, b) EDS.....	108
Figura 4.36 Micrografía TEM muestra NCRI-M-7: a) 1 $\mu$ m, b) Campo Claro a 100 nm c) Campo oscuro a 100 nm.....	109
Figura 4.37 Distribución de Tamaño Partícula.....	110
Figura 4.38 Patrón de difracción a) Au, b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en NCRI-M-7 y c) análisis EDS de NCRI-M-7.....	111
Figura 4.39 Espectro raman de muestra NCRI-M-7.....	113
Figura 4.40 Espectro raman de muestra NCRI.....	114
Figura 4.41 Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a) NCRI y b) NCRI-M-7.....	115
Figura 4.42. Distribución de tamaño de poro para muestra: a) NCRI y b) NCRI-M-7.....	117
Figura 4.43 Termograma de las muestras NCRI y NCRI-M-7: a) TGA y b) DTG.....	118
Figura 4.44 Remoción de As (V), Pb (II) y Cd (II) con NCRI-M-7.....	121
Figura 4.45 Cinética de Adsorción de As (V), Pb (II) y Cd (II) con NCRI-M-7.....	122
Figura 4.46 Capacidades de adsorción de As (V) y Pb (II) en función del tiempo en NCRI-M-7, ajustado a modelos de cinéticas.....	123
Figura 4.47 Capacidades de adsorción de Cd (II) en función del tiempo en NCRI-M-7, ajustado a modelos de cinéticas.....	124
Figura 4.48 Isotherma de Adsorción de NCRI-M-7 a 25 °C, 30 °C y 40 °C: a) As (V), b) Cd (II) y Pb (II).....	128
Figura 4.49 Ajuste de modelo de Langmuir en isotermas de adsorción para Cd (II) por NCRI-M-7 a 25 °C, 30 °C y 40 °C.....	129
Figura 4.50 Ajuste de modelo de Freundlich-Langmuir en isotermas de adsorción para Pb (II) por NCRI-M-7 a 25 °C, 30 °C y 40 °C.....	130
Figura 4.51 Ajuste de modelo de Freundlich en isotermas de adsorción para As (V) por NCRI-M-7 a 25 °C, 30 °C y 40 °C.....	131
Figura 4.52 Modelo de ecuación de Van't Hoff's: a) Cd, b) Pb y c) As.....	139

---

Figura 4.53 Formación de nanopartículas de Fe en NCRI-M-7.....	141
Figura 4.54 Acuocomplejo y los centros de nucleación con Fe en solución para la formación de complejos.....	144
Figura 4.55 Mecanismos de adsorción en NCRI-M-7: a) interacción electrostática y b) enlace iónico. ....	145
Figura 4.56 Espectro FTIR después de proceso de adsorción para AsRM, CdRM, PbRM. ....	147
Figura 4.57 Mecanismo de adsorción: a) complejos sulfuro y b) intercambio iónico con Mg.....	150
Figura 4.58 Mecanismos de adsorción en NCRI-M-7: a) Complejo de esfera interna y b) Complejo de esfera externa.....	152
Figura 4.59 Análisis EDS después de proceso de adsorción: a) PbRM, b) CdRM, y c) AsRM.....	154
Figura 4.60 Mapeo de elementos mayoritarios: a) PbRM, b) CdRM y c) AsRM.....	155
Figura 8.1 Obtención de harina y tamizado.....	187
Figura 8.2 Gráfico de ajuste modelos de isotermas de Adsorción para As (V): a) 25°C, b) 30°C y c) 40°C.....	197
Figura 8.3 Gráfico de ajuste modelos de isotermas de Adsorción para Cd (II): a) 25°C, b) 30°C y c) 40°C.....	198
Figura 8.4 Gráfico de ajuste modelos de isotermas de Adsorción para Pb (II): a) 25°C, b) 30°C y c) 40°C.....	199

---

## NOMENCLATURA

MD	Madera
PKS	Pulpa Kraft
NFC	Nanofibra de celulosa
MFC	Microfibra de Celulosa
NCRI	Pulpa Kraft tratado por hidrólisis ácida, ultrasonificación y <i>cryocrushing</i> .
NCRI-M-7	NCRI con nanopartículas de Fe
NP's	Nanopartículas
TAPPI	Métodos de prueba de <i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
t	Tiempo (minutos)
Ce	Concentración del ion en el equilibrio, (mg/L)
Co	Concentración inicial del ion en la solución, (mg/L)
Ct	Concentración del ion en la solución a un tiempo dado, t, (mg/L)
qe	Concentración del ion adsorbido en el equilibrio, (mg/g)
qe <sub>exp</sub>	Capacidades máximas de adsorción en los resultados experimentales
qe <sub>calc</sub>	Capacidad de adsorción de equilibrio calculadas por modelos cinéticos/isoterma (mg/g)
qt	Concentración del ion adsorbido a un tiempo dado, t (mg/g)
R	Coefficiente de correlación
AsRM	Muestra después de adsorción de NCRI-M-7 con As (V)
CdRM	Muestra después de adsorción de NCRI-M-7 con Cd (II)
PbRM	Muestra después de adsorción de NCRI-M-7 con Pb (II)
$\Delta G^\circ$	Energía libre de Gibbs
$\Delta H^\circ$	Entalpía
$\Delta S^\circ$	Entropía
M <sup>2+</sup>	Iones metálicos
L <sup>-</sup>	metaloides

---

## AGRADECIMIENTOS



Este trabajo se llevó a cabo en los Laboratorios de la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH, con el financiamiento de la Coordinación de la investigación científica- UMSNH-2020, y el APC que fue apoyada por PRODEP.

La colaboración, aportación de recursos y respaldo técnico de: Dra. Ruth Alfaro-Cuevas-Villanueva del Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y el Dr. Raúl Cortés-Martínez de la Facultad de Químico Farmacobiología. Por facilitarme las instalaciones y equipo de Absorción Atómica, que fue parte esencial en la elaboración de este trabajo.

El agradecimiento al Dr. José Guadalupe Rutiaga-Quiñones, M. Luis Fernando Pintor Ibarra y M. Fabiola Pedraza Bocio por el respaldo técnico, colaboración en el proceso y la facilitación de sus instalaciones de Laboratorio Pulpeo Kraft y Química de la Madera de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera (FITECMA) en la UMSNH, para la elaboración de este proyecto.

La colaboración y respaldo técnico del Dr. Francisco Paraguay Delgado del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) en el departamento de Física de Materiales, en Chihuahua, Chihuahua. Por facilitarme las instalaciones y equipo especializado del laboratorio.

La colaboración y respaldo técnico del Dr. Eric M. Rivera Muñoz y Dra. B. Millán Malo; del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México (CFATA), Campus Juriquilla, Querétaro.

El respaldo técnico del Dr. Orlando Hernández Cristóbal en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia (ENES) de

---

la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia, Michoacán. Por facilitarme las instalaciones y equipo especializado del laboratorio.





## Capítulo 1. Introducción

### 1.1 Generalidades

La contaminación del agua por compuestos químicos tóxicos como los metales pesados y los metaloides, procedentes de las fuentes antropogénicas (vertidos de efluentes residuales industriales) y/o de origen natural en los cuerpos de agua (secado de manantiales, erosión, reducción de descarga y nivel freático, etc.), se ha convertido en un problema medioambiental a escala global. Los metales pesados (Cd y Pb) y metaloides (As inorgánico) pueden distinguirse de otros contaminantes ya que no son biodegradables y pueden ser bioacumulados en las diferentes cadenas tróficas (Fu y col., 2013). Además, estos metales se han relacionado con efectos cancerígenos, embriotóxicos, teratogénicos y mutagénicos.

En México, las características fisicoquímicas en diversos cuerpos de agua y del suelo, son determinantes para varios estudios e investigaciones acerca de este tema, debido a la problemática existente en ciertas regiones donde se han reportado niveles de As, Cd y Pb; con altas concentraciones de los estándares establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y normativas locales y/o nacionales. En muchas comunidades en los estados del norte, centro y occidente de México, la población está expuesta a estos contaminantes. De acuerdo con la información del Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática (INEGI), aproximadamente 14 millones de personas viven en zonas de riesgo. (Bundschuh y col., 2012; Galicia-Chacón, 2011)

Para disminuir la concentración en cuerpos de agua, se han empleado muchas técnicas, entre ellas la oxidación/reducción química, la precipitación química, procesos electroquímicos, el intercambio iónico, la filtración por membrana, entre otros. Estos pueden ser difíciles de operar y presentan una baja selectividad, sin embargo, entre esos métodos la adsorción es una técnica flexible, bajo costo y alta eficiencia (Chen y col., 2015; Ahmad and Mirza, 2017, 2018b). La adsorción es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia se transfiere de la fase líquida a la superficie de un sólido y se une por interacciones físicas o químicas, permitiendo un equilibrio cuando la concentración del contaminante adsorbidos del agua es constante (Aguilar, 2010; QU Jihui, 2008; Sala y col. 2010).

La utilización de biomateriales como adsorbentes en diferentes investigaciones, se han encontrado que son eficientes, bajo costo, abundantes, biodegradables y con alta estabilidad (O'Connell y col., 2008). La celulosa es un polímero abundante que se encuentra en diferentes biomateriales como la madera, las semillas, las algas y desechos agroindustriales. La Moringa (*Moringa oleifera Lam.*), es un árbol tropical nativo del noreste de la India, característico por su rápido crecimiento y su fácil adaptación a clima semiárido (Sajithkumar y col., 2016). La moringa en México es abundantemente y se cultiva en toda la costa del Pacífico, obteniendo una gran cantidad de biomasa residual (ramas, corteza, tallos y hojarasca) durante la poda, donde no es aprovechado en su totalidad y es desechado (Rico y col., 2011). Esto lo convierte en un material ideal para la obtención de celulosa y aprovechar el residuo en la región (Valdez y col., 2014; Olson y Fahey, 2011).

La nanofibra de celulosa es uno de los biopolímeros más estudiados por su fácil manejo y su alta funcionalización como material. La alta selectividad de estos biopolímeros como adsorbente se atribuye a los grupos reactivos hidroxilo en los polisacáridos, es decir por su característica hidrofílica, y también debido a la presencia de grupos funcionales iónicos incluyendo amina y carboxilato, etc... (Mahdavinia y Mosallanezhad, 2016). Sin embargo, la celulosa por sí misma no se puede aplicar de manera eficiente en la remoción de ciertos contaminantes.

Se han realizado modificaciones fisicoquímicas para utilizarlo como adsorbente de iones metálicos y/o aniones. La incorporación de nanopartículas metálicas en presencia de polímeros puede ser considerado como una ruta fácil para preparar adsorbentes con características únicas. Algunos estudios llegaron a la conclusión de que muchas nanopartículas de óxido metálico y otras nanopartículas inorgánicas trabajan efectiva y rápidamente en tratamiento de aguas residuales (Fazlzadeh y col., 2018), y en diversos procesos de mejora ambiental (Mondal & Purkait, 2018). Los extractos de plantas son buenos candidatos para la síntesis y unión de nanocompuestos para este fin, una vez que contienen compuestos polifenólicos que pueden reducir y/o oxidar el ión metálico y al mismo tiempo reticular el soporte de los nanocompuestos, protegiendo de la agregación y la degradación de las reacciones (Bolade y col., 2018; Devatha y col., 2018; Zhu y col., 2018).

La adsorción con adsorbentes híbridos depende de las condiciones del proceso y algunos factores como: la síntesis de nanopartículas metálicas, la extracción del soporte, la concentración de contaminantes, modo de operación, las características del nuevo adsorbente (grupos funcionales, propiedades texturales, etc.), la química de la solución (temperatura, pH, fuerza iónica, etc.).

En el presente trabajo se evaluó un nuevo adsorbente sintetizado con nanopartículas de Fe soportadas en celulosa (nanofibras) de Moringa (*Moringa oleífera Lam.*), para remover As (V), Cd (II) y Pb (II) de un sistema simple de solución acuosa simulada, mediante un proceso de adsorción por lote.

### 1.2 Planteamiento del problema

La elevada concentración de contaminantes, ocurrida de manera natural o antropogénica en el agua, es un problema a nivel mundial donde varios países de Asia, Europa y Latinoamérica han estado reportados en los últimos años. La presencia de iones metálicos y metaloides son tóxicos y peligrosos en el medio acuático, representado una gran preocupación mundial debido a sus graves consecuencias para la salud humana, e incluso en concentraciones extremadamente bajas (Liu y col., 2018). Además, estos tipos de metales (Cd y Pb) y metaloides (As) están clasificados como carcinógenos humanos según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) (Pawar y col.; 2018).

En consecuencia, se están realizando numerosos estudios para desarrollar un adsorbente adecuado para la eliminación de contaminantes peligrosos del medio ambiente contaminado (Fawcett y col., 2017; Gilbertson y col., 2015). Entre los diversos métodos conocidos: como la adsorción, la coagulación por precipitación, la electrodiálisis, la separación por membranas, intercambio iónico, entre otras. En general, la adsorción es uno de los métodos más comunes empleados para el tratamiento de aguas contaminadas con iones tóxicos debido a su bajo costo, simplicidad y alta eficiencia (Pawar y col., 2016a). Por lo tanto, es importante que la investigación esté orientada a buscar métodos alternativos para la remoción de As, Cd y Pb empleando procesos que sean de fácil adquisición y bajo costo, como lo es la adsorción.

Los residuos agrícolas-forestales son utilizados frecuentemente en aplicaciones y técnicas similares de adsorción. La extracción de la nanofibra de celulosa, siendo una de las estructuras y composiciones poliméricas más abundantes en estos recursos naturales, son utilizados a menudo como adsorbentes por sus propiedades y características específicas. Sin embargo, no son eficaces para la remoción de algunos contaminantes como los metales pesados y los metaloides, por su naturaleza hidrofílica y polar, por lo que se han realizado varias modificaciones químicas o pretratamientos de la superficie para adecuarlos y mejorarlos. Por ello, se busca la síntesis de un material híbrido o nanocompuesto, conformado por dos o más fases: una matriz, una fase dispersa (partículas) y un compatibilizante (similar a la estructura de la matriz). Diversos nanomateriales orgánicos se pueden utilizar en conjunto con otras nanopartículas metálicas, que pueden proporcionar cambios diversos a la estructura, exhibiendo inusuales combinaciones en sus propiedades superficiales, con un diseño único y original. El uso del compatibilizante ayuda a que se formen fuerzas de atracción o uniones entre la matriz y la fase dispersa (material de carga) (Espitia-Sibaja, 2010).

Las propiedades únicas de las nanopartículas metálicas sintetizadas por métodos con alternativas naturales o biológicas se prefieren sobre los nanomateriales producidos a partir de métodos in situ o ex situ, por procesos convencionales físico-químicos: precipitación, ultrasónicos, técnicas de reducción fotoquímica, microemulsión, descomposición térmica precursores orgánicos, deposición química con vapor, tratamiento hidrotérmico, reacciones sol-gel, las tecnologías de aerosol y láser, etc. Estos procesos convencionales implican el uso de solventes orgánicos y agentes reductores peligrosos y tóxicos. Puede considerarse atractivo para la nanotecnología el uso de otras nuevas técnicas como la síntesis verde, donde utilizan reactivos naturales como extractos (planta, hoja, raíz, vástago y semilla) que proporciona una alternativa, ya que es simple, rentable y relativamente reproducible (Sousa y col., 2015; Saratale y col., 2017). El presente proyecto se propone la deposición o incorporación de nanopartículas de Fe en soportes poliméricos que muestran propiedades estructurales y funcionales mejoradas, generando materiales híbridos adecuados para la remoción de contaminantes As, Cd y Pb (Tanga y col., 2009).

El presente proyecto se propone la síntesis de nanopartículas de Fe soportadas en celulosa (nanofibras), utilizando residuos de *Moringa Oleífera Lam.* y para la adsorción de As, Cd y Pb por lote con solución acuosa a escala laboratorio.

### 1.3 Justificación

La contaminación por As, Pb y Cd es una gran amenaza para la salud pública en muchas regiones del mundo, debido a que sobrepasan los límites máximos permisibles (OMS, EPA; NOM, etc.) a los establecidos  $>0.01$  mg As/L,  $> 0.05$  mg Cd/L y  $>0.015$  mg Pb/L. La presencia de los metales tóxicos (Cd y Pb) y los metaloides (As) disueltos en cuerpos de agua son perjudiciales para las funciones biológicas y son tóxicos, mutagénicos y cancerígenos para el ser humano. Es necesario el uso de medidas correctivas y tratamientos alternativos como la adsorción, que no generen inconvenientes durante la remoción de estos contaminantes (generación de residuos y alto consumo de reactivos); proporcionando una información sustentable para su uso adecuado e integral. El desarrollo de nuevos adsorbentes híbridos sustentables tiene características específicas (selectividad y afinidad) para que sean capaces de remover varios contaminantes tóxicos catiónicos y aniónicos del agua contaminada.

El aprovechamiento de residuos naturales como los lignocelulósicos son de gran importancia por su abundancia en México y su potencial desarrollo como adsorbente. Entre ellos el árbol de *Moringa (Moringa oleifera Lam.)*, el cual es un cultivo importante de crecimiento agroforestal en la región Pacífico, así como en el estado de Michoacán, donde se han obtenido biomasa residual (hojas, tallos, ramas, etc.) con un promedio de 300 a 500 kg por hectárea durante el proceso de poda anual (Rico y col., 2011). Esto lo convierte en un material ideal para la obtención de celulosa y aprovechar el residuo en la región obteniéndolo a bajo costo (Valdez y col., 2014; Olson y Fahey, 2011). Sin embargo, los materiales lignocelulósicos y sus derivados como la nanofibra de celulosa presentan pobre resistencia mecánica, baja capacidad de adsorción y una frecuente contaminación microbiana; limitando la aplicación de estos compuestos como un adsorbente potencial en tratamiento de aguas. Por ello, la síntesis de un nanocompuesto conformado de dos fases se requiere investigar, donde las nanofibras de celulosa por su naturaleza polimérica pueden servir de soporte para nanopartículas metálicas. El uso de infusiones y/o

extractos de residuos de hojas y tallos de la planta actuaron como compatibilizantes de fases y estabilizadores en la síntesis del material. Esto disminuyeron el costo de operación en la síntesis y facilitaron los procesos a gran escala (García-Sánchez y col., 2013).

La modificación o introducción de nanopartículas metálicas, es debido a que se busca un comportamiento similar a un adsorbente natural de aniones y cationes, como el caso de superficies minerales en efluentes. El uso de nanopartículas de Fe para la adsorción se debe a la nula toxicidad y a la capacidad de reacción redox con el agua. Además, de que posee una gran superficie y una alta reactividad, mejorando en conjunto sus propiedades junto con la nanofibra de celulosa (Bolade y col., 2019).

Las aportaciones del presente trabajo son la caracterización y evaluación de un nuevo material híbrido con nuevas propiedades únicas; y la obtención de los parámetros básicos, para conocer el mecanismo de adsorción y el comportamiento en operaciones discontinuos para posteriores aplicaciones para tratamientos de aguas.

### 1.4 Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo General.

Evaluar el efecto que tiene el adsorbente sintetizado con celulosa (nanofibras) y nanopartículas de hierro, derivado de los residuos de la Moringa (*Moringa Oleifera Lam.*) para obtener información de sus propiedades fisicoquímicas de superficie y su capacidad de adsorción con As (V), Cd (II) y Pb (II) en solución acuosa a escala laboratorio mediante sistemas simples discontinuos.

#### 1.4.2 Objetivos Específicos

- Determinar el proceso óptimo de extracción de microfibras mediante el método kraft utilizado en Moringa (*Moringa Oleifera Lam.*).
- Determinar el método de obtención de celulosa (nanofibras) para ser utilizadas como soporte o matriz en el nanocompuesto.

- Definir la síntesis de nanopartículas de Fe (NPs Fe) mediante métodos fisicoquímicos alternativos, que se soportaran en la celulosa (nanofibras), generando el nanocompuesto o adsorbente híbrido.
- Caracterizar el nanocompuesto o adsorbente híbrido para obtener información de sus propiedades fisicoquímicas de superficie: Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía electrónica de transmisión, Área Superficial Específica, Difracción de Rayos X, etc...
- Investigar la cinética y las relaciones de equilibrio en los procesos discontinuos o tipo lote, durante la adsorción en sistemas simples de As (V), Cd (II) y Pb (II) en solución acuosa.
- Determinar los parámetros termodinámicos y los mecanismos de remoción de plomo para los adsorbentes bajo estudio.

### 1.5 Hipótesis

El adsorbente sintetizado por la combinación de celulosa (nanofibras) y nanopartículas de hierro (NCRI-M-7), derivado de residuos de la (*Moringa Oleifera Lam.*), proporciona propiedades fisicoquímicas de superficie que favorecen el proceso de adsorción para As (V), Cd (II) y Pb (II) en solución acuosa a escala laboratorio por sistemas simples discontinuos.

## Capítulo 2. Marco Teórico

### 2.1 El agua y la contaminación del agua por metales pesados

El agua (del latín *aqua*) es una sustancia cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (H<sub>2</sub>O). Es esencial para todos los sistemas vivos y el medio ambiente donde se desarrollan (Aguilar, 2010). Dentro del planeta, el agua es la sustancia más importante conformando el 70 %, sin embargo, solo el 3% es agua dulce y lo podemos encontrar en forma como el vapor de agua y nubes en la atmósfera, agua superficial en lagos arroyos, depósitos y en los acuíferos subterráneos.

El agua tiene varias propiedades importantes, que son cruciales en su papel como disolvente en varias sustancias como sales, ácidos, bases y compuestos con átomos (H, O y N). En cuanto a las diferentes reacciones o cambios químicos se destacan en la formación de diversas especies químicas, afectando la calidad del agua donde es un factor importante para el medio ambiente y el bienestar humano (Manahan, 2007; López-Leal, 2009).

México se ubica entre los países que se consideran con dificultades hídricas e incluso consideradas como una cuenca con escasez de agua. El agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento de agua potable en el mundo, especialmente en áreas rurales. Debido a esto, es de gran importancia conocer su calidad, para relacionar su impacto con la salud pública y medioambiente (Sol-Benítez, 2013; FUSDA, 2008).

Por lo que se considera como un contaminante en el agua a cualquier sustancia que altera las propiedades físico químicas y biológicas del agua, que puede exceder la concentración o los límites máximos permitidos (Gonzalez-Pimentel, 2005). Debido a que el origen de un contaminante puede ser variado, se tiene que pueden ser de forma: antropogénico y natural. Los aportes antropogénicos destacan como fuentes de aguas residuales: a) Aguas domésticas o urbanas, b) aguas residuales industriales, c) escorrentías de usos agrícolas y e) Pluviales. En cuanto al origen de los contaminantes en forma natural en el agua pueden provenir de fuentes geológicas, acción

microbiana en diversos procesos biológicos, etc. (Ramalho, 1996). En aguas naturales se pueden encontrar Metales pesados y algunos halógenos: Arsénico, Berilio, Boro, Cobre, Cromo, Flúor, Hierro, Manganeseo, Mercurio, Molibdeno, Plomo, Yodo, Selenio y Zinc (Manahan, 2007).

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

Se pueden clasificar los metales, según el interés y su impacto ambiental, en cuatro categorías: (1) pesados tóxicos, (2) estratégicos, (3) preciosos y (4) radionúclidos. Los metales de las categorías 1 y 4 son los de mayor interés en eliminarse del medio ambiente. Al considerar el impacto ambiental el conjunto plomo y cadmio se encuentra en primer lugar (Ramos, 2016).

Los contaminantes inorgánicos, con propiedades tóxicas, perturban el equilibrio de los sistemas acuáticos, afectando la salinidad en aguas dulces (Figueruelo y Marino, 2004). Se considera metal pesado a aquel elemento químico que tiene una densidad igual o superior a  $5 \text{ g/cm}^3$ . Son altamente tóxicos y tienden a acumularse en los organismos (cadmio, mercurio, plomo, antimonio, bismuto y uranio) (Ghosh y col., 2012) Los metales pesados pueden ser detectados ya sea en su estado elemental o enlazados en varios complejos con sales. En las aguas superficiales, los metales pesados existen asociados con coloides, partículas y como fase disuelta, aunque debido a su baja solubilidad estos últimos suelen presentarse en concentraciones muy bajas, en forma iónica o como complejos organometálicos.

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 pesado y metaloides presentes en los abastecimientos de agua superficiales y subterráneos, como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente (Cañizares-Villanueva, 2000).

### 2.1.1 Contaminación de Arsénico, Cadmio y Plomo.

La mayoría de los iones de metales pesados son tóxicos para los organismos vivos. Estos mismos son no degradables y son persistentes en el medio ambiente. Por lo tanto, su eliminación de las aguas residuales es importante para proteger la salud pública. La contaminación del agua causa daños irreparables debido al aumento en las actividades industriales y mineras, una serie de metales encuentran su camino a los cuerpos de agua. Muchos informes han aparecido en la literatura frente a la contaminación ambiental debido a metales pesados en el mundo (Ahmed 2004). Las aguas procedentes de las industrias contaminan el agua con diversos metales o complejos metálicos. Por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y el arsénico son muy tóxicas para la flora y la fauna terrestre y acuáticas.

El agua subterránea poco profunda y los principales cuerpos de agua, como una importante fuente de agua potable para muchos países, puede ser susceptible a estas contaminaciones (Zhu y col., 2013). La concentración de contaminantes en el agua de un acuífero depende de varios factores, entre los que destacan concentración de minerales, descomposición, disociación, disolución, tiempo de residencia y cinética de la reacción química (Ortega Guerrero, 2009). Las concentraciones de origen natural de algunos contaminantes en los sistemas de aguas subterráneas en diferentes partes del mundo pueden fluctuar de acuerdo a las condiciones climáticas y geológicas, como lo es el caso del arsénico (Indika y col., 2016).

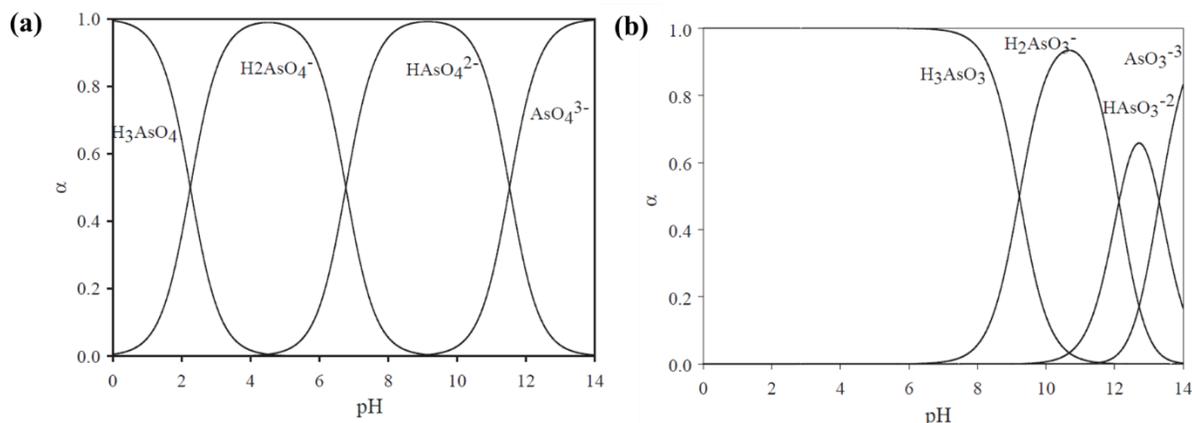
En particular, el cadmio y el plomo son algunos de los metales pesados que se introducen como contaminantes antropogénicos a nivel mundial por diversos procesos (Zhang y col., 2010). La contaminación de cadmio es debido a la manufactura de aleaciones, baterías, pigmentos, plásticos, procesos de minería y refinación (Chen y col., 2019). Fuentes antropogénicas comunes de contaminación por plomo en la minería de aguas subterráneas, fundición, combustión de combustibles fósiles, incineración de residuos sólidos, baterías, pinturas, cables, cerámica y fabricación de vidrio (Grover y col., 2010; Mager y col., 2011). En el caso de arsénico presenta contaminación de plaguicidas, fundiciones, refinación, fertilizantes, desechos industriales y

combustión fósil; y de origen natural de las emisiones volcánicas, sedimentos, rocas y suelo (López-Leal, 2009)

El As, Cd y Pb son elementos de origen natural ampliamente distribuido con diferente porcentaje en la corteza terrestre. La mayoría es extraído y procesado para usos diversos en la industria.

En el medioambiente, el arsénico se combina con oxígeno, cloro y azufre para formar compuestos inorgánicos de arsénico (ATSDR, 2017). La liberación natural de As en sedimentos bajo condiciones oxidantes o reductoras fuertes, pueden provocar el elevado nivel de contaminantes de las aguas. El arsénico aparece junto a varios minerales y entra en el ambiente con algunos compuestos de fósforo y hierro y manganeso. Importantes minerales ricos en As, como arsenolita ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), Olivenita ( $\text{Cu}_2\text{OHAsO}_4$ ), cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ), proustita ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), rejalgar ( $\text{As}_4\text{S}$ ), enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), rejalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), y tennantita ( $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$ ), y arsenopirita  $\text{FeAsS}$  (el mineral más abundante en la naturaleza) (Indika y col., 2016). El arsénico y sus componentes se presentan en forma cristalina, en polvo, amorfa o vítrea. Presenta varias formas alotrópicas: gris metálico, amarillo y negro.

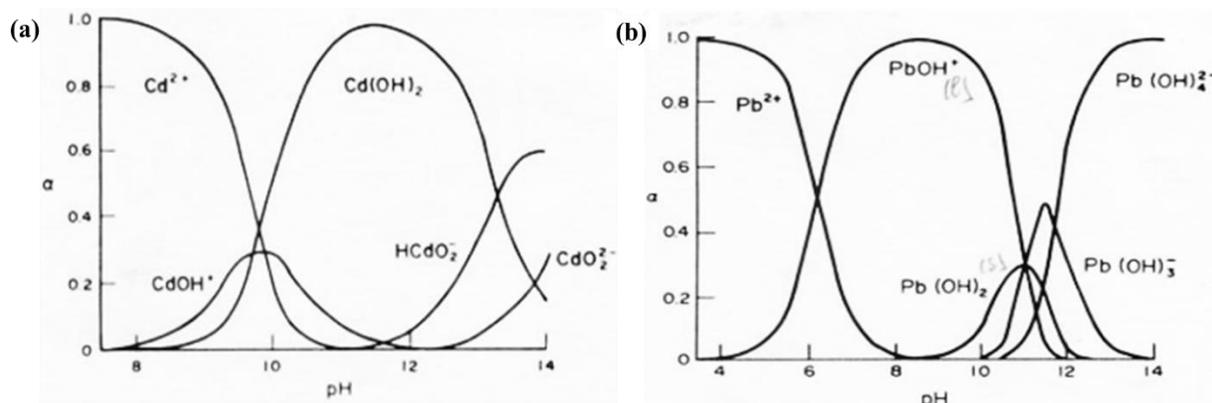
El arsénico puede existir en forma inorgánica y orgánica. En general, los compuestos inorgánicos de arsénico son más tóxicos que los compuestos orgánicos de arsénico. El arsenito [As (III) o ( $\text{AsO}_3^{3-}$ )] es considerablemente más móvil y tóxico que el arseniato [As (V) o ( $\text{AsO}_4^{3-}$ )]. Por lo común se encuentran como oxianiones en dos estados de oxidación: Arseniato (Ácido arsenítico  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  o sus productos de disociación  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) es el anión primario en la superficie del agua aeróbica y arsenito (Acido arsenioso  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  o sus productos de disociación  $\text{H}_4\text{AsO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) es la especie primaria en el agua subterránea, figura 2.1. En general, la forma pentavalente del arsénico tiende a predominar frente a la forma trivalente en las aguas superficiales más oxigenadas que las aguas subterráneas. Sin embargo, en estas últimas no siempre predomina la forma trivalente, pudiéndose encontrar ambos estados de oxidación (López-Leal, 2009; Marín-Rangel, 2011)



**Figura 2.1 Diagrama de distribución de especies As como una función del pH: a) As (V) y b) As (III) (Ghimire, 2003).**

El cadmio es un metal dúctil, de color blanco con un ligero matiz azulado, más blando y maleable que el zinc. El cadmio se encuentra de manera natural en casi todos los minerales de cinc de ahí su extracción. En el caso particular del cadmio (Cd), éste generalmente se presenta en las aguas superficiales como ion libre, mostrando únicamente el estado de oxidación +2, figura 2.2 a. Este ion forma complejos acuosos relativamente estables con el amonio, el cianuro, los haluros y los hidroxilos (Cortés, 2007)

El plomo es un metal escaso, azulado, suave, maleable y dúctil. Forma compuestos con los estados de oxidación de +2 y +4, siendo los más comunes los del estado de oxidación de +2, figura 2.2 b. El plomo es anfótero por lo que forma sales (plumbosas y plúmbicas) y se encuentra presente en un gran número de minerales siendo la forma más común en minerales como galena (PbS), creusita (PbCO<sub>3</sub>) y la anglosita (PbSO<sub>4</sub>). La contaminación del agua por plomo no se origina directamente por el plomo si no por sus sales solubles en agua, que son generadas de manera industrial (Ramos, 2020).



**Figura 2.2 Diagrama de distribución de especies metales pesados como una función del pH: a) Cd (II) y b) Pb (II) (Ghimire, 2003).**

La eficiencia de adsorción de los metales pesados de las soluciones acuosas está muy influenciada por la especiación de los metales en el agua, tabla 2.1. Por ejemplo, el cadmio y el plomo existen principalmente como especies catiónicas Cd(II) y Pb(II) a un pH más bajo y forman un precipitado a un pH más alto. El cadmio existe como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  y  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{HCdO}_2^-$ ,  $\text{CdO}_2^{2-}$  y el Pb tiene como especies  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  y  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$  a diferentes valores de pH (Chen y col., 2015; Ahmad and Mirza, 2016, 2018b).

El estado de oxidación del arsénico (arsenito o arsenato), y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox y el pH. el arsénico existe principalmente como especie aniónica o neutra dentro de un amplio rango de pH (3 a 10). De hecho, el arsénico es un elemento singular entre los metaloides y elementos formadores de oxianiones por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6.5-8.5) (Zhu y col., 2013 y Sol-Benítez, 2013).

**Tabla 2.1 Estabilidad y predominio de las especies de As, Cd y Pb variando los rangos de pH en solución acuosa.**

<b>As</b>	<b>pH</b>	<b>0-4</b>	<b>0-8</b>	<b>4-14</b>	<b>9-14</b>
	As (V)	$H_3AsO_4$	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	$AsO_4^{3-}$
	<b>pH</b>	<b>6-12</b>	<b>6-14</b>	<b>10-14</b>	<b>11-14</b>
	As (III)	$H_3AsO_3$	$H_2AsO_3^-$	$HAsO_3^{2-}$	$AsO_3^{3-}$
<b>Pb</b>	<b>pH</b>	<b>0-8</b>	<b>4-12</b>	<b>8-12</b>	<b>10-14</b>
	Pb (II)	$Pb^{2+}$	$PbOH^+$	$Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_3^-$ $Pb(OH)_4^{2-}$
<b>Cd</b>	<b>pH</b>	<b>0-11</b>	<b>8-12</b>	<b>8-14</b>	<b>11-14</b>
	Cd (II)	$Cd^{2+}$	$Cd(OH)^+$	$Cd(OH)_2$	$HCdO_2^-$ $CdO_2^{2-}$

Las estancias gubernamentales a nivel mundial desarrollan reglamentos y recomendaciones para proteger la salud pública, donde los reglamentos en algunos países pueden ser impuestos por ley. Los reglamentos y recomendaciones pueden ser expresados como «niveles que no deben excederse» en el agua o alimentos y se basan generalmente en niveles que afectan en la salud de seres humanos. En ciertas ocasiones estos «niveles que no deben excederse» difieren entre organizaciones gubernamentales debido a los diferentes tiempos de exposición (una jornada de 8 horas al día o de 24 horas al día) y tipos de exposición (Iruretagoyena, 2012).

Los límites máximos permisibles de los metales estudiados para el caso de agua potable y de consumo, establecido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea (UE), tabla 2.2, son:

**Tabla 2.2 Límites máximos permisibles de los metales pesados para el agua según la EPA, OMS y UE.**

Metales	Límites máximos permisibles (mg/L)		
	EPA	OMS	UE*
As	0.05	0.01	0.01
Cd	0.005	0.003	0.005
Pb	0.015	0.01	0.01

\*Directiva 98/83/EC de Europa.

En el caso de México, donde las fuentes principales de contaminación de metales pesados que se pueden presentar en descargas de aguas (ríos, lagos, drenajes, etc.) y el uso en diversos giros de la industria son reglamentados por las Norma Oficial Mexicana (NOM) y las Normas Mexicanas (NMX) vigentes. También son consideradas las características que debe tener el agua potable, el agua para uso recreativo y de consumo de bebidas embotelladas dentro de las NOM, indicando el Límite Máximo Permissible (LMP) de metales pesados. La NOM-001-SEMARNAT-1996 y PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017 indican las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales y sus LMP de una concentración de cadmio total entre 0.05 a 0.2 mg/L, la concentración de arsénico total entre 0.1 a 0.2 mg/L y la concentración de plomo de 0.05 a 5 mg/L, en promedio mensual (dependiendo del uso que reciban estas aguas). La NOM-002-SEMARNAT-1996 indica las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, en el que han establecido un LMP de descarga en el cuerpo de agua de 1 mg/L en Pb, 0.5 mg/L de Cd y As, en promedio mensual. La normatividad mexicana para aguas residuales industriales a efluentes (NMX-AA-051-SCFI-2016) y consumo humano (NOM-201-SSA1-2015) ha establecido un límite máximo de 0.003 mg/L de Cd, 0.01 mg/L de Pb, 0.01 mg/L de As (Chitpong y Husson, 2017).

La NOM 127-SSA1-1994 y PROY-NOM-127-SSA1-2017 mencionan que la concentración de metales y metaloides en el agua de uso y consumo establecen criterios para el LMP. En el PROY-NOM-127-SSA1-2017 establece que el límite permisible para plomo es 0.01 mg/L, en arsénico será de 0.025 mg/L y para cadmio será de 0.005 mg/L. Solo para el cadmio y arsénico en

todas las localidades, se ajustará de conformidad con la tabla de cumplimiento gradual, tabla 2.3. Esta modificación programó una disminución anual de 0.005 mg/L, partiendo de un valor de 0.05 mg/L hasta 0.025 mg/L. El As en el agua potable en México se encuentran con niveles por encima del valor de referencia de la OMS de 10 µg / L.

**Tabla 2.3 Cumplimiento gradual para arsénico y cadmio (PROY-NOM-127-SSA1-2017, 2019).**

Localidad	Año	Límite permisible de arsénico (mg/L)	Límite permisible de cadmio (mg/L)
Mayor de 500,000 habitantes	2020	0.01	0.003
Entre 50,000 y 499,999 habitantes	2022		
Menor de 50,000 habitantes	2025		

### 2.1.2 Efectos de Salud Pública por Arsénico, Cadmio y Plomo.

Los metales tóxicos como el plomo, el cadmio y los metaloides (arsenito/arsenato), son perjudiciales para las funciones biológicas y son los contaminantes prioritarios que preocupan seriamente a la salud humana debido a su alta toxicidad incluso en concentraciones extremadamente bajas (Pawar y col., 2018). Además, estos tipos de metales y metaloides están clasificados como carcinógenos humanos según la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) (Tchomgui y col., 2012). Estos compuestos no se metabolizan fácilmente, son de peso molecular muy alto, por lo que pasan al corriente sanguíneo causando daño a diversos órganos durante el tiempo.

La OMS menciona que más de medio millón de muertes al año son causadas por la exposición al plomo, lo que ha impulsado la investigación sobre la eliminación del plomo del agua. En los niños, la sobreexposición al plomo provoca inflamación del nervio óptico, ataxia, daños cerebrales (encefalopatía), convulsiones, ataques y alteración de la conciencia. En los adultos provoca hipertensión arterial, daños en los órganos reproductores, fiebre, dolores de cabeza, fatiga,

vómitos, anorexia, dolor abdominal, estreñimiento, dolor en las articulaciones, incoordinación, insomnio, irritabilidad y diversos síntomas relacionados con el sistema nervioso (Orisakwe y col., 2014; Jaishankar y col., 2014).

El cadmio provoca graves daños en los riñones y los huesos. Su acumulación en el cuerpo humano provoca náuseas, dolores de cabeza, fatiga, salivación, diarrea, calambres musculares, degradación renal, problemas pulmonares crónicos, deformación del esqueleto, bajos niveles de hierro en la sangre roja y disnea (Orisakwe y col.,2014; Jaishankar y col.,2014, Mohan y col.,2007). El cadmio está clasificado como un carcinógeno humano de categoría 1 por la IARC debido a sus potentes características con el cáncer de pulmón, y también la exposición laboral al cadmio está asociada a los cánceres de próstata, páncreas y riñón (Yap y col., 2017).

La exposición a largo plazo al arsénico puede causar alta mortalidad en recién nacidos, problemas dérmicos, problemas reproductivos, enfermedades cardiovasculares y de pulmón (Khan y Ravikumar, 2013). Los compuestos de arsénico inorgánico están clasificados como carcinógenos del grupo 1 por la IARC. La ingestión de arsénico está asociada a con los cánceres de piel, vejiga, pulmón, riñón e hígado y esta evidencia proviene de estudios epidemiológicos de fundidores de mineral de arsénico, trabajadores de plaguicidas y personas expuestas a agua potable que contiene arsénico (Rossman, 2003)

Por todo esto, es necesario para la industria instalar procesos de tratamiento adicionales para remover bajas concentraciones de iones metálicos de sus efluentes. Los procesos de adsorción procesos que se consideran como de mayor uso en el tratamiento de este tipo de descargas, por lo que es muy importante evaluar la afinidad, capacidad y cinética de varios adsorbentes e intercambiadores iónicos para diferentes iones metálicos.

## 2.2 Procesos de remoción de Arsénico, Cadmio y Plomo.

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas con metales pesados y metaloides incluyen: electroquímicos, oxidación-reducción, ultrafiltración, coprecipitación, intercambio iónico, tecnologías de membrana y electrodiálisis; pero son costosos, ineficientes (baja selectividad y capacidad) y de difícil manejo, especialmente cuando la concentración del soluto es muy baja (Cañizales-Villanueva, 2000; Lito y col. 2012). La selección del método dependerá del tipo de contaminante, volumen a tratar la concentración y el costo de tratamiento. Sin embargo, algunos de estos métodos se utilizan para la remoción de arsénico actualmente: intercambio iónico, adsorción, ósmosis inversa, tecnología de membranas, coagulación y floculación (Aliota y col., 2008; Bhatnagar y col., 2011). Las tecnologías actuales para la remoción de Cd, Pb y As en aguas residuales carecen de afinidad y selectividad suficiente para reducir las concentraciones residuales a los niveles dictados por las regulaciones gubernamentales que son más rigurosas.

La adsorción es uno de los métodos más utilizados en la remoción de metales pesados y metaloides. Este es un método eficiente debido a su bajo costo, flexibilidad, diseño simple, alta eficiencia, fácil manejo y alta selectividad (Gutiérrez, 2016).

Para los procesos de adsorción de As(V), Cd (II) y Pb (II) se encuentran una amplia bibliografía relacionada a diversos materiales naturales a escala nanométrica utilizados para el tratamiento. Sin embargo, los adsorbentes híbridos o nanocompuestos (NP's de Fe y matriz polimérica) presentan una alta capacidad de adsorción, son muy limitados por ello es necesario realizar investigaciones relacionadas a estos materiales y su proceso de adsorción.

Sharma y col. en el 2010 prepararon perlas poliméricas con nanopartículas incorporadas por polimerización en suspensión, y luego se produjeron partículas micro y nano de carbón activado impregnadas con hierro (< 100 nm). Encontraron una mejor absorción en el rango de pH 6.5-7.5. Las perlas de polímero con tamaño nano mostraron una buena capacidad de adsorción de 15 µg/g de As (III) y 5 µg/g de As (V). El resultado interesante fue que no se necesitaban tratamientos pre y post para el adsorbente utilizado en este estudio.

Como plantea Ahmad y Mirza en el 2018, un nuevo nanocompuesto de quitosano y óxido de hierro (CS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fue generado utilizando el método de síntesis verde con el uso de jugo de limón, 0.1 M de FeCl<sub>3</sub> y 0.1 M de NaOH. Los resultados obtenidos fueron 204.318 mg/g en Cd (II) y 214.923 mg/g para Pb (II) en sus capacidades máximas de adsorción. El nanocompuesto se considera un sorbente eficiente y ecológico para la eliminación de elementos de Cd (II) y Pb (II) potencialmente tóxicos de las aguas residuales.

Un estudio realizado por Pawar y colaboradores en el 2018, aborda la eliminación de plomo, cadmio y arsénico tóxicos utilizando perlas que fueron compuestas de carbón activado, alginato, arcilla modificada con óxido de hierro. Se evaluaron sistemas simples y ternarios para determinar su efectividad encontrando que el orden de adsorción fue de Pb>Cd>As con una capacidad de adsorción de 74.2, 41.3 and 5.0 mg/g, respectivamente. Este adsorbente tiene un alto potencial, respetuoso con el medio ambiente y rentable.

En el año 2019, Dong y colaboradores mencionan la síntesis de NP's de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando como soporte nanocelulosa cristalina, a través del proceso hidrotermal. Los resultados indicaron que el nuevo material puede ser utilizado para la adsorción de As(III) y As (V) obteniendo capacidades de adsorción altas correspondientes a 13.866 mg/g y 15.712 mg/g, ocurre en un pH 7- 3, respectivamente.

### 2.2.1 Adsorción con nanomateriales

La adsorción con nanomateriales es una alternativa favorable y factible debido a su bajo costo y alta eficiencia. Los procesos de adsorción son los más utilizados para la eliminación de contaminantes tipo inorgánico en soluciones acuosas a bajas concentraciones, sobre todo para aquellas aguas que contienen metales pesados u otras especies químicas inorgánicas (Hidalgo, 2010). En los últimos años, el desarrollo de la nanotecnología ha mostrado un notable potencial para la remediación de los problemas ambientales. Para resolver los defectos de adsorbentes tradicionales, los nanomateriales se utilizan como la última tecnología para eliminar los iones de metales pesados en las aguas residuales. En comparación con los materiales tradicionales, los adsorbentes con nanoestructura (nanotubos de carbón, compositos en base de carbón, grafeno,

nanometales u óxidos metálicos, y sorbentes poliméricos) han mostrado una eficiencia mucho más alta y las tasas de remoción más rápidas en el tratamiento del agua (Xiantao Wang y col., 2012).

Los nanomateriales deberían satisfacer los siguientes criterios:

- Los nanosorbentes por ellos mismos no deben ser tóxicos.
- Los nanosorbentes presentan capacidades de adsorción relativamente altos y selectividad a baja concentración de contaminantes.
- El contaminante adsorbido pueda ser removido de la superficie del nanosorbente fácilmente.
- Los adsorbentes pueden ser infinitamente reciclados.

Los materiales a base de carbón son de los adsorbentes más utilizados para purificar el agua contaminada, todavía no se ha logrado reducir la concentración de contaminantes en niveles de ppb o  $\mu\text{g/L}$  (Rahmani y col., 2010). Los minerales de hierro han sido reconocidos como un medio efectivo de remoción para diversos metales pesados como el As (III) y As (V), Cr (VI) y Pd (II).

En estudios recientes, nanoestructuras de hierro y óxido de hierro han demostrado ser materiales de alta eficiencia para la eliminación de metales pesados mediante la reducción o la adsorción (Mondal & Purkait, 2018; Fazlzadeh y col., 2018). Sin embargo, hay dos grandes desafíos cuando se utilizan estos nanomateriales. Uno viene de la facilidad de oxidación/disolución de las nanopartículas de Fe puros, especialmente en solución ácida. El otro es la dificultad de reciclar estas NPs con un tamaño tan pequeño (Bolade y col., 2019).

Para proteger los NP's metálicas contra la oxidación, una estructura de cubierta a menudo se introduce, incluyendo sílice, polímero, carbono y los metales nobles. Y para superar esta problemática y para evitar que los contaminantes retenidos en los nanomateriales sean liberados, los investigadores están tratando de integrar estas NP's en un sustrato donde sean fácilmente separables, el sustrato más típico es de carbono debido a su bajo costo y su alta superficie específica (Akhtar y col., 2013).

Puesto que las fibras vegetales son materiales conformados químicamente en su mayoría por carbono, estos son ideales para la formación de bionanocompositos debido a que ofrecen

muchas ventajas únicas en términos de resistencia, densidad más baja, una mejor compatibilidad en la matriz y su propiedad reciclable (Makarow y col., 2014).

### 2.3 Procesos de Adsorción

La adsorción es la remoción, por adherencia de las impurezas (líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos) de la sustancia o adsorbato en la superficie (poros y superficie interna) del sorbente en una interface entre dos fases (líquido-sólido, líquido-gas, etc.) (Metcalf, 2004).

El sistema de adsorción por lote se usa para adsorber solutos de disoluciones líquidas cuando las cantidades tratadas son pequeñas, como en la industria farmacéutica y otras. Generalmente se utiliza tanques con un sistema de agitación (Geankoplis, 2004). El adsorbente se pone en contacto con la solución a tratar en un tanque, manteniéndolo en suspensión mediante agitación, asegurando la homogeneidad y la buena transferencia de materia entre las fases sólida y líquida.

#### 2.3.1 Cinética de Adsorción.

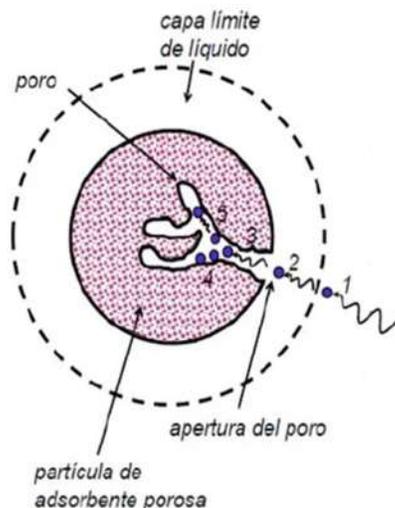
La cinética de adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interface sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad de remoción en el efluente, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso (Hidalgo-Vázquez, 2010). Generalmente al inicio del proceso las fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente se encuentran en un estado de instauración. Dependiendo de la estructura del adsorbente, hay diferentes mecanismos de difusión externa (película líquida) e interna (poro o superficial), donde algunos dominan en el proceso y algunas veces compiten o cooperan entre ellos. El mecanismo dominante depende del sistema adsorbato-adsorbente en cuestión, así como de las condiciones del proceso (Cortés-Martínez, 2007).

En solución acuosa, existen tres interfaces que intervienen en el proceso de adsorción: (1) adsorbato-agua, (2) adsorbato-adsorbente y (3) agua-adsorbente. La interacción adsorbato-adsorbente está determinada por la química superficial del adsorbente, mientras las interacciones adsorbato-agua y agua-adsorbente están relacionadas a la solubilidad de ambos. En este caso, la solubilidad del soluto es, por mucho, el factor más significativo para determinar la intensidad de esta primera fuerza de inducción. Esto es, mientras más pequeño sea la afinidad del adsorbato por el solvente, o menor su solubilidad en el mismo, será mayor la atracción hacia la interface del sólido para que esta sustancia pueda ser adsorbida. En el caso de soluciones acuosas, lo anterior aplica dependiendo del carácter hidrófobo o hidrófilo del adsorbato o compuesto en cuestión (Gutiérrez, 2016).

El grado de adsorción depende de la energía de interacción adsorbato-adsorbente, donde las especies disueltas son concentradas en la superficie del sólido por reacción química (quimisorción) o atracción física (fisorción). Además, la presencia de iones metálicos en solución involucra varios mecanismos que deben ser considerados en el fenómeno global de adsorción y muchos de estos pueden ser descritos en términos de la química de coordinación.

El proceso de adsorción se presenta en 4 etapas cinéticas principales, figura 2.3, (Cortés-Martínez, 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 2.3 Procesos de transporte en adsorción.**

Los factores que influyen en el proceso de adsorción son la concentración de biomasa, el efecto, los sitios de unión, la temperatura, la concentración de cationes y aniones y los procesos de pretratamiento del adsorbente. El efecto de pH juega un papel importante debido a los sitios de enlace de la superficie del material, así como la química de aniones o cationes en solución. La adsorción de cationes puede estar favorecida para valores de pH superiores a 4.5, mientras que la adsorción de aniones se encuentra entre valores de 1.5 a 4, en este valor la competencia de los cationes y aniones por los mismos sitios de intercambio en la superficie da como resultado una menor captación de los cationes (Tenorio-Rivas, 2006; Lito y col., 2012).

### 2.3.2 Mecanismos de remoción

La adsorción de los contaminantes en nanocompuestos es un proceso complejo que puede involucrar diferentes mecanismos incluyendo: la quimisorción, complejos de metálicos, intercambio iónico, precipitación, fisisorción, naturaleza química de los contaminantes y bionanocompositos, las condiciones de eliminación (por ejemplo, pH, temperatura y fuerza iónica) y características estructurales (por ejemplo, porosidad) juegan un papel importante en la determinación de los mecanismos implicados que a su vez afectará a la tasa de adsorción (Sosa y col. 2015).

Según la naturaleza del enlace de adsorción se tiene diferentes tipos de mecanismos como lo menciona Crittenden y col., en el 2005., donde la mayor parte de los fenómenos se llevan a cabo de forma simultánea:

**Adsorción por intercambio iónico.** En este proceso el adsorbato y el adsorbente se atraen por fuerzas electrostáticas. Los iones del soluto se concentran en la superficie del adsorbente, con cargas eléctricas de signo contrario a los iones del soluto, siempre uno con mayor carga que otro pues es un factor determinante en el proceso, 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 fisorción, el adsorbato está unida por fuerzas físicas o de dispersión; es decir con movilidad de interface. Usado en la mayoría con 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. La adsorción es rápida y reversible debido a que el adsorbato desorbe en respuesta a una disminución de la concentración en la solución. El proceso es exotérmico y el calor de adsorción va de 4 a 40 KJ/mol.

**Adsorción química.** Llamado adsorción activa o quimisorción. Se lleva a cabo cuando hay interacción química entre adsorbato y adsorbente. Esta fuerza de interacción se lleva a cabo con enlaces químicos (covalente o iónico) en centros activos del adsorbente, pues sufre transformaciones en su naturaleza química. Suele utilizarse temperaturas altas. Describe una adsorción irreversible ya que el adsorbato reacciona químicamente con la superficie formando monocapa. El enlace puede ser específico para un sitio particular o grupo funcional en la superficie del adsorbente.

### 2.3.3 Modelos de cinética de proceso de adsorción

Las cinéticas de adsorción fueron estudiadas entre 1906 y 1918, para dar la explicación por medio de modelos matemáticos.

### Modelo cinético de primer orden (Lagergren)

El modelo cinético de Lagergren, describe la velocidad de adsorción basado en la capacidad de adsorción del sólido (adsorbente) de forma superficial, representada en la ecuación 2.1 (Cortés-Martínez, 2007; Lagergren, 1898):

$$q_t = q_e (1 - e^{(-K_L t)}) \quad (2.1)$$

Dónde:

$q_e$  = Concentración del ion adsorbido en el equilibrio por la cantidad de adsorbente (mg/g)

$q_t$  = Concentración del ion adsorbido en tiempo por cantidad del adsorbente (mg/g)

$K_L$  = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo primer orden (min<sup>-1</sup>)

$t$  = tiempo (min)

### Modelo cinético de Elovich

El modelo de Elovich, utilizado para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, sin embargo, se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, se expresa de la siguiente manera ecuación 2.2 (López-Leal, 2009):

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (2.2)$$

Dónde:

$q_t$  = Es la cantidad de ion adsorbido al tiempo t (mg/g)

$a$  = Es la velocidad de adsorción inicial (mg/g min)

$b$  = Constante de desorción (g/mg)

$t$  = tiempo (min.)

### Modelo pseudo-segundo orden

La cinética de biosorción puede ser descrita por el modelo de pseudo-segundo orden. La ecuación 2.3 indica la velocidad inicial en que se lleva a cabo la reacción química entre el adsorbato y el adsorbente en sitios activos, dado en forma lineal ecuación 2.3 y 2.4 (Ho y col., 200):

$$q_t = \frac{2Kt(q_e^2)}{1 + (2Kq_e t)} \quad (2.3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$$

Dónde:

$q_t$  = Concentración del ion adsorbido en el tiempo por cantidad de adsorbente (mg/g)

$t$  = Tiempo (min)

$q_e$  = Concentración capacidad de adsorción en equilibrio por cantidad de adsorbente (mg/g)

$K_2$  = Constate de velocidad en el equilibrio de la ecuación (g/mg min)

#### 2.3.4 Equilibrio de Adsorción.

Dentro del proceso de adsorción, el resultado es la remoción de un adsorbato de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad de adsorbato remanente en la solución se encuentra en equilibrio con la cantidad que se concentra en dicha superficie. El *coeficiente de distribución* es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser en función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores.

Se representa esta distribución expresando la cantidad de adsorbato removido por unidad de peso de adsorbente ( $q_e$ ), como función de la concentración de adsorbato remanente en la solución en el equilibrio ( $C_e$ ) a una temperatura fija, se conoce como isoterma de adsorción (Cortés-Martínez, 2007).

### 2.3.5 Modelos de Isotherma de Adsorción.

La modelación de equilibrio de adsorción o de la capacidad de adsorción consiste en representar el estado de equilibrio que determinan las concentraciones de adsorbato en la solución y sobre el material adsorbente; es decir, la modelación consiste en buscar una relación de los valores  $q_e$  y  $C_e$ .

La predicción de la velocidad de adsorción para la eliminación de contaminantes es crucial para el diseño eficaz de los sistemas. En esta perspectiva, se han hecho intentos para describir las condiciones de equilibrio de adsorción utilizando modelos matemáticos. Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones. Entre los modelos o ecuaciones más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich, Gibbs, BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Valencia, 2012).

**Modelo de Langmuir.** El modelo de Langmuir para modelos no lineales más sencillos. Este modelo empírico asume adsorción monocapa en un número finito de sitios que son idénticos y equivalentes, sin ninguna interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes. De acuerdo con este modelo, una vez una molécula ocupa un sitio, hay más sitios de adsorción (Hidalgo-Vázquez, 2010). La fórmula de la ecuación 2.5 que describe este modelo es:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.5)$$

Dónde:

$C_e$  = concentración del ion en equilibrio (mg/L)

$q_e$  = concentración del ion adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g)

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

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

**Modelo de Freundlich.** La isoterma de Freundlich es un modelo empírico que describe la adsorción no ideal y reversible, es responsable de la formación de multicapas con una distribución no uniforme de adsorción por calor y las afinidades sobre superficies heterogéneas (Asmaly y col., 2015).

La ecuación de Freundlich, ecuación 2.6, se rige por la formula general:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2.6)$$

Dónde:

$q_e$  = concentración del ion adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g)

$K_F$  = constante de Freundlich (mg/g) · (L/mg)<sup>1/n</sup>

$n_F$  = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

$C_e$  = es la concentración del ion en equilibrio (mg/L)

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

**Modelo de Langmuir Freundlich.** La isoterma de Langmuir-Freundlich o Sips es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas. A bajas concentraciones de adsorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de adsorbato predice una capacidad de biosorción en mono capa característica de la isoterma de Langmuir (Foo y col., 2010).

La ecuación de Langmuir-Freundlich puede ser expresado mediante la siguiente, ecuación 2.7:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + (a_{LF} C_e)^{n_{LF}}} \quad (2.7)$$

Donde:

$q_e$  = cantidad de ion retenido en el adsorbente (mg/g)

$C_e$  = concentración del ion en equilibrio (mg/L)

$K_{LF}$ ,  $a_{LF}$  y  $n_{LF}$  = son constantes empíricas

**Modelo de Redlich-Peterson.** Es un modelo empírico que también combina las características de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Es una ecuación versátil que puede ser aplicado ya sea en la adsorción homogéneo o heterogéneo, en un amplio intervalo de concentración de sorbato. Usado para remoción de metales pesados, ecuación 2.8:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (2.8)$$

Donde:

$q_e$  = cantidad de ion retenido en el adsorbente (mg/g)

$C_e$  = concentración del ion en equilibrio (mg/L)

$K_R, a_R$  y  $\beta$  = son constantes empíricas.

## 2.4 Material Lignocelulósico.

### 2.4.1 Componentes y clasificación de partículas de Celulosa.

**Celulosa.** Es un polisacárido completamente lineal que está compuesto de moléculas de D-glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ), monosacárido formado a través de la fotosíntesis del Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ), que se enlaza sucesivamente a través de un enlace glucosídico  $\beta$  (1-4), figura 2.4. Las unidades de glucosa son unidas cuando el agua es eliminada por la combinación de grupos  $H^+$  y  $OH^-$ . A partir de su estructura lineal, la D-glucosa sufre una ciclación hacia su forma hemiacetálica para dar sus formas furano y pirano (D-glucofuranosa y Dglucopiranososa) que a su vez presentan anómeros alfa y beta. Estos anómeros no presentan diferencias de composición estructural, pero si diferentes características físicas y químicas.

Cada molécula añadida es rotada  $180^\circ$  y la unión de dos unidades de glucosa da como resultado un disacárido llamado Celobiosa. La aglomeración de varias unidades de glucosa forma

una estructura polimerizada conocida como celulosa ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>, donde n es el grado de polimerización máximo de 200 (Eugenia-Rodríguez, 2005).

La celulosa es un polisacárido insoluble en agua, por lo que es altamente hidrofílica en solvente orgánico, en ácido y álcalis diluidos. Está presente de forma abundante en la pared celular, debido a que tienen la tendencia de formar puentes de hidrógeno, por lo que existen enlaces con fuerzas intermoleculares, tiene un efecto importante en la reactividad que presentan las estructuras celulósicas. El enlace hidrógeno intermolecular permite una estructura cristalina por lo que es difícil de penetrar por disolventes y reactivos, sin embargo, la misma estructura presenta zonas desordenadas o amorfas donde es más accesible a las reacciones químicas, y permite efectos de adsorción cuando está en solución acuosa. Sin embargo, la estructura cristalina se puede romper con procedimientos mecánicos (González-Pimentel, 2005; Eugenia-Rodríguez 2005).

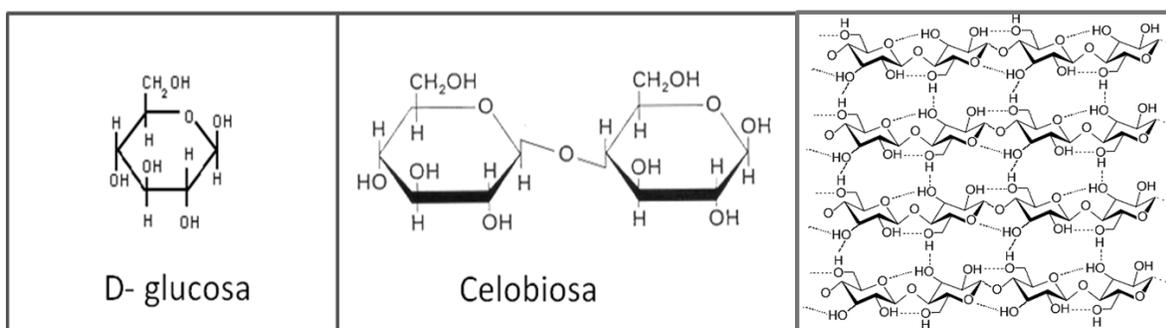
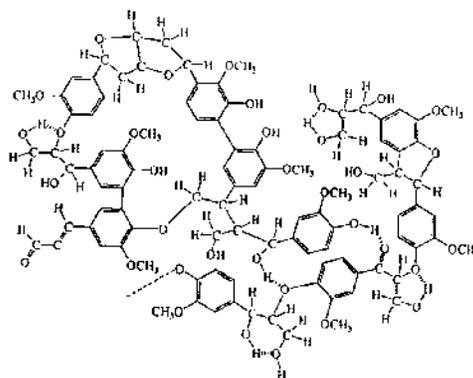


Figura 2.4 Estructura química de la Celulosa

**Hemicelulosa.** Sustancia amorfa heteropolisacárido, es decir compuesta de varios polisacáridos tales como manosa, galactosa, arabinosa, xilosa y en algunos casos ramnosa y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico. Comprende entre el 15 y 30 % de la sustancia de la pared celular y se encuentran en unión con celulosa. Son compuestos solubles en agua y soluciones alcalinas. Las moléculas de hemicelulosa son cadenas al igual que la celulosa, sin embargo, el grado de polimerización es más pequeño a un 150. La hemicelulosa es de naturaleza hidrofílica, soluble en álcali y fácilmente hidrolizada en ácidos (Espitia-Sibaja, 2010).

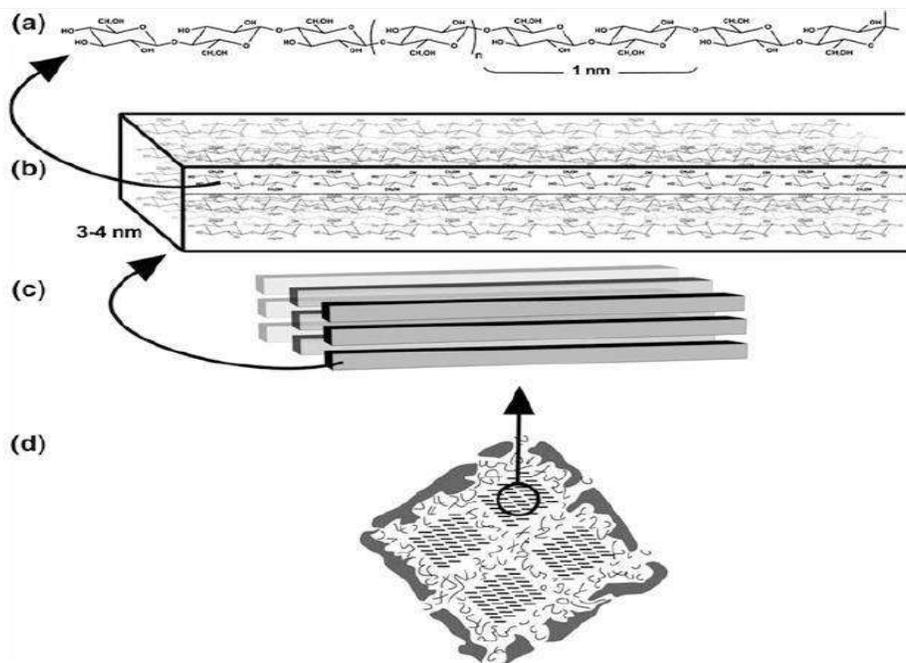
**Lignina.** Es una sustancia polimérica, es polifenólico, insoluble y considerado un heteropolímero amorfo, figura 2.5. Presente en las paredes de las células y tejidos vegetales, dando rigidez y dureza. Comúnmente combinado con celulosa, carbohidratos u otros compuestos, por lo que no es tóxica al medio ambiente (Eugenia-Rodríguez, 2005).



**Figura 2.5 Estructura Lignina.**

Existen diferentes tipos de lignina dependiendo del tipo de material lignocelulósico; lignina de maderas, lignina de frutos y hojas; difieren en la sustitución del radical metoxilo (-OCH<sub>3</sub>) y el grado de enlaces carbono-carbono entre los grupos fenilo. La lignina por su naturaleza química no es hidrolizable por ácidos o álcalis, pero fácil de oxidar (Espitia-Sibaja, 2010).

**Partículas de celulosa.** La composición química y la estructura celular de fibras naturales son bastante complicados. Básicamente se constituyen de celulosa, lignina, hemicelulosa, pectina, pigmentos y los extractos pueden encontrarse en bajas cantidades. Una fibra elemental de una planta es una sola unidad típicamente de una longitud de 1 a 50 mm y un diámetro de alrededor de 10 a 50  $\mu\text{m}$ . Las fibras vegetales son tubos microscópicos y consisten en varias paredes celulares. Estas paredes celulares se forman de microfibras de celulosa con un diámetro 10-30 nm y se componen de 30-100 moléculas de celulosa, figura 2.6 (Naheed y col., 2014; Ida y col., 2015). La celulosa muestra una estructura jerárquica conformada por cadenas cristalinas que se agregan mediante fuerzas *van der Waals* y enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares.



**Figura 2.6** Fibras de celulosa. a) cadena de celulosa, b) fibrilla elemental c) microfibrilla d) cuatro microfibrillas, lignina y hemicelulosa.

La nomenclatura de partículas de celulosa no ha sido estandarizada y debido a esto hay un uso inconsistente de los términos en la literatura para describir este material. Se considera que nueve tipos de partículas describen las principales partículas basadas en celulosa, que típicamente difieren entre sí en función de los materiales de origen de la celulosa y el método de extracción de partículas. Cada tipo de partícula es distinto, tiene un tamaño característico, una relación de aspecto, morfología, cristalinidad y propiedades, tabla 2.4. Utilizamos el término nanopartículas de celulosa (CN o NC) para referirnos ampliamente a varios de los tipos de partículas que tienen al menos una dimensión en la nanoescala o microescala (MFC, NFC, CNC, t-CNC, AC y BC) y macroscópica (WF, PF y MCC).

**Tabla 2.4 Clasificación de estructuras de celulosa.**

Estructura Celulósica	Tamaño de partícula			Cristalinidad (%)	I $\beta$ (%)	Proceso y/o Tratamiento	Referencia
	Longitud ( $\mu$ m)	Ancho (nm)	Altura (nm)				
WF and PF	> 2000	20-50 ( $\mu$ m)	20-50 ( $\mu$ m)	43-65	-	Pulpeo Kraft	Klemm y col., 2005; Araki y col., 1999
MCC	10-50	10-50 ( $\mu$ m)	10-50 ( $\mu$ m)	80-85	-	Hidrólisis Ácida / álcalí	Bondeson y col., 2006; Levis and Deasy, 2001; Duran y col., 2012;
MFC	0.5-10	10-100	10-100	51-69	10-66	Refinado Mecánico	Dufresne y col., 1997; Turbak y col., 1983; Rondeau-Mouro y col., 2003
NFC	0.5-2	4-20	4-20	-	-	Mecánico	Paakko y col., 2007; Saito y col., 2007
CNC	0.05-0.5	3-5	3-5	Cuadrado	68-94	Hidrólisis Ácida	Habibi y col., 2010; Elazzouzi-Hafraoui y col., 2008; Rodríguez y col., 2006

Fibra de madera (WF) y fibra de planta (PF) son los más grandes de los tipos de partículas, Las partículas purificadas (pulpa Kraft blanqueada, pulpa que se disuelve, etc.) consisten en madera individual o células vegetales que son 10 de micras de diámetro, milímetros de longitud, tienen un alto porcentaje de celulosa y una cristalinidad relativamente baja (43-65%). contienen una estructura jerárquica.

Celulosa microcristalina (MCC) es un material disponible comercialmente utilizado para aplicaciones farmacéuticas (aglutinante de tabletas) y las industrias de alimentos, y se prepara por hidrólisis ácida de WF, la neutralización por retroceso con álcali y secado por pulverización. Las partículas resultantes son porosas, 10-50 mm de diámetro, tienen un alto contenido de celulosa, una mayor cristalinidad, y están compuestas por haces agregados de microfibrillas de celulosa de varios tamaños que están fuertemente unidas por enlaces de hidrógeno.

Celulosa microfibrilada (MFC) se produce a través del refinado mecánico de pulpas WF y PF altamente purificadas. Los MFC se han usado como un agente espesante en las industrias de alimentos y cosméticos. Se considera que las partículas de MFC contienen múltiples fibrillas elementales, cada una compuesta por 36 cadenas de celulosa dispuestas en la estructura cristalina I $\beta$ , tienen una relación de 10-100 nm de ancho y 0.5-10 mm de longitud. Son 100% de celulosa, y contienen tanto regiones amorfas como cristalinas.

Celulosa nanofibrilada (NFC). Las partículas NFC son fibrillas de celulosa más finas producidas cuando se incorporan técnicas específicas en el refinado mecánico de WF y PF. Las NFC recuerdan a las fibrillas elementales en el proceso de biosíntesis de la madera y la celulosa vegetal y se considera que consisten en 36 cadenas de celulosa dispuestas en estructura de cristal I $\beta$ , y tienen una sección transversal cuadrada, una proporción de 4-20 nm de ancho y 500-2000 nm de longitud. Son 100 % de celulosa y contiene regiones amorfas y cristalinas. La diferenciación de NFC de MFC se basa en el proceso de fibrilación que produce diámetros de partícula más finos. En varios estudios la terminología de MFC y NFC a veces se usan indistintamente.

Nanocristales de celulosa (CNC). Los CNC son partículas en forma de varillas o de bigotes que quedan de hidrólisis ácida de WF, PF, MCC, MFC o NFC. Estas partículas también se han denominado celulosa nanocristalina, *nanowhiskers* de celulosa y microcristales de celulosa. Los CNC tienen características de 3-5 nm de ancho y 50-500 nm de longitud. Son 100% de celulosa, son altamente cristalinos (54-88%) y contienen una alta fracción de estructura de cristal I $\beta$  (68-94%). Los CNC se asemejan a los bigotes debido al estrechamiento en los extremos de los cristales, muy probablemente como resultado del proceso de hidrólisis ácida. Idealmente, los CNC son una fracción de las regiones cristalinas dentro de las fibrillas elementales de la madera vegetal.

En general, las desviaciones en la estructura cristalina se pueden verificar en el porcentaje de cristalinidad y relación I $\alpha$  / I $\beta$  (Tang y col., 2017)

La celulosa I es la celulosa cristalina que es producida naturalmente por una variedad de organismos (árboles, plantas, tunicados, algas y bacterias), a veces se la conoce como celulosa "natural". La distancia entre los diferentes planos en la celulosa puede variar significativamente, y está en función de la temperatura, el tiempo de sonicación y la fuerza iónica, pero es independiente de la concentración de celulosa (Tang y col., 2017).

La celulosa II ha sido la estructura más estable de relevancia técnica y puede ser producida por dos procesos: regeneración (solubilización y recristalización) y mercerización (hidróxido de sodio acuoso tratamientos) (Rashid y col., 2017).

### 2.4.2 Extracción de Nanofibra y Microfibra de celulosa

El proceso para el aislamiento de celulosa consiste en la desintegración de las fibras de celulosa a lo largo de su estructura polimérica. Existen varios procesos en el aislamiento de nanofibras que incluyen pretratamiento previo, el blanqueado, y la extracción de la suspensión de nanofibras de celulosa que se puede hacer a través de hidrólisis usando el proceso químico o mecánico.

Las MFC fueron extraídas, por primera vez a través de la desintegración mecánica de la madera por Herrick, Tubark y col. en 1983. Las MFC o NFC se puede extraer de un material celulósico, compuesto de alto volumen expandido de celulosa, moderadamente degradado y ampliado en su área de superficial, como resultado del calor y de la acción mecánica, obtenida por un proceso de homogeneización. En estos estudios se trabajaron con un homogeneizador o microfluidizador usando altas presiones de 8000- 30 000 psi. y después del tratamiento se obtuvieron en una solución con MFC diluido, teniendo una apariencia como gel (Zimmerman y col. 2004).

En los últimos años, en el proceso de extracción por suspensión se manejan varios métodos técnicos entre los que se encuentran: mecánicos (cryocrushing, molienda), alta presión por homogeneización, biológicos (hidrólisis enzimática), ultrasónico, químico (hidrólisis ácida), oxidación TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) con un tratamiento mecánico adicional, etc. Las nanopartículas de celulosa que se obtienen en forma de suspensiones acuosas son sometidas a diversos procesos, algunos simples y otros combinados, tabla 2.5. La estabilidad depende de las dimensiones y tamaño de la especie dispersas y la carga superficial (Ida y col., 2015).

**Tabla 2.5 Procesos extracción de celulosa.**

Acrónimo	Nombre	Fuente	Proceso	Referencia
NF	Nanofibras	Paja de Trigo	HCl + Tratamiento Mecánico	Alemdar y col. (2008)
MFC	Microfibra de Celulosa	Pulpeo Gaulín	Homogenizado	Andresen y col. (2007)
		Pulpeo Daicel	N/A	Lu y col. (2008)
NFC	Nanofibra de Celulosa	Pulpeo Sulfito	Tratamiento Mecánico	Mörseburg y col. (2009)
		Vainas de soja	Tratamiento Químico + Desfibrado alta presión	Wang y col. (2007)

Debido a que las MFC se encuentran incrustadas en una matriz suave de lignina y hemicelulosas, se busca realizar algunos pretratamientos previos a su extracción. Un número de investigaciones, han aplicado un pretratamiento alcalino de las fibras con el fin de romper la estructura de la lignina y ayudar a separar los enlaces estructurales entre la lignina y carbohidratos. Otro pretratamiento como el ácido, las MFC se someten a un corte transversal a lo largo de las regiones amorfas. Los niveles de purificación por medio del tratamiento alcalino dan como resultado la solubilidad de la lignina, pectina y hemicelulosa (Cintil y col., 2014). El tiempo de tratamiento con álcali durante el proceso de extracción genera efectos sobre la morfología (afectando a los sitios funcionales) y la capacidad de unión en las fibras naturales para el material compuesto (Kalia y col., 2011).

Un pretratamiento químico rentable antes de la cizalladura mecánica es la oxidación de fibras de celulosa, utilizando la oxidación mediada por TEMPO el cual agrega grupos carboxilo en las superficies de las microfibras. Las microfibras de celulosa oxidados por TEMPO se pueden convertir, utilizando cizallamiento mecánico, a dispersiones transparentes y altamente viscosas en agua, que consta de nanofibras individuales altamente cristalinas. La carboximetilación también se utiliza con éxito para pretratar químicamente fibras de celulosa antes del tratamiento mecánico con el fin de generar NFC. La modificación de celulosa por parte de los grupos funcionales carboxilato y aldehído pueden ser introducidos dentro de la estructura sólida en condiciones acuosas (Cintil y col., 2014; Spence y col. 2011).

La nanofibra de celulosa presenta una gran área superficial específica y poseen grandes ventajas para ser un sustrato ideal para la incrustación de NPs. Saito y col. en el año 2006 extrajeron celulosa de maderas suaves y maderas duras. Introdujeron un pretratamiento de oxidación para la celulosa, se utilizó 2,2,6,6 tetrametilpiperidina-1-oxil radical (TEMPO) para antes del tratamiento mecánico. La solución de fibras de celulosa se convirtió en dispersiones transparentes en el agua, que consistían en nanofibras individuales con tamaños entre 3 -4 nm de ancho (Zhu y col., 2009).

La hidrólisis acida es un proceso usado para remover las regiones amorfas como es el caso de nanofibras de celulosa. Promueve el rompimiento de los enlaces glucosídicos y liberando los nanocristales individuales. La suspensión resultante se diluye con agua, lava y centrifuga en sucesivas veces. El uso de ácido sulfúrico para preparar la nanocelulosa conduce a una suspensión acuosa más estable que el preparado usando con ácido clorhídrico. Las nanopartículas preparadas con  $H_2SO_4$  presentan una superficie cargada negativamente, mientras que las nanopartículas preparadas con HCl no están cargadas. Esto crea repulsión eléctrica de doble capa entre las nanopartículas en suspensión, que desempeña un papel importante en su interacción con una matriz de polímero y entre otros (Bolio y col., 2011).

Sajithkumar y colaboradores en el 2016 obtuvieron nanofibras de celulosa a partir de la fibra de vaina o fruta mediante el método de hidrólisis ácida. Las fibras se lavaron, se drenaron y se trataron con 40% de  $H_2SO_4$ . La hidrólisis se llevó a cabo calentando la suspensión a 45 °C por 130 min. La eliminación del exceso de ácido se logró mediante centrifugación repetida con agua destilada y el agua bidestilada. El último proceso se realizó por ultrasonificación (Sajithkumar y col., 2016).

Para nanocompuestos basados en microfibras o nanofibras de celulosa, a pesar de contenido superior de celulosa amorfa, el alto carácter hidrófobo del material favorece la compatibilidad con otros compuestos y restringe por lo tanto la vía de difusión interna del agua. Estos fenómenos se atribuyen a la presencia de fuertes interacciones de enlaces de hidrógeno entre la matriz polimérica o nanofibras de celulosa y las interacciones de los compuestos tienden a estabilizarse ante la

presencia de agua (Kalia y col., 2013). También la observación fue explicada por la diferencia en la estructura de soporte y la composición de las nanopartículas.

En la estructura soporte particularmente por la presencia de lignina residual, las sustancias extractivas y los ácidos grasos en la superficie de las nanofibras de celulosa que limitan comparativamente el carácter hidrófilo del material. Todo lo anterior se atribuye a la presencia de una red celulósica tridimensional que limita fuertemente la capacidad de hinchamiento y disolución de la matriz (Spence y col., 2011)

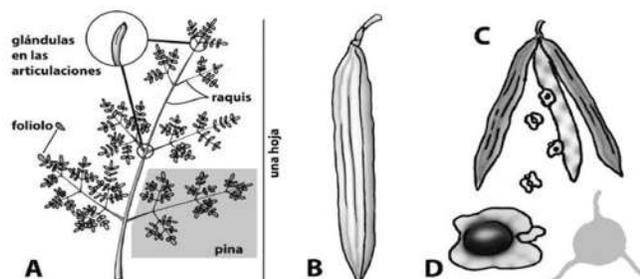
### 2.4.3 **Moringa (*Moringa oleífera* Lam) producción y generación de biomasa.**

Su origen se ha encontrado en los bosques tropicales caducifolios del noroeste de la India y en el este de Pakistán, en la zona entre Simla en la India y Faisalabad en Pakistán. Sin embargo, existen pocos registros publicados acerca de la distribución natural de la planta. La moringa pertenece a la familia Moringaceae, un grupo pequeño de plantas dentro del inmenso orden Brassicales que incluye la familia de la col y del rábano, junto con la familia del mastuerzo y de las alcaparras (Olson y Fahey 2011).

Es un árbol corto, delgado, perenne de muy rápido crecimiento, de entre 3 a 5 m por año que llega a alcanzar hasta los 10 metros de altura; es poco longevo, pues puede llegar a vivir 20 años, aunque hay variedades que son anuales. Sus flores son bisexuales que están agrupadas en grandes panículas axilares; cinco pétalos, desiguales, blancos y estambre amarillo. La copa es poco densa de forma abierta, tirando a sombrilla (tipo acacia), el tronco puede ser único o múltiple (Rico, 2011).

Sus especies se caracterizan por tener hojas pinnadas grandes, que pueden alcanzar unos 60 cm de longitud, en donde cada hoja está dividida en muchos folíolos dispuestos sobre un armazón llamado raquis. En la articulación de cada raquis se encuentran pequeñas glándulas de 1 mm de longitud, figura 2.7. Los frutos forman una cápsula ligera, leñosa y seca que cuando alcanza la madurez se abre lentamente en 3 valvas que se separan la una de la otra por su longitud, que en la madurez mide de 10 a 30 o hasta 50 cm, quedando pegadas sólo en la base del fruto. En la mayoría

de las especies, las semillas presentan 3 alas longitudinales, con una medida de la semilla de 1.5-3 cm de diámetro con un centro de color café oscuro y 3 alas de color beige. Contienen de 12 a 25 semillas por fruto y cada árbol puede producir de 15000 a 25 000 semillas por año (Rico y Dionisio, 2013; Olson y Fahey 2011).



**Figura 2.7 Moringa. a) hojas, raquis y folíolos. b) Frutos y semillas, c) Valvas y d) Semilla (Olson y Fahey 2011).**

Es probable que la Moringa se introdujera a México por primera vez gracias a marineros filipinos durante los viajes de la Nao de China, que cubría la ruta entre Manila y Acapulco. Si bien la planta ha existido en México quizás por siglos y se ha ignorado su presencia en la horticultura tradicional mexicana, principalmente con fines ornamentales. La encontramos abundantemente en los pueblos de toda la costa del Pacífico, desde el sur de Sonora hasta Chiapas, incluyendo el sur de la península de Baja California (al sur de La Paz y de Todos Santos). En el estado de Michoacán, la planta se encuentra en los pueblos de la zona del Infiernillo y en las cercanías de Apatzingán, Mezcala, Iguala y Tequesquitengo. Como se puede apreciar gracias a su distribución cultivada, la moringa es una planta de zonas cálidas que nunca sufren heladas.

Siendo la moringa una especie de rápido crecimiento y tolerante a la sequía se convierte una pieza clave para su producción en comunidades sostenibles del trópico seco. En general la moringa tiene un interés económico porque posibilitar a comunidades marginadas y cubrir sus necesidades económicas. Sin embargo, no existe información confiable publicada acerca de donde se cultivan en México y solo se tienen proyectos definidos que se iniciaron en el año 2016. Se tiene identificado por el Herbario Nacional de México (MEXU), datos bibliográficos y un programa extenso de recorridos a nivel nacional (Olson y Alvarado, 2016).

Las plantaciones agrícolas frecuentemente se ubican en lugares donde antes nunca se cultivó la moringa y no cuentan con el aval de registros sobre cultivo exitoso. En el Estado de Michoacán la producción se realiza en las comunidades de Apatzingán, Huetamo, Lázaro Cárdenas, Tiquicheo, La Huacana y Tepalcatepec.

De acuerdo a un estudio realizado por Olson y col. en el 2016, se tiene proyectado a nivel nacional una superficie de producción ideal de 91 293 km<sup>2</sup>- 63 962 km<sup>2</sup> para el cultivo de la moringa en México, correspondiente al 3.24 y 2.27 % de la superficie del país, siendo Michoacán, Veracruz, Guerrero y Oaxaca los de principal producción.

Las plantas florecen a los 6 meses y fructifican en su primer año, es posible obtener cosechas económicamente aceptables de moringa cultivándola como una planta anual. Se siembran al final de la época de secas y para finales de la época de lluvias y se cosechan rendimientos de cerca 10 toneladas de frutos por hectáreas. Sólo se registraron 5 hectáreas en Michoacán para el año 2011, de la especie *Ricinus*, y las experiencias documentadas sobre el cultivo de estas especies en México son escasas, así como tampoco se localizaron reportes sobre la asociación de *Ricinus* y *Moringa* con fines comerciales (Olson y Fahey, 2011).

La densidad de siembra es aproximadamente de 1000 a 3000 plantas por hectárea, siendo para México la más conocida en 825 plantas por hectárea, donde se espera un nivel productivo esperados (Nielsen y col. 2011). La producción de biomasa residual puede fluctuar entre 300 y 400 kg por hectárea. Siendo para una producción de árboles menores de 1 año una producción de 130 a 320 kg por hectárea. En Michoacán se han obtenido biomasa residual con un promedio de 500 - 700 kg por hectárea reportado por Rico y col. en el 2011, pero solo se tiene que el costo económico de esta biomasa residual va desde los 10 pesos hasta los 1000 pesos por kg. Sin embargo, para el caso de las ramas no se tiene un costo registrado y en la mayoría de los casos no se utiliza y se deshecha (Valdez y col., 2014).

En el caso de las altas densidades (más de 1 millón plantas/hectárea) en una producción óptima, tabla 2.6, la alta densidad crea una alta competencia entre las plantas incidiendo en pérdidas de plántulas de hasta 20-30% por corte, lo cual directamente produce altas pérdidas de material productivo por área. Adicionalmente los diámetros de los tallos y rebrotes son delgados,

incidiendo en la producción de material. Aunque se obtienen altas cantidades de masa fresca a expensa de la alta densidad (Foidl y col., 2011).

**Tabla 2.6 Producción de biomasa de moringa.**

Densidad	Biomasa	Materia
Plantas/ha	Fresca ton/ha/Corte	Seca ton/ha/ Corte
95	196	2,634
350	297	4,158
900	526	5,067
1 millón	78	8,315
4 millones	974	12,662
16 millones	259	34,031

El corte de los rebrotes o ramas se realiza en intervalos entre 35 y 45 días, estos en función de las condiciones de manejo del cultivo, pueden llegar a tener una altura de 1.20-1.5 m. El material cortado (tallos, ramas y hojas) se separan; y posteriormente se dispone para su uso de forraje o generación de composta. Se ha llegado a ofrecer hasta 27 kg de material fresco/día (Foidl y col., 2011; Olson y Fahey, 2011).

#### 2.4.4 Composición química de la Moringa.

Esta planta en particular y sus residuos tienen diversos usos como materiales en diversas actividades entre ellos la farmacéutica, alimentaria, agrícola e industrial. Debido a su combinación singular de propiedades se encuentra con la siguiente composición, tabla 2.7. Las hojas de Moringa contienen aproximadamente un 27% de proteína en peso seco y todos los aminoácidos esenciales. Además, contienen altos niveles de vitaminas A y C, así como antioxidantes y fitoactivos. Los frutos jóvenes, algunas ramas y las semillas producen un aceite con características floculantes o aglutinantes vegetales más potentes que se conocen. La mayoría de estos residuos de la Moringa actúan como los polímeros sintéticos utilizados industrialmente en el tratamiento de aguas para eliminar la turbidez de la misma. (Olson y Fahey 2011; Pérez, 2012).

Tabla 2.7 Composición Química diferente fracciones morfológicas de la Moringa Oleífera.

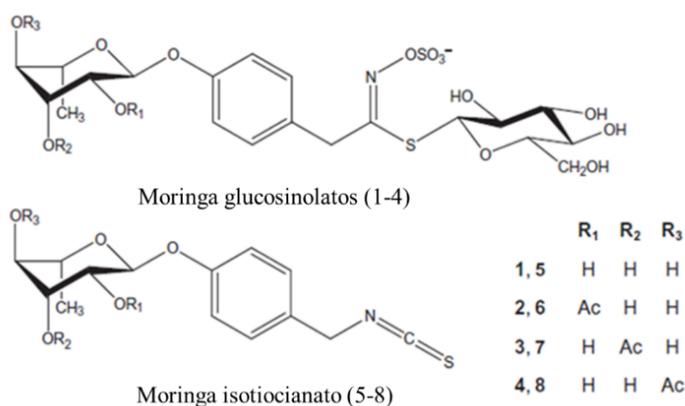
Composición	Composición %		
Celulosa	53.4		
Lignina	17.7		
Ceniza	6.1		
Composición	Composición %		
	Hojas	Tallos	Vaina
Materia Seca	89.6	88.87	88
Proteína	24.99	11.22	6
Extracto etéreo	4.62	2.05	0.9
Fibra Cruda	23.6	41.9	n.d.
Ceniza	10.42	11.38	0.9
Nutriente	Contenido (mg)		
Vitamina A	1130	n.d.	n.d.
Vitamina C	220	n.d.	140
Calcio	440	n.d.	n.d.
Potasio	259	n.d.	n.d.
Carotenoides	Hojas (mg/Kg masa seca)	Tallos (mg/Kg masa seca)	Vaina (mg/Kg masa seca)
$\alpha$ -caroteno	6.5	n.d.	n.d.
$\beta$ -caroteno	401	n.d.	n.d.
Luteína	702	21.8	n.d.
Neoxantina	219	5.9	n.d.
Violaxantina	76.5	1.3	n.d.
Xantofila	83.1	1.6	n.d.
Carotenoides	1508	34.4	n.d.
Clorofila	6890	271	n.d.

Sajithkumar y colaboradores en el 2016 realizaron una extracción de fibra de la parte del carpo de la Moringa comúnmente conocido como vaina, reconocido como fuente de celulosa. La composición química encontrados fueron la proteína de 28.9%, 5.59% de celulosa y hemicelulosa 4.66%.

Claramente, los extractos de hojas de moringa son una mezcla compleja de productos químicos orgánicos naturales (no tóxicos) y una fuente rica de agentes reductores durante la síntesis de NP's metálicas. El contenido elevado de nutrientes en hojas de moringa se puede atribuir en parte al contenido relativamente bajo de humedad (aproximadamente 76%) de hojas frescas. La evidencia ha demostrado que los principales fitoquímicos responsables de sintetizar nanopartículas son terpenoides, flavonas, cetonas, aldehídos, amidas, etc. (Falowo y col., 2018)

Los polifenoles más importantes son cuatro únicos glucosinolatos aromáticos modificados con azúcar (1-4). En las Moringaceae, los isotiocianatos (ITC) se forman a partir de sus precursores glucosilados, glucosinolatos (GLS), a través de una reacción llevada a cabo por la mirosinasa (tioglucósido glucohidrolasa), una enzima activada durante la herida o digestión del tejido vegetal. La mirosinasa separa la glucosa ligada a tio en el GLS, dejando el aglicon (agrupamiento no glucosídico) que se reorganiza rápidamente para formar el ITC activo.

Los glucosinolatos o 4- $\alpha$ -ramnopiranosiloxi-bencil glucosinolato en hojas jóvenes representan el 116 mg/g peso seco, hojas viejas alrededor de 63 mg/g peso seco. Estructuralmente, todos los glucosinolatos aromáticos multiglucosilados contienen un resto hidroxibencilo con una molécula de azúcar (ramnosa o arabinosa) unida glucosídicamente al anillo aromático. En general, esto parece ser exclusivo de las especies de los géneros *Moringa*, *Hesperis* y *Reseda*. Los ITC de moringa son compuestos sólidos y relativamente estables a temperatura ambiente. El resto de azúcar de ramnosa retenido que se encuentra en las ITC de moringa es extremadamente único en la naturaleza y probablemente responsable de su alta estabilidad y apariencia sólida. De éstos, el compuesto 5 (4 - [( $\alpha$ -L-rhamnosiloxi) bencil] isotiocianato) y el compuesto 8 (acetil-4- $\alpha$ -L-ramnopiranosiloxi-bencil isotiocianato) son los isotiocianatos más abundantes formados a partir de GLS 1 y 4, generalmente representa más del 95% del total de ITCs presentes en hojas, figura 2.8:



**Figura 2.8 Moringa glucosinolatos (GLSs) 1-4 y isotiocianato (ITCs) 5-8 (Waterman y col., 2014).**

Las investigaciones previas con extractos de moringa han utilizado predominantemente polvo de hojas secas disponible para la experimentación. Este polvo generalmente contiene niveles mucho más bajos de ITCs (5-8) debido a la destrucción de la mirosinasa en el proceso de secado. El contenido total de polifenoles del extracto se ha determinado por el método de Folin-Ciocalteu por varios estudios reportando en hojas secas de moringa que fue de 31.9- 40.8 mg /100 mg en peso seco. Esto sugiere que la extracción acuosa con parámetros de tiempo y temperatura determinados, fueron adecuados para recolectar algunos de los polifenoles presentes en las hojas. Los flavonoides y polifenoles predominantes identificados en la moringa incluyen rutina, kaempferol o isorhamnetin, ácido clorogénico y quercetin-malonil-glucósido (Waterman y col., 2014).

Se ha reportado que la actividad de eliminación de radicales libres con las extracciones acuosas de la hoja de moringa es más alta que las contrapartes antioxidantes sintéticas tales como hidroxitolueno butilado (BHT), rutina y ácido ascórbico (Falowo y col., 2018). Se informó que estos compuestos polifenólicos y flavonoides contribuyeron a los procesos de reducción de iones metálicos y también fue efectiva para envolverse alrededor de las nanopartículas metálicas, para proporcionar una excelente robustez contra la aglomeración (Bashir y col., 2013).

### 2.4.5 Síntesis de nanopartículas metálicas

La selectividad de la celulosa para la adsorción de metales pesados y metaloides presentes en medio acuoso depende de su química superficial, así como su distribución de tamaño de poro. Normalmente, la carga superficial de las partículas de celulosa es negativa (por los grupos funcionales carboxilos, carbonilos, sulfuros e hidroxilo) en medio acuoso, por lo que las especies iónicas son más difíciles de adsorber. Estudios señalan la importancia de modificar las propiedades físicas y químicas de la celulosa mediante un cambio en la naturaleza y concentración de grupos funcionales superficiales, con el objetivo de crear materiales más afines a una amplia variedad de moléculas (Rauwel, 2015).

Una de estas modificaciones implica la impregnación con nanopartículas metálicas en la superficie para mejorar sus propiedades de adsorción en el biopolímero (Rahmani y col., 2010).

En conjunto con tratamientos químicos por medio de agentes oxidantes incrementa la densidad de grupos oxigenados ácidos para la remoción de iones metálicos (Yin y col., 2007) Algunos estudios llegaron a la conclusión de que muchas nanopartículas de óxido metálico y otras nanopartículas inorgánicas trabajan efectivamente y rápidamente en tratamiento de aguas residuales y en la eliminación de contaminantes metálicos en acuíferos. (Fazlzadeh y col., 2018; Mondal & Purkait, 2018)

Los óxidos metálicos son empleados para modificar adsorbentes tomando como ventaja su capacidad para atraer especies disueltas tales como aniones y cationes metálicos, así como especies neutras y polímeros (Hua y col., 2012). La impregnación en biopolímeros usando sales de hierro en solución es el método más frecuente para dopar la celulosa (Deliyanni y Bandosz; 2011) donde los grupos oxigenados superficiales actúan como centros de nucleación para el anclaje y la complejación de los óxidos, hidróxidos y los oxihidróxidos de hierro (Gutiérrez, 2016).

### 2.4.6 Métodos de síntesis para NP's.

Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas claves en el desarrollo de nuevos nanocompuestos. Para tales propósitos, pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material (Sousa y col., 2015). La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional de la morfología de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis. Otro aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que pueda mantenerse su tamaño y su forma en función del tiempo.

La preparación de las NPs puede ser clasificada en dos categorías: métodos físicos que consisten en la subdivisión de los materiales en volumen, a lo que también se conoce en inglés como *top down*, y los métodos químicos que consisten en el crecimiento de NP's a partir de precursores moleculares, que también se conocen en inglés como *bottom up*.

Los métodos físicos utilizados para preparar diversos tipos de NPs con forma de bulto; tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control de tamaño, forma estructural y composición. Entre ellos se encuentran la molienda mecánica y la condensación de gas inerte.

Los métodos químicos son posiblemente los más usados para el desarrollo de NPs. En general estos métodos se basan en la precipitación de un núcleo constituido por unos pocos átomos metálicos y su posterior crecimiento. Si el proceso de crecimiento logra controlarse de manera adecuada, es posible obtener una distribución monodispersa del tamaño de las NPs. Algunos métodos importantes son precipitación, coprecipitación, microemulsión, hidrotérmico o solvotermal, deposición química con vapor, ultrasónico, polioles y reacción sol-gel. (Sousa y col., 2015). Aunque las técnicas mencionadas se han utilizado con éxito para producir NP's, estos siguen siendo costosos e implican el uso de productos químicos peligrosos (Kharissova y col., 2013).

La nueva metodología de síntesis verde corresponde a la combinación de metodologías biológicas con algunos métodos químicos. Es decir, realizando un proceso de química verde o sustentable, utilizando precursores de origen natural como reactivos en procesos oxido-reducción) y así llevar a cabo una disminución de compuestos tóxicos al ambiente generados por estos procesos de síntesis. El proceso es similar a la reducción química, donde un producto químico o agente reductor caro se sustituye por el extracto de un producto natural (hojas de los árboles, cultivos o frutas). Implica la mezcla del extracto en una solución acuosa del precursor metálico, en forma controlada. La reacción se produce de forma espontánea a temperatura ambiente, pero se necesitan a veces de forma adicional calentamiento, agitación y control de parámetros.

### 2.4.7 Nanocompósitos por síntesis verde.

Los nanocompuestos o nanocompósitos se denomina a un material combinado obtenido a partir de la unión de dos o más componentes, que da lugar a propiedades o características específicas. Muchos materiales compuestos están formados por dos fases: una continua, que se llama matriz y otra fase dispersa integrada por partículas o por fibras (cortas o largas). Algunos investigadores han demostrado que, mediante la incorporación de materiales de cargas o rellenos,

bien sea en forma de partículas o fibras, sobre matrices poliméricas es posible y en muchos casos puede mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de estas. En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz; y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz. Por lo que, al utilizarlo con algún disolvente no presenta ningún efecto sobre los enlaces de hidrógeno de la red de celulosa, si el material fuera polimérico. (Spence y col., 2011)

Cuando se preparan nanocompósitos entre dos componentes, que tienen naturaleza química diferente, no se presentan fuerzas de atracción entre ellos; y es necesario un tercer componente que logre compatibilizar las fases. Un compatibilizante es generalmente una estructura de la misma naturaleza de la matriz polimérica, funcionalizada con grupos que pueden formar fuerzas de *van der Waals* entre la matriz y la fase dispersa o material de carga (Espitia-Sibaja, 2010).

Las nanopartículas metálicas con soportes poliméricos pueden ser definidos como materiales inorgánicos en forma de partículas, fibras o láminas con al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros. En las nanopartículas mencionadas, existen sinergias entre compuestos orgánicos-inorgánicos que añaden nuevas propiedades y que no se pueden conseguir en cualquiera de los componentes por separado. Se trata de la síntesis y la aplicación de materiales que tienen una de las dimensiones en el rango de 1 a 100 nm (Zhu y col., 2009).

Las propiedades únicas de las NP's sintetizadas por métodos con alternativas naturales o biológicas se prefieren sobre los nanomateriales producidos a partir de métodos químicos. La síntesis convencional de NP's de Fe utiliza una variedad de disolventes orgánicos y agentes reductores tales como borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), hidrazina, Sodio dodecilsulfato (SDSo DPPH), etc. (Muthukumar y col., 2015). Los agentes reductores en las plantas, tales como ácido cítrico, ácido ascórbico, flavonoides, reductasas y deshidrogenasas; pueden desempeñar un papel importante en la biosíntesis de NP's. Otras moléculas biológicas utilizadas son en mayoría de origen vegetal o microbiano, como las proteínas, enzimas, azúcares, fitoquímicos (compuestos fenólicos, polifenoles, terpenoides, etc.) e incluso células; donde ayudan también en la estabilización y reducción de las NP's permitiendo fácilmente interactuar con otras biomoléculas

evitando la aglomeración del metal y mejorando otras propiedades. La mayoría de estas moléculas son conformadas por grupos funcionales hidroxilo y aminos altamente reactivos, los cuales son capaces de donar hidrógeno para reducir los radicales libres. La mitad de otros grupos funcionales libres (carboxilos) son capaces de unirse a la superficie libre de los metales presentes en la solución. La capacidad de reducción y capacidad antioxidante son mecanismos moleculares similares, donde son aprovechados para la síntesis verde (Wensheng y col. 2010; Wilson y col. 2004; Sankar y col., 2014; Hussain y col. 2016).

Entre las entidades biológicas mencionadas, las plantas o sus extractos (hoja, raíz, látex, semilla, y el vástago) parecen ser los mejores agentes, ya que su disposición es alta y es adecuado para la producción en masa de las NP's, por lo que sus productos de desecho son ecológicos a diferencia de otros procesos. Estos han sido estudiados como agentes biorreductores como: *Rumex acetosa* (Makarov y col., 2014), *Eucalyptus globulus* (Balamurugan y col.,2014), *Mukia maderaspatana* (Harshiny y col.,2015), *Camellia sinensis* (Bashir y col.,2013), *Rosemarinus officinalis* (Wang y col.,2014). *Citrus maxima* (Li y col.,2018), *Azardirachta Indica* (Bolade y col.,2018; Devatha y col.,2018) y *Canna indica* (Bolade y col.,2019).

El agente activo clave en algunas de estas síntesis se cree que son los polifenoles y compuestos fitoquímicos; presentes, por ejemplo: en el té, el vino, orujo de uva roja, algunos ejemplos mencionados en la tabla 2.8. Los microorganismos pueden ser utilizados para producir nanopartículas, pero la tasa de síntesis es lenta y sólo un número limitado de tamaños y formas son susceptibles en comparación con las rutas que implican materiales a base de plantas (Lee y col, 2011).

Para que la bio-reducción se realice de manera adecuada, se tiene que cuidar las propiedades del agente reductor o extractos. El control de diversos parámetros en el proceso de extracción como la temperatura, el pH, el tiempo exposición, la relación de concentración de extracto de la planta y concentración de las sales metálicas y el peso de la biomasa, se han evaluado con el fin de lograr una mayor capacidad antioxidante (Hussain y col. 2016; Vázquez y col., 2016).

El procedimiento general de síntesis de nanopartículas se realiza mediante la solución de sales metálicas específicas, con el control del pH, que se descomponen liberando los iones metálicos y tienden a unirse formando partículas. Cuando el crecimiento de dichas partículas se bloquea y son tamaños nanométricos se obtienen las NP's. Para bloquear el crecimiento de NP's estos métodos pueden incluir agentes de recubrimiento que se adhieren a los átomos metálicos o a la superficie del núcleo, evitando que se unan más átomos, controlando así el crecimiento (Majidi y col., 2014; Sousa y col., 2015). Existen varias aplicaciones y síntesis de las nanopartículas de óxido metálico, en particular de hierro (Abdelghan y col., 2017; Ahmed y col., 2017; Ahmed y col., 2016; Iqbal y col., 2017; Saif y col., 2016; Rauwel y col., 2015).

**Tabla 2.8 Entidades biológicas que sintetizan NP's de Fe en diversos experimentos.**

Planta	Muestra Extracción	Precursor	NPs, Tamaño y forma	Aspectos claves	Referencias
Sorgo	polvo de salvado	FeCl <sub>3</sub> y AgNO <sub>3</sub> , 1 h a 37 °C	50 nm	Remediación ambiental y tratamiento de residuos peligrosos	Njagi y col. (2011)
Eucalipto	Polvo de hojas	FeSO <sub>4</sub> , a 37 °C	20-80nm	71 % en remoción de N, 30.4 % en P y 84.5 % en Demanda Química de Oxígeno de agua contaminada.	Wang y col. (2014b)
Té Verde y Eucalipto	Polvo de hojas	FeSO <sub>4</sub> 30 min a 37 °C	20-80nm, esférico	Remediación de sitios contaminados con nitrato	Wang y col. (2014b)
Sargassum muticum	Alga	FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O 90 min	18 nm, cúbico	Remoción y reciclaje de material magnético	Mahdavi y col.. (2013)
Carica papaya	Polvo de hojas	FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O poco min a 37 °C	33 nm, esférico	Método Rápido, precipitados negros indicando formación de NPs	Latha and Gowri (2014)

Sin embargo, la mayoría de los informes de síntesis de nanopartículas por extractos naturales abordan la preparación de catalizadores no soportados, que forman un granizado de hierro residual e impide la capacidad de reciclaje del catalizador, con la excepción de las nanopartículas de hierro soportados sobre arcillas, polímeros u otros materiales aplicados con éxito en la eliminación de metales, tabla 2.9.

Los nanocompuestos pueden adsorber y transformar sustancias las sustancias tóxicas por intercambio iónico, precipitación iónica y adsorción (Trotte y col, 2016).

**Tabla 2.9 Estudios macroscópicos de algunos óxidos metálicos amorfos con alta capacidad de adsorción.**

Adsorbente	Material de soporte	Medio de Contacto	Referencia
Fe de valencia cero nanoescala	Polipropileno / co-polímero centrifugado en tubos	Batch	Jang y col. (2003)
Nanopartículas de Oxido de Cu	Polipropileno centrifugado en tubos	Batch	Martinson and Reddy (2009)
Nanomateriales magnéticos oxido bimetal	Botes de polipropileno	Batch	Zhang y col. (2010)
Aluminio sustituido por Manganeso , Ferrita de Cobre	Polímero	Batch	Malana y col. (2011)
Nanopartícula de Alúmina en matriz quitosano-poliacrilamida	quitosano ingertado en matriz polimérica	No especifica	Saha and Sarkar (2012)

Los nanocompuestos conformados por estos métodos también tienen algunas propiedades distintivas, tales como tamaño pequeño, potencial catalítico, gran área de superficial, alta reactividad, fácil separación, y gran número de sitios activos que facilitan una mejor eficiencia en la eliminación de metales pesados y aniones en comparación con otros adsorbentes disponibles. (Zhu y col., 2009)

#### 2.4.8 Nanopartículas de Fe.

La gran versatilidad de la química del hierro en medio acuoso proviene de la presencia y estabilidad de sus estados de oxidación,  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$ , y de la alta reactividad de sus complejos de hierro hacia fenómenos ácido-base. Los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe se forman a partir de la complejación del hierro en medio acuoso formando enlaces entre los iones de Fe y  $O^{2-}/OH^-$ . Estas nanopartículas complejas conforman un total de 16 formas polimórficas, y que son de gran interés debido a sus aplicaciones en el tratamiento de aguas (Kharissova y col., 2013). Entre ellos se encuentran: hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ), maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), y wustita (FeO); óxidos / hidróxidos de hierro: goethita: ( $\alpha-FeOOH$ ), akagneita ( $\beta-FeOOH$ ), lepidocrocita ( $\delta-FeOOH$ ), ferroxihita ( $\delta FeOOH$ ); e hidróxidos de hierro: Ferrihidrita ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ) y bernalita ( $Fe(OH)_3$ ). Todos los anteriores son los grupos químicos preferidos para la adsorción de metales pesados y metaloides porque conducen a la remoción del contaminante (Lata y Samadder, 2016).

Las NPs de óxidos de metal, mediante extractos de plantas son bastante estables y no se han observado cambios visibles incluso después de un tiempo. Las caracterizaciones realizadas con detalle a nanopartículas de hierro sintetizadas usando extractos de plantas reveló la reducción progresiva de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  o viceversa la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (González, 2016). Un enfoque alternativo produciendo NPs metálicas altamente monodispersas ha sido la descomposición térmica de precursores metálicos e incluyendo carbonilos metálicos y oleatos de metal. Cuando estos carbonilos metálicos se descomponen en presencia de polímeros se podrían obtener con una buena distribución de partículas (Bhupinder, 2011). Estos procesos ayudan a formar nanopartículas de naturaleza amorfa, debido a sus propiedades multifuncionales aplicadas y sus altas mejoras permiten a elegir esta vía de síntesis. Por el contrario, las nanopartículas preparadas por el método de reducción con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) se identificaron como nanopartículas cristalinas de hierro con valencia cero.

### 2.4.9 Estudios de síntesis de NP's de Fe en polímeros.

Dentro de los métodos de síntesis convencionales hoy en día encontramos la precipitación, vaporización-condensación, microemulsión, deposición térmica, termólisis, hidrólisis forzada, entre otros. En muchas de estas metodologías tienen diversos enfoques para síntesis de NP's como lo son para la adsorción de diversos metales pesados y metaloides.

Gao y col. en 2008, prepararon nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y añadieron 0.5 g de urea en 10 ml de solución acuosa con 1.5 mmol de  $\text{FeCl}_3$ , que fue seguido por la adición gota a gota de 25 ml de una solución acuosa de alginato de sodio 25.4 mM. Posteriormente, la solución resultante (50 ml) se transfirió a una autoclave y se calentó a 453 K (577 °C) durante 24 h. Un agregado sólido negro en la parte inferior del recipiente se formó, lo que indicó la presencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnético. Se recogieron los productos, después se lavó con agua destilada varias veces (para eliminar los materiales remanentes), y finalmente se secó en aire (Gao y col., 2008).

Los brotes de semillas de soja (SBS) fueron utilizados por Cai y col. en 2010, en este experimento el material se usó fresco. Los SBS se lavaron con agua destilada varias veces, utilizando agua bidestilada, y posteriormente se sumergieron en una proporción adecuada de

solución de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  de 4 h a temperatura ambiente, luego se sacó y se lavó con agua destilada para asegurar que ninguno de los iones se quedó en la superficie epidérmica de SBS. La muestra se refiere como SBS/ $\text{Fe}^{2+}$  y SBS/ $\text{Fe}^{3+}$ . Seguido por inmersión de las muestras por 30 minutos en solución de NaOH, y la superficie epidérmica se cambió a color negro en 5 minutos, se sacó y se lavó repetidamente con agua destilada y etanol absoluto, la muestra se denota como SBS /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Los diferentes productos formados en la superficie de la epidermis y los interiores del vástago de SBS/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se recogieron sucesivamente a través de los procesos de molienda, separación magnética, lavado y secado.

Algunos estudios con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fueron realizados con diferentes extractos de plantas y algas. Los extractos acuosos de algas pardas fueron estudiados por Mahdavi y col. en el 2013, el material contiene polisacáridos sulfatados que ayudaron a la reducción y al agente estabilizador en la síntesis de NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Hussain y col., 2016)

En el 2014, la síntesis de óxido de Hierro en NP's utilizando extractos acuosos de plantas monocotiledóneas *Hordeum* obteniendo un material inestable y con un tamaño  $< 30$  nm y la planta dicotiledónea *Rumex* obteniendo nanopartículas muy estables con tamaños de 10-40 nm, ha sido reportados (Makarov y col., 2014).

Algunos estudios indican que las altas cantidades de compuestos fenólicos en el extracto de la planta pueden influir en el proceso de reducción y estabilizar las nanopartículas de la prevención de la aglomeración. Entre muchos otros extractos de plantas aplicadas para la reducción de  $\text{Ag}^+$ , se notó que los extractos acuosos de *Moringa oleífera Lam.* y *Vitex negundo L.*, ayudaban a dicho proceso (Kharissova y col., 2013).

En un estudio de Balamurugan y col. en el 2014, informaron de la síntesis rápida por medio extractos naturales de NP's de óxido de hierro utilizando hojas de *Ocimum sanctum*. Los compuestos fenólicos y las proteínas presentes en el extracto eran principalmente responsables de la reducción de iones ferrosos obteniendo tamaños de 20-47 nm y de forma irregular.

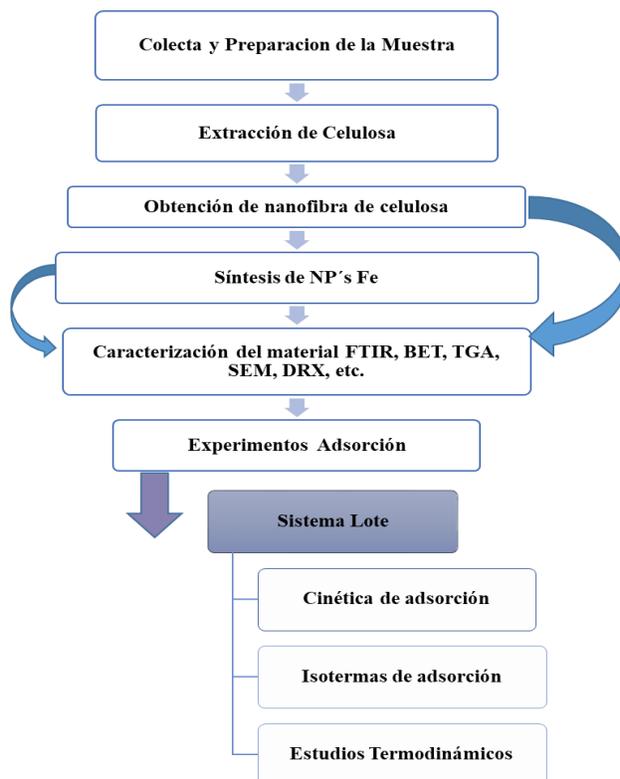
Muthukumar y col. en el 2015 generaron dos muestras de nanopartículas metálicas por dos vías de síntesis: la convencional y la opción de extractos de hoja de la planta *Amaranthus dubius*. La síntesis de nanopartículas de Fe con *A. dubius* (DFeNPs). también se llevó a cabo utilizando 40 ml de extracto de hoja y 50 ml de solución 0.5 M FeCl<sub>3</sub>. El extracto de la hoja (pH 6) se le añadió gota a gota a la solución de FeCl<sub>3</sub> con agitación continua durante 90 min. El pH de la solución se ajustó usando HCl 0.1 N y NaOH 0.1 N. La solución amarillenta se convirtió en un color verde negruzco con la formación de DFeNPs como precipitado negro. Ambos precipitados de BFeNPs y DFeNPs se recogieron y se lavaron con etanol absoluto; finalmente se secaron en un horno a 60 ° C durante 180 min. Las muestras NPs se almacenaron en botellas selladas bajo condiciones secas. El efecto del pH, temperatura, tiempo, concentración de extractos de hojas y la relación de FeCl<sub>3</sub> se estudiaron (Muthukumar y col., 2015).

Estudios realizados por Trotte y col. en el 2016, sintetizaron nanopartículas de hierro soportado en SiO<sub>2</sub> usando extracto de té tostado de la yerba mate (YM1Fe/SiO<sub>2</sub>), a partir de 25 g en 100 ml de agua a 80 ° C durante 1 h. Las hojas se separan por filtración a presión reducida y se enfriaron a temperatura ambiente. Para la síntesis del material, se usó 2.323 g ( $5.75 \times 10^{-3}$  moles) de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O se disolvieron en 50 ml de agua (0.12 mol L<sup>-1</sup>), se adiciona a la solución 2 g de gel de sílice. Se añadió cien mililitros de extracto de té, gota a gota, a la mezcla con agitación vigorosa durante 20 minutos. El color de la mezcla se cambió de color marrón rojizo a negro. La agitación se lleva hasta 20 minutos. El sólido se secó en un rotavapor tornándose color negro, después se filtró a presión reducida durante 3 h y la masa obtenida fue de 2.53 g.

Con base al trabajo reportado por Tajik y col. en el 2018, sintetizó NP's de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando 2-hidroxi-1-naftaldehído y una solución amina como ligando en la celulosa derivado de la madera del árbol de *Sesbania sesban*. El adsorbente sintetizado se aplicó con éxito como catalizador heterogéneo con características selectivas, la morfología de las NP's del óxido de hierro fue de *nanorods*. Se estudió la longevidad del microcatalizador y se comprobó que era reutilizable durante al menos seis procesos.

**Capítulo 3. Metodología.**

De manera general, el plan experimental del presente proyecto se presenta en la siguiente figura 3.1.



**Figura 3.1. Metodología**

**3.1 Preparación y extracción de celulosa por pulpeo Kraft**

La colecta de la materia prima de Moringa (*Moringa Oleífera Lam.*) para la obtención de celulosa y de bioagentes reductores para la síntesis de nanopartículas metálicas, se solicitó del Rancho de Tierra Pura perteneciente al municipio de Nueva Italia en el Estado de Michoacán, México.

Para la preparación de muestra se realizó un lavado con agua destilada del material (madera y hojas) para remover impurezas y finalmente secado con temperatura ambiente durante 5 días expuesto al sol y después 4 días bajo sombra con ventilación constante. Posteriormente con un proceso mecánico, se llevará acabo la fragmentación o corte de la muestra adecuado, procurando

obtener tamaños de astilla aproximadamente de 1.5 cm de forma homogénea y continuar el proceso termoquímico.

Para el proceso de pulpeo kraft de la madera de moringa, se calcularon y manejaron algunos parámetros para las condiciones de operación, así como los reportados previamente por Bernabé Santiago en el 2008. Para el proceso de cocción de la madera se utilizará un reactor experimental tipo Kamir, agregándole 200 gramos en base seca. La temperatura de cocción propuesta fue de 160-170°C con un tiempo de 20 -30 min y se utilizó un licor blanco con sulfidez de 20-27%. La relación de licor /madera fue de 3 a 1. La evaluación de las condiciones óptimas para la extracción de celulosa por el método de pulpeo kraft determinó el tiempo de cocción, temperatura y presión.

### 3.2 Obtención de nanofibra de celulosa (MFC)

#### 3.2.1 Hidrólisis ácida.

Se propone realizar un post-tratamiento químico a la pulpa kraft mediante hidrólisis ácida, utilizando 50 g (secado a 100 °C por 24 horas). Se mezclará el material con una solución de 500 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40% w/w, que se calentará a una temperatura de 80 °C con agitación magnética, el tiempo estimado de 1 hora 20 minutos. El proceso ultrasónico se llevó a cabo después de hidrólisis, a 60 kHz por un tiempo de 40 minutos. El coloide que se obtendrá será lavado con agua desionizada caliente y posteriormente el secado a 60 °C por 24 horas.

#### 3.2.2 Fibrilación mecánica.

La metodología seleccionada para la fibrilación mecánica es de trituración en frío que es un método para la producción de NFC o MFC y el aislamiento de otras nanoestructuras cristalinas, en el que las fibras son congeladas utilizando nitrógeno líquido y aplicando altas fuerzas de cizallamiento en mortero de porcelana. (Cintil y col., 2014)

### 3.3 Procedimiento de síntesis de Nanopartículas de Fe.

Se utilizaron hojas de *Moringa Oleífera Lam.*, posteriormente se realizó un lavado con agua desionizada, y se cortaron en trozos pequeños. Se tomaron en cuenta el aumento de la cantidad de agua el cual se ajustó debido a que la muestra es muy higroscópica; se pesaron 20 g de hojas las cuales se calentaron con 180 ml de agua destilada a 50 ° C durante 45 minutos. El sobrenadante se filtró a través de un papel de filtro *Whatman # 5* para producir el extracto de la hoja y se almacenó a 4 ° C para su uso posterior. (Lu y col., 2008) El tiempo almacenamiento no debe sobrepasar los 20 días debido al riesgo de la degradación y a la formación de hongos debido a su alto contenido en polisacáridos y fenoles (Lu y col., 2008; Sajithkumar y col. 2016)

La síntesis NPs se llevó a cabo utilizando 2 g del material de celulosa obtenido, 40 ml de extracto de hoja y 50 ml de solución 0.5 M FeCl<sub>3</sub>. El pH de la solución 0.5 M FeCl<sub>3</sub> se ajustó a 8 ± 1, se utilizó HCl 0.1 N y NaOH 0.1 N. Los 50 ml de la sal metálica se colocaron en un matraz Erlenmeyer y se controló la temperatura en 60 ± 1 ° C con agitación continua. El extracto de la hoja se añadió gota a gota a la solución de FeCl<sub>3</sub> con agitación durante 90 min. Los precipitados se lavaron con agua desionizada; finalmente el secado a 60 ° C durante 180 min en estufa. Las muestras se almacenarán en desecador. (Muthukumar y col., 2015; Trotte y col., 2016).

### 3.4 Caracterización de madera y pulpa kraft.

#### 3.4.1 Determinación fisicoquímica de Madera y Pulpa Kraft de *Moringa oleífera Lam.*

Las muestras de madera y pulpa kraft se tamizaron a un tamaño de malla No. 40, para posteriores análisis, todos ellos seco y a peso constante. Los resultados fueron evaluados por el programa de análisis estadístico SAS JMP V8.0.1 (*Statistical Analysis System*).

**Humedad.** El método de deshidratación T 264 cm- 97 para madera y T 412 om-94 para pulpa kraft (TAPPI, 2000a); secado en estufa para la determinación del porcentaje de humedad es aplicable a maderas de diferentes tipos de madera y sus derivados. El principio se basa en la determinación por pesada de la pérdida de masa; cuando se seca hasta masa constante y el cálculo

de la pérdida de masa en porcentaje de la masa del recipiente (crisol o placa) después del secado (Bernabé Santiago, 2008; Pintor, 2016).

**Cenizas.** La determinación de cenizas se realizará según lo reportado por Bernabé Santiago en el 2008 por la norma T 211 om-93 para madera y por Pintor y col. en el 2017 por la norma T 413 om-93 para pulpa kraft (TAPPI 2000); consiste en conocer la cantidad del residuo inorgánico y minerales que queda después de que la materia orgánica se ha quemado o incinerado (2012; Pintor, 2017).

**Sustancias extraíbles.** Para determinar la cantidad total de sustancias extraíbles se aplicará una extracción sucesiva en equipo soxhlet con varios solventes y agua caliente en reflujo; dependiendo de la hora que se encuentra en la extracción se obtendrán las cantidades de azúcares, resinas, grasas y polifenoles (Bernabé Santiago, 2008; Barroso Casillas, 2010). La harina de aserrín obtenido de la extracción sucesiva es designada como harina libre de extraíbles, y se puede utilizar para determinar lignina y polisacáridos.

**Hemicelulosa, celulosa y lignina.** La determinación se realizó por los procedimientos indicados en varios trabajos como los de Bernabé Santiago en el 2008.

**Lignina Runkel.** El contenido de lignina presente en la madera se desarrollará siguiendo el método desarrollado por Runkel y Wilke (1951) y lo marcado en la norma TAPPI 222, donde este método describe un procedimiento que se puede aplicar a la determinación de lignina insoluble en ácido para la madera. Los carbohidratos de la madera son hidrolizados y solubilizados por el ácido sulfúrico y bromhídrico, la lignina soluble en ácido es filtrada, secada y llevada a peso constante (Pintor, 2016).

**Holocelulosa.** Se desarrollará por el método de Jayme-Wise, de 1946, que consiste en tratar el material para determinar los hidratos de carbono, indicando la cantidad total de carbohidratos poliméricos presentes, sin distinguir entre los provenientes de la celulosa y de la hemicelulosa (González-Pimentel, 2005).

**$\alpha$ -Celulosa.** El método que se sugiere es la norma TAPPI 203 CM-99 y D 1103-60 (ASTM 1978). El método es utilizado para determinar: alfa, beta y gama celulosa, donde el valor es aplicado al proceso de blanqueo de pulpa. En forma general, la alfa celulosa es un indicador de celulosa no degradado, la beta celulosa indicadora de celulosa degradada y la gama celulosa consiste en la obtención de hemicelulosa.

### 3.4.2 Análisis pulpa café kraft (*Moringa oleífera* Lam)

La caracterización de la pulpa café se realizó en base a las técnicas que se indican a continuación:

**Rendimiento.** Esta determinación del rendimiento en la pulpa se realizó mediante la norma T 240 om-93, obteniendo resultados como rendimiento depurado o aceptado en el proceso.

**Número de Kappa.** En este análisis se mide indirectamente el grado de deslignificación de la pulpa, para realizar esta prueba se basan en las especificaciones de la norma T 236 om-85.

### 3.4.3 Análisis de licores de cocción.

El licor de cocción que se empleó está constituido por NaOH, Na<sub>2</sub>S y NaCO<sub>3</sub> conocido con el nombre de licor blanco y es la cantidad de licor que se adiciona al digestor y está sobre la base de e aspectos: peso del licor de cocción, peso del agua en la madera y el peso del agua o licor negro diluido. Todo esto con el fin de completar la relación de baño.

**Álcali efectivo, álcali activo, álcali total y sulfuro de sodio.** El análisis de licores se realiza mediante las técnicas TAPPI (T 264 CM-07 y T 265 CM-09) son procedimientos largos y que requieren algunos reactivos especiales, se optó por usar el método potenciométrico, proporciona con mayor rapidez en la determinación con una buena repetibilidad en la caracterización de los licores del proceso al sulfato.

## 3.5 Caracterización de materiales

**Microscopía electrónica de barrido (MEB).** Los análisis se llevaron a cabo mediante un microscopio de barrido de alto vacío para determinar la morfología y tamaño superficial del material adsorbente y los posibles sitios de unión en poros y microporos, para conocer los elementos presentes en la estructura del material a trabajar. Las principales utilidades del MEB son la alta resolución (~100 Å), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (Marín-Rangel, 2011; Grágeda y Montesinos, 2011). El equipo a utilizar es el Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM IT300LV.

**Espectroscopia de infrarrojo.** La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se utilizará para determinar los principales grupos funcionales en el material adsorbente sintetizado, así como antes y después de su retención de adsorbatos, con el propósito de determinar los grupos involucrados en la retención del anión o catión. En el caso de estudio del espectro infrarrojo en muestras sólidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales en la estructura molecular de un compuesto (Marín-Rangel, 2011). El equipo a utilizar es el Bruker® Modelo Tensor 27.

**Potencial Zeta ( $\zeta$ ).** La evaluación se utilizó para determinar el punto isoeléctrico del adsorbente en la solución acuosa, donde se busca una carga cero o muy cercana a cero el cual favorece a la aglomeración de las partículas o contaminantes para facilitar su extracción de las soluciones (Shi Yu y col., 2004). Se utilizó el equipo Nano Brook 90 Plus Zeta.

**Área superficial específica.** La determinación del área de superficie específica o sus siglas en inglés BET (Brunauer, Emmett y Teller), tiene parámetros fundamentales para para medir el área de la superficie total y el análisis de tamaño de poro (nanoporos, microporos y mesoporos). El equipo Auto autosorb iQ and ASiQwin Model 6 Version 4.0.; proporcionó la información.

**Difracción de rayos X.** La DRX Se utilizó para dar información sobre la fase de NPs metálicos. Los rayos X penetran en los nanomateriales y el patrón de difracción obtenido se compara con los estándares para obtener información estructural (Sun y col., 2000). El Equipo Rigaku Ultima IV se utilizó para esta determinación.

**Microscopía electrónica de transmisión (TEM).** La microscopia de este tipo se utiliza para la caracterización de muestras sólidas orgánicas e inorgánicas a nivel manométrico, mediante la obtención de imágenes y mapas analíticos. Permiten descubrir la estructura interna de las muestras con una resolución de hasta 0.1nm, y mediante la difracción de electrones se puede obtener valiosa información sobre su estructura cristalina. El equipo que donde se evaluó fue HITACHI HT 7700.

**Análisis Termogravimétrico (TGA).** Es un método dinámico en el que se determina la evolución de la masa de una muestra, en una atmósfera controlada, en función de la velocidad de calentamiento o enfriamiento constante y el tiempo a temperatura constante. Se puede utilizar para seguir cualquier reacción en la que se produzcan cambios en la masa (pérdidas o ganancias por

descomposición o reacción con otras especies). El análisis se realizó en un equipo SDT Q600 V20.9 marca THERMAL ANALYSIS.

**Raman.** El análisis se realizó en equipo DXR Microscope Raman Thermo Scientific, esto se basa en la manera que la nube electrónica alrededor de una molécula obra recíprocamente con un campo eléctrico externo produjo por incidente de la luz monocromática en la muestra. Este tipo de análisis es de espectroscopia vibratoria que se utiliza para observar cambios en una molécula; éstas pueden ser forma rotatoria, vibratoria o una cierta otra. Ayuda a entender la estructura característica y específica de una molécula.

### 3.5.1 Análisis y Métodos de determinación de As (V), Pb (II) y Cd (II).

**Arsénico.** El análisis se realizó por la norma NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de metales pesados por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica Analyst 200 PerkinElmer, por el método de generación de hidruros.

**Plomo y Cadmio.** El análisis se determinó por la norma NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de metales pesados por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica Analyst 200 PerkinElmer, se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada.

## 3.6 Experimentos de Adsorción

### 3.6.1 Cinética de Adsorción

Se prepararon diferentes sales o soluciones enriquecidas para los experimentos: Arsenato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Nitrato de Plomo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) y Nitrato de Cadmio ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Con una concentración determinada para sales de As (V), Cd (II) y Pb (II) con 2 mg/L. (Alagumuthu y col., 2010; Kumar y col., 2015). Se realizaron experimentos de contacto con el material sintetizado en procesos de adsorción tipo lote en distintos tiempos de contacto (5 minutos- 8 horas). La técnica de lote se selecciona para obtener datos de equilibrio debido a su simplicidad.

El análisis se realizó por triplicado y para las pruebas se utilizó 0.05 gr de NCRI-M-7 en un frasco de plástico y se agregó 10 ml de las soluciones salinas establecidas anteriormente para cada soluto, y posteriormente se colocarán los frascos en agitación 100 rpm a temperatura ambiente  $25 \pm 1$  ° C. De acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994 y PROY-NOM-127-SSA1-2017, el pH del agua para consumo y uso humano debe estar entre 6.5 y 8.5. En la remoción de As, Cd y Pb varia en un pH de 3 a 11, por lo que se utilizó un pH específico de cada elemento para respetar estas condiciones químicas en solución acuosa. Para ajustar el pH se utilizó Ácido Clorhídrico (HCl) al 0.01 M y el Hidróxido de sodio (NaOH) al 0.01 M.

### 3.6.2 Isotermas de Adsorción

La adsorción se llevará a cabo a diferentes concentraciones iniciales de operación para obtener las isotermas de equilibrio, tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Sistema de experimentos**

SISTEMA	ISOTERMAS	CONCENTRACIONES
Simple	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 150, 210, 330, 360, 420.
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	
	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	

El tiempo de contacto calculado anteriormente con la cinética se tomó en cuenta, la dosis para NCRI-M-7 que se utilizó anteriormente para las isotermas y se utilizó distintos pH (5 a 6) dependiendo el experimento anterior y las condiciones reductoras observadas.

Se colocó el material NCRI-M-7 en frasco de plástico y se agregó 10 ml de las soluciones salinas establecidas con diversas concentraciones. A continuación, se colocaron en agitación a 100 rpm y a diferentes temperaturas (25, 30 y 40 ° C). Después de su tiempo de contacto se realizaron los análisis correspondientes. (Lito y col., 2012; Zhao y col., 2007; Jiang y col., 2014)

### 3.7 Estudios Termodinámicos

Los estudios termodinámicos se calcularon a partir de los datos de isothermas de Pb y Cd a 25, 30 y 40 °C. Para analizar la influencia de la temperatura en la adsorción de iones metálicos se estimaron los parámetros termodinámicos, como el cambio de energía libre de Gibbs  $\Delta G$  (kJ/mol), el cambio de entalpía  $\Delta H$  (kJ/mol) y el cambio de entropía  $\Delta S$  (kJ/mol K) (Sharma y col., 2017; Acemioglu, 2004), utilizando las siguientes ecuaciones termodinámicas:

$$K_c = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (3.1)$$

$$C_e = C_i (1 - F_e) \quad (3.2)$$

$$C_{ad} = C_i F_e \quad (3.3)$$

$$K_c = \frac{F_e}{1 - F_e} \quad (3.4)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (3.5)$$

$$\Delta H^\circ = R \left( \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \frac{K_{C1}}{K_{C2}} \quad (3.6)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (3.7)$$

Donde R = 8,314 J/mol K es la constante universal de los gases; KC (mL/g) es la constante de equilibrio; Ce es la concentración del metal en la solución en equilibrio (mg/L); Ci es la concentración inicial del metal en la solución en equilibrio (mg/L); Fe es la conversión fraccional de la sorción en equilibrio, y T es la temperatura termodinámica (K).

La ecuación 3.8 de Van't Hoff (Acemioğlu, 2004) permitió obtener gráficamente los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ :

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R \times T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.8)$$

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

### 3.8 Diseño de experimentos

El término análisis de varianza (ANOVA) describe una técnica mediante la cual se analiza la variación total o dividida en componentes representativos y simula mejor las condiciones que son asumidas por el modelo (Walpole y col., 2007).

La asignación aleatoria elimina sesgos que pudieran resultar mediante asignación sistemática. El objetivo es distribuir uniformemente entre los niveles de factor los riesgos provocados por la heterogeneidad de las unidades experimentales. Se seleccionan muestras aleatorias de tamaño  $n$  de cada una de las  $k$  poblaciones. Las  $k$  diferentes poblaciones se clasifican sobre la base de un criterio único, tal como el de tratamientos o grupos diferentes. El término tratamiento se utiliza para referirse a las diferentes clasificaciones como mezclas, grupos de evaluación, diferentes efectos médicos, etc. Se asume que las  $k$  poblaciones son independientes y tienen una distribución normal con medias  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$  y varianza común (Walpole y col., 2007).

El análisis de varianza de un solo factor tan solo indica si puede rechazarse o no la hipótesis de medias de tratamientos iguales, sin embargo, es necesario realizar análisis más profundos para determinar diferencias entre los dos grupos. Se pueden realizar comparaciones múltiples probando la significancia de los contrastes de las medias de los tratamientos. Cuando se realiza un análisis de varianza, un valor de  $F$  (Fisher) significativo nos indica que no todas las condiciones producen el mismo efecto sobre la variable independiente. Con el fin de tener mayores elementos para toma de decisiones es importante saber dónde se encuentran dichas diferencias significativas y si éstas

siguen una tendencia que nos permita una mejor toma de decisión. Una prueba que nos permite evaluar dicha diferencia es la prueba de Tukey, que mide la diferencia de los valores de las medias de dos grupos en términos de la varianza intragrupal (Sol- Benítez, 2013).

Los resultados de los parámetros fisicoquímicos en caracterización de la madera y pulpa kraft, se analizaron mediante un análisis de varianza de un factor o una vía, así como la prueba de Tukey-Kramer. Este último se utiliza para modelos que no sean equilibrados esto relacionado a poblaciones pequeñas, ajustando en su cálculo una media armónica de la población y no el tamaño del grupo. Las pruebas se efectuaron con un nivel de significancia del 95%, afín de comparar la diferencia existente se utilizó el programa JMP versión 10.

En la selección de pulpa café kraft adecuada para la extracción de celulosa, se evaluaron tres tiempos de cocción diferentes (10, 20 y 30 minutos). Las variables de respuesta en estos experimentos de pulpa kraft fueron: rendimiento, el No. de Kappa y la ceniza de la pulpa kraft. El experimento se llevó a cabo por triplicado. Los resultados fueron evaluados con SAS JMP V8.0.1 (Statistical Analysis System) se utilizó comparaciones de medias, que proporciona evidencia de diferencia significativa entre las medias. Los resultados en gráficos de caja, registran en forma de imagen y proporciona una buena ilustración siendo el mejor medio para comunicar la evidencia, lo que beneficia en un análisis estadístico. Las pruebas se efectuaron con un nivel de significancia del 95%.

**Capítulo 4. Resultados y Discusión****4.1 Preparación de materia prima (Colecta, descortezado, corte y astillado)**

La colecta de la materia prima *Moringa Oleífera Lam.*, para la obtención de la nanofibra de celulosa, se realizó en el municipio de Francisco Múgica, perteneciente al ejido de Nueva Italia en el Rancho de Tierra Pura. Se localiza dentro de la región conocida como Tierra Caliente del Estado de Michoacán. Ubicado geográficamente en las coordenadas 19°01' de latitud norte y 102°06' de longitud oeste, a una altura de 420 metros sobre el nivel del mar. Limita al norte con Gabriel Zamora y Nuevo Urecho, al este y sur con La Huacana, al suroeste con Apatzingán, y al oeste con Parácuaro. El clima es seco estepario con lluvias en verano y tropical. Tienen una precipitación pluvial anual de 700 milímetros y temperaturas que oscilan de 13 a 42°C. El suelo es de color negro, arcilloso y con pedregosidad moderada. La colecta de ramas se realizó de los árboles con una antigüedad de 5 años, correspondiente a la poda del último periodo anual. Se recolectó toda la rama y tallos, para tener un mejor aprovechamiento de la materia prima, como se observa en la figura 4.1.



**Figura 4.1. Ramas recolectadas Moringa Oleífera Lam**

La rama se procesó y se separaron hojas y ramas, para su posterior corte y secado. Se lavó el material para remover las impurezas y la tierra. En la rama se procede a quitar la corteza para realizar un corte tangencial, es decir obtener planchas o láminas de corte paralelo, en sentido de las fibras. El tamaño de las astillas que se utilizaron en el pulpeo fue de dimensiones 3 cm x 1.5 cm y un ancho de 0.5 cm, como se observa en la figura 4.2.



**Figura 4.2. Corte de la madera *Moringa Oleífera Lam.*: a) rama sin corteza, b y c) corte tangencial y d) astilla.**

Finalmente, el secado con temperatura ambiente para astillas de madera, sobre lámina de policarbonato, se realizó durante 5 días expuesto al sol y después 4 días bajo sombra con ventilación constante

## 4.2 Extracción de Celulosa y obtención de NFC.

### 4.2.1 Pulpeo Kraft

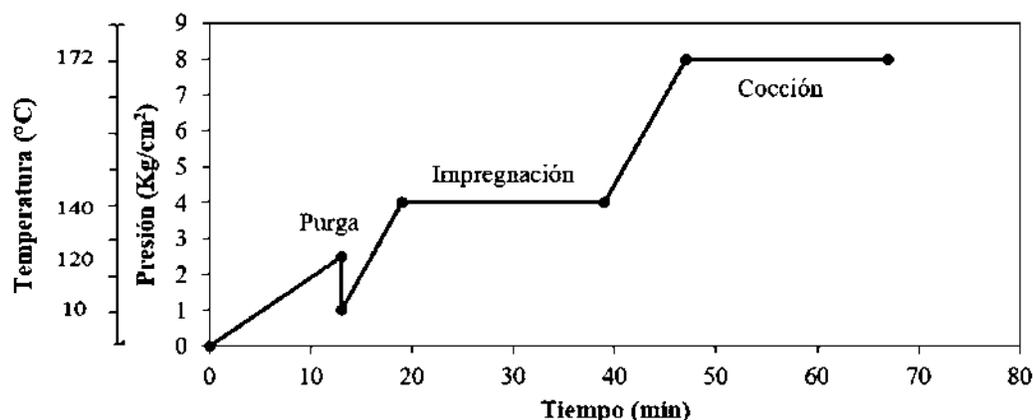
Pruebas de pulpeo Kraft se realizaron para la extracción de celulosa a partir de *Moringa (Moringa Oleífera Lam.)*, como se especifica en la metodología mencionada. Se toman en cuenta las condiciones previas experimentales reportados en las normas TAPPI para especies Latifoliadas (T 18 wd-76; T 21 wd-82; T 236 om -13; T 7 wd -85; T 14 wd-82; T 262 sp- 12; T 201 Wd-76; T210 CM-13). Los cálculos de parámetros previos son indispensables para el establecimiento de las operaciones de proceso en el pulpeo: Humedad del material, el peso volumétrico, etc., verificar cálculo en apéndice 8.1, y se observaron los resultados que se describen a continuación (Kumar y col., 2014; Vargas y col., 2015; Rutiaga, 2012).

Las referencias en las normas TAPPI en la T 18 wd-76 y T 210 cm-13, indican la metodología para las condiciones necesarias utilizadas para trabajar con las especies Latifoliadas en el proceso de pulpeo Kraft, tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Condiciones de operación para el proceso de pulpeo Kraft.**

Condiciones de Operación	
Carga de reactivos ( NaOH y Na <sub>2</sub> S) al 20%	<b>400 ml</b>
Peso astilla	<b>200 gr</b>
Presión	<b>8 kg/cm<sup>2</sup></b>
Temperatura	<b>172 ° C</b>
Tiempo de Cocción	<b>20 min</b>
Hidromódulo de especies Latifoliadas	<b>3: 1</b>

La cocción de las astillas de *Moringa oleifera* Lam. Se realizó mediante el pulpeo kraft en un digestor Kamir, modelo LB-16 con una capacidad de 15 L y velocidad de 5.16 r.p.m., marca METROTEC. Los 200 g de astillas de la madera se colocaron en el reactor o digestor experimental y se adicionarán 400 ml del Licor blanco (sulfidez del 27 %) con relación del hidromódulo 3: 1; y se complementa para cubrir la muestra en su totalidad con el reactivo de Licor negro (licor de varios procesos de pulpeo) en su aprovechamiento de reactivos. Se realizó el procedimiento de pulpeo Kraft que ejemplifica la figura 4.3.



**Figura 4.3. Pulpeo Kraft *Moringa Oleífera* Lam.**

Se realizaron los posteriores cálculos del proceso, tabla 4.2, se observa que el rendimiento obtenido se encuentra dentro de los rangos especificados por la norma TAPPI, es decir que el 39 % es celulosa y con un porcentaje pequeño de lignina, mientras que el otro 61% correspondería a hemicelulosas, grasas, aceites y algunos azúcares simples. La celulosa obtenida es amorfa, con un

color café oscuro característico. El número de Kappa es una medición indirecta del grado de deslignificación de la pulpa, por lo que tenemos que se encuentra en un 18% dentro del rango para estas especies de madera.

**Tabla 4.2. Resultados en el proceso de pulpeo Kraft.**

Resultados		Norma TAPPI
P <sub>v</sub> (peso volumétrico )	211 kg/m <sup>3</sup>	200-220 kg/m <sup>3</sup>
%H <sub>p</sub> ( porcentaje de humedad pulpa)	93%	> 90 %
M <sub>s</sub> (peso seco de la astilla utilizada)	175 gr	N/A
% Rendimiento	39%	35-40 %
Número de Kappa	28	< 30
P <sub>s</sub> (peso seco de la pulpa utilizada )	68 gr	N/A

Las condiciones de operación del pulpeo son importantes debido a que se garantiza el correcto cocimiento y la dosificación correcta de los reactivos. En el presente proyecto no se realizó el blanqueo, y se eligió un tratamiento por hidrólisis ácida, para posteriormente obtener las fibras de celulosa por métodos mecánicos.

#### 4.2.2 Hidrólisis Ácida H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Cryocrushing

Se realizó el tratamiento de hidrólisis ácida con la muestra en peso seco obtenidos del pulpeo kraft. Se utilizó los 50 g y se mezcló con un volumen de 500 mL de una solución al 40% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A una temperatura de 80 °C fue llevada la solución, con agitación magnética y un tiempo estimado de 2 horas. La muestra se lavó con agua desionizada caliente para retirar el ácido de forma adecuada y se dejó secar a 100 °C por 24 horas. La fibrilación mecánica se llevó a cabo de forma manual con el uso de mortero de porcelana y la adición de N<sub>2</sub> líquido, la relación fue 15 g de muestra por 250 ml de N<sub>2</sub> (Cintil y col., 2014). La primera muestra obtenida consiste en el Pulpeo Kraft con tratamiento mecánico de Cryocrushing (PKS) y el segundo con Pulpa Kraft

tratado por hidrólisis ácida, proceso por ultrasonificación y su posterior tratamiento mecánico de Cryocrushing (NCRI), como se observa en la figura 4.4.

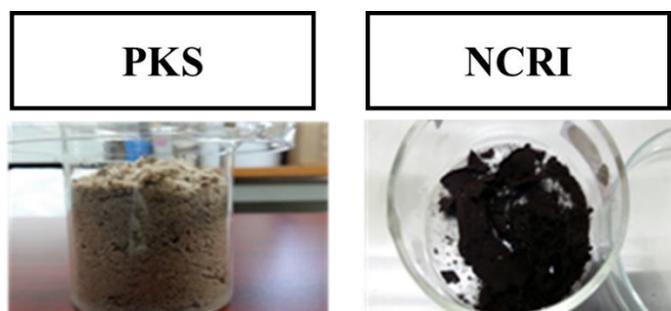


Figura 4.4. Muestras PKS y NCRI en el proceso de extracción de celulosa.

### 4.3 Síntesis de nanopartículas.

Las hojas de moringa, fueron procesadas conforme a lo indicado en la metodología. La síntesis de nanopartículas sobre la nanofibrilla de celulosa se observa en la figura 4.5. El color de las soluciones de extracto moringa y  $\text{FeCl}_3$  a temperatura ambiente cambió drásticamente de marrón oscuro a color rojo cobrizo, lo que indica la formación de nanopartículas de Fe y la precipitación esperada. La muestra que se generó fue NCRI-M-7 es el material conformado con nanofibrilla o microfibrilla de celulosa (NCRI), extracto de hoja de moringa y el ajuste de solución 0.5 M de  $\text{FeCl}_3$  a un pH 8.

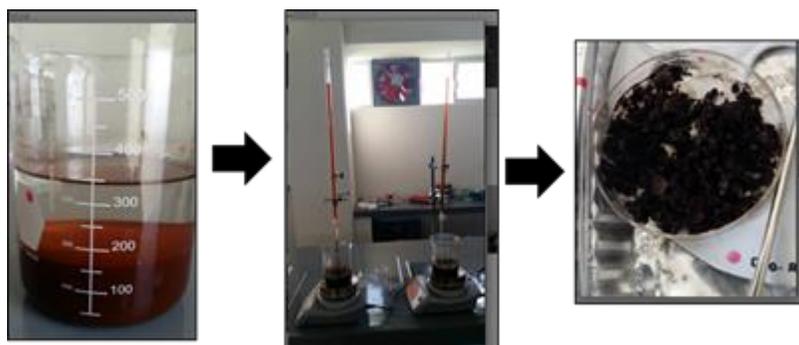


Figura 4.5 Proceso síntesis de nanopartículas.

4.4 Caracterización de madera y pulpa kraft.

4.4.1 Caracterización fisicoquímica de madera (MD) y pulpa kraft (PKS).

Los resultados derivados de la presente investigación se proporcionan a continuación, de acuerdo con el orden establecido en la metodología, para los análisis fisicoquímicos de madera (MD) y pulpa Kraft (PKS), en tabla 4.3. Cabe mencionar que la determinación de la composición química para la pulpa kraft solo se siguen las recomendaciones por los estándares de norma TAPPI para pulpa los análisis; holocelulosa,  $\alpha$ -celulosa, lignina, y número de kappa, estos son parámetros especificados, los cuales junto con caracterización micrográfica complementan la evaluación de la calidad total de la pulpa. En ese sentido los compuestos extraíbles de una pulpa en solventes orgánicos se evaluarán, sin embargo, para el agua caliente no es conveniente la medición debido al proceso de pulpeo se solubilizan compuestos en agua utilizada (T 204 cm-97).

Debido a que se modifica el material durante el proceso de extracción de celulosa se obtienen algunos parámetros básicos para conocer su composición química. Los análisis estadísticos de algunos parámetros se encuentran en el apéndice 8.2.

Tabla 4.3 Caracterización química de MD y PKS.

Análisis	Content (%)	
	MD	PKS
pH	5.82	8.59
Ceniza <sup>1</sup>	4.6	5
Ciclohexano <sup>1</sup>	0.52	0.81
Acetona <sup>1</sup>	0.94	0.55
Metanol <sup>1</sup>	5.86	1.30
Agua Caliente <sup>1</sup>	8.22	NA
Sustancias extraíbles <sup>1</sup>	15.6	2.7
Holocelulosa <sup>2</sup>	87.4	72.1
Lignina Runkel <sup>2</sup>	21.8	3.1
$\alpha$ -Celulosa <sup>3</sup>	53.8	81

<sup>1</sup>Porcentaje basado en harina de madera y pulpa kraft libre de humedad

<sup>2</sup>Porcentaje basado en harina de madera y pulpa de kraft libre de humedad y sin sustancias extraíbles.

<sup>3</sup>Porcentaje basado en harina de holocelulosa sin humedad.

NA= No aplica análisis

La determinación de las propiedades químicas se refiere en base seca y peso constante, por lo que se determinó % de Humedad en las muestras de forma inicial y después de la extracción de solventes, por triplicado, antes de usar el agua caliente, como se observa en la figura 4.6. El método utilizado fue de deshidratación a 100 °C en una estufa convencional de laboratorio. Se puede indicar que la humedad se encuentra en valores aproximados de 4 a 9 % en las muestras analizadas, refiriéndose a los valores máximos como MD y PKS induciendo a la absorción de algunas moléculas de agua del ambiente, teniendo accesibilidad en la estructura y reflejando la naturaleza higroscópica, como se demuestran en los análisis de caracterización posteriores.

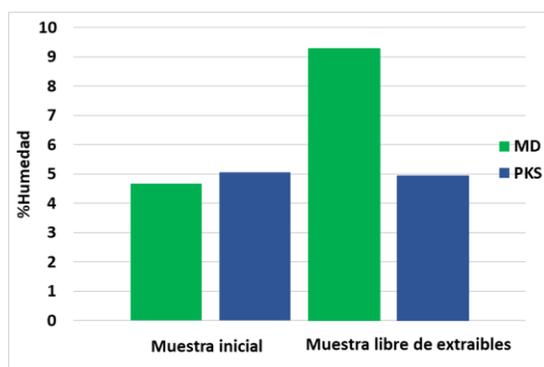
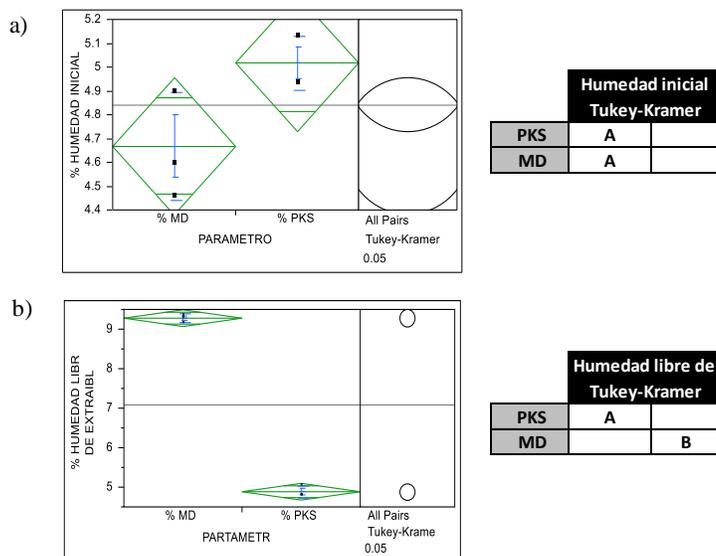


Figura 4.6. Determinación % Humedad



**Figura 4.7. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer para Humedad inicial y humedad libre de extraíbles.**

La madera y sus derivados contiene oquedades en el lumen celular, entre las microfibrillas y entre las fibrillas elementales, todos ellos susceptibles de ser ocupados por agua. El análisis de varianza (Anova) para la humedad inicial en las muestras (MD y PKS) obtenidos, se muestran en la figura 4.7 inciso a, muestra que el nivel de significancia calculado (valor-p) es similar al valor de 0.05 con un valor de probabilidad de Fisher  $f=0.0493$ , lo que indica una influencia o variabilidad menor en el porcentaje de humedad inicial para las 2 muestras, las cuales se encuentran dentro de los rangos de humedad para maderas latifoliadas. Por otra parte, el análisis de varianza (Anova) para la humedad libre de extractos en las muestras (MD y PKS), se indican en la figura 4.7 inciso b, el nivel de significancia calculado es menor al valor de 0.05 con la probabilidad de Fisher  $f=0.0001$ . La diferencia significativa entre la MD con el 9% y PKS con el 4.9% es debido a que la primera presenta innumerables espacios intra e intercelulares que la hacen ser higroscópica; en cambio la segunda presenta una disminución de espacios higroscópicos como resultados de la modificación química durante el pulpeo kraft.

Durante el análisis la pérdida de humedad continúa hasta un momento en que la humedad en la estructura de la muestra ya no puede ser evaporada por la temperatura ambiental existente. Este momento se denomina contenido de humedad en equilibrio (CHE) y fluctúa de acuerdo con

la temperatura y la humedad relativa del aire del lugar. Para la muestra de madera es adecuado el porcentaje de humedad debido a que un bajo contenido de humedad afecta en el proceso de pulpeo kraft durante la difusión del licor de cocción, el bajo rendimiento proceso, y alto porcentaje de rechazos. (Pintor, 2016).

La determinación del pH se realizó de acuerdo con el método de Sandermann y Rothkamm (1959) (Herrera-Fernández, 2013). Tomando lecturas iniciales y secuencialmente a los 5 minutos, a las 4, 24 y 48 horas respectivamente para ambas muestras. En lo que concierne a la medición del pH los resultados obtenidos se muestran valores para MD en un intervalo de 5.5 – 6, por lo que se clasifican por pH moderadamente ácido. Se debe tener en cuenta que el grado de acidez de la madera está influenciado por la parte del tronco que se analiza, la estación, factores climáticos, la cantidad ceniza, la cantidad y tipo de extraíbles, y sobre todo por la presencia de grupos ácidos libres en la madera (Bernabé-Santiago, 2008). Se puede entender que los valores aproximados en latifoliadas, en particular se encuentran entre rangos de 4 a 7; en el caso de MD si se coloca dentro de esos valores. En PKS se observó un de 8.5, debido a los compones alcalinos utilizados en el proceso (NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, etc.)

Referente a la medición del pH, se realiza un análisis de varianza (ANOVA), por lo que se menciona que para las muestras el nivel de significancia calculado (valor -p) con probabilidad de Fisher f= 0.0001, el cual p<0.05, lo que significa que si existe influencia en la variable de respuesta. Se incluye un análisis de comparación de medias, en la figura 4.8.

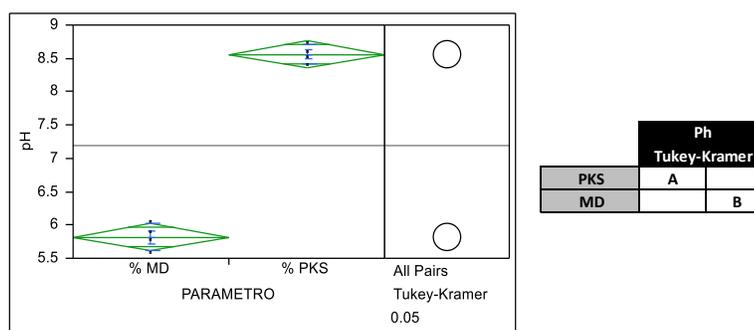


Figura 4.8. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer para pH.

Referente al porcentaje de cenizas, los valores están representados en la figura 4.9, donde se demuestra que el contenido de cenizas se encuentra en un intervalo de 3.5 y 5.4 % de sustancias inorgánicas, siendo el valor mínimo el correspondiente a MD y el valor máximo a PKS. Los valores obtenidos se encontraron fuera del intervalo 0.1-1.0% reportado para algunas maderas blandas latifoliadas y del rango 0.1–0.8% reportados para pulpa celulósica (Fengel y Wegener, 1989).

El alto contenido de minerales está relacionado a su propiedad natural de absorción, ya que esta planta utiliza estructuras interiores para absorber minerales, nutrientes y agua del suelo y llevar las sustancias a través de la planta donde se reducen considerablemente. Estas características del material producen color amarillento en la pulpa celulósica y en los posteriores materiales sintetizados (Mahmood y col., 2005; Pintor; 2016). La cantidad de cenizas resultantes varía con la parte del árbol, la estación, la edad y las condiciones ambientales. Se reportan resultados similares para valores de hojas de *Moringa Oleifera Lam* de 5-12% (Adepoju-Bello y col., 2017; Olalde, 2006).



**Figura 4.9. Determinación % Cenizas.**

El análisis de varianza (Anova) para el valor del contenido de sustancias inorgánicas (cenizas) de las dos muestras, se encuentran en la figura 4.10, donde se indica que el nivel de significancia calculado (Valor de p) probabilidad de Fisher  $f=0.0155$ , es menor a 0.05, es decir que existe influencia entre el contenido de cenizas por la modificación realizada en el proceso.

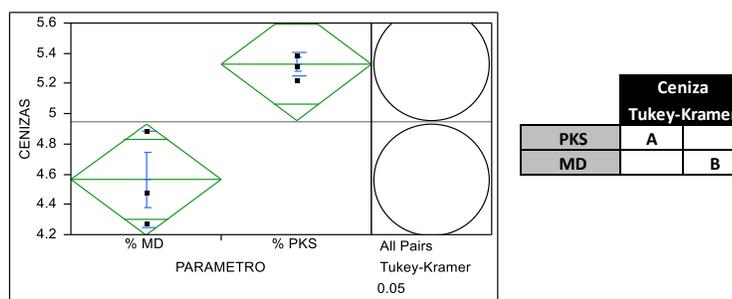
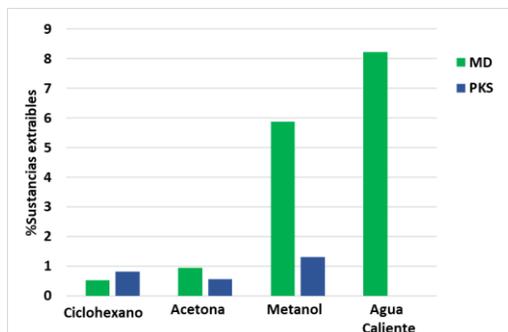


Figura 4.10. Análisis estadístico a %Cenizas.

El resultado del contenido de sustancias extraíbles o solubilidad de las muestras de material estudiados frente a la secuencia sucesiva de extracción aplicada aparece, en la figura 4.11. Los valores de extracción con ciclohexano y acetona están en un intervalo <1%. El resultado correspondiente a Metanol con una diferencia significativa para MD con 5.8 % y el 1.3 % en PKS. Los porcentajes obtenidos del lavado con agua caliente se tienen el porcentaje 8.2 % para MD. En el caso de PKS no se aplicó el último procedimiento debido al bajo contenido de extractos o sustancias que pudieran solubilizar, que se encuentran en la pulpa y que prosiguen en la síntesis del adsorbente. La solubilización de carbohidratos de bajo peso molecular como hemicelulosas, almidones, pectinas, taninos, gomas etc., se remueven con el agua caliente.

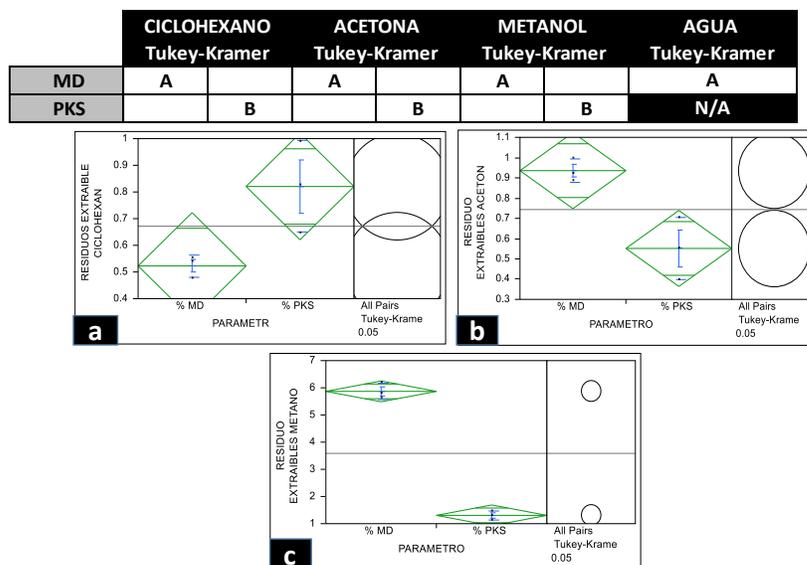
De forma general se obtuvieron valores máximos para porcentaje de extracción en MD por metanol y agua caliente; y para PKS los valores máximos corresponde al ciclohexano y metanol. Los valores encontrados reflejan el carácter polar de los solventes utilizados y en ambas muestras se observa que presentan poca solubilidad frente a ciclohexano, es decir, la cantidad de sustancias no polares es baja (Ácidos resínicos libres de COOH en el caso de latifoliadas y grasas). Por otra parte, se aprecia que la mayor solubilidad de las muestras fue con metanol, es decir, mayor contenido de sustancias de polaridad media (Polifenoles simples, taninos y sus azúcares como Xilosa, arabinosa, manosa).



**Figura 4.11. Determinación % Sustancias extraíbles.**

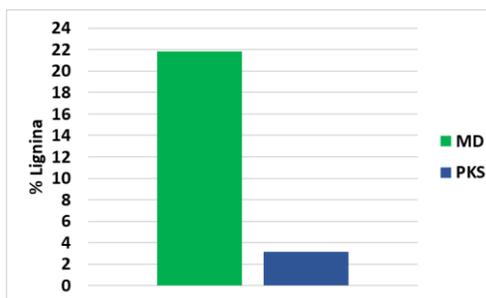
El método de extracción tiene la finalidad de una separación de la sustancia soluble de la madera para un posterior estudio o análisis (Barroso-Casillas, 2010), debe señalarse claramente que una separación exacta y fina es difícil de lograr. Además, no son fáciles de efectuar comparaciones con valores reportados de otras literaturas porque siguen diferentes normas o técnicas y las extracciones se realizan con diferentes solventes como ciclohexano, acetona, metanol, agua caliente, etanol-benceno, éter y alcohol (Bernabé-Santiago, 2008; Herrera Fernández, 2011).

El análisis de varianza (Anova) para el valor total de extracto para las muestras, se muestran en la figura 4.12, el nivel de significancia calculado (valor-p) es menor a 0.05 en el caso de metanol con un valor de probabilidad de Fisher  $f= 0.0001$ , lo que indica una influencia en el porcentaje de extraíble para las dos muestras, esto quiere decir que para el caso de MD se tiene alto porcentaje en la extracción de polifenoles simples, taninos y azúcares (Eugenia-Rodríguez, 2005); en comparación con la muestra PKS la modificación química provoca la disminución en las cantidades de azúcares. El tratamiento pulpeo kraft conduce a la activación de la superficie para sus posteriores tratamientos; donde la eliminación o reducción eficaz de azúcares y lignina resulta en la apertura de la estructura de la matriz polimérica. Los resultados obtenidos para acetona, ciclohexano y agua caliente son menores a 0.05 mostrando que son estadísticamente significativos las diferencias en porcentaje extraíble.



**Figura 4.12. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer a % Sustancias Extraíbles: a) Metanol, b) Acetona, c) Ciclohexano y d) Agua caliente.**

La cantidad de lignina Runkel presente en las muestras evaluadas, se pueden apreciar en la figura 4.13, las cuales corresponden a los valores para MD de 21.83%, siendo reportados valores de 20 y 30 % y otros resultados para coníferas que figura entre porcentajes de 28 y 30 % (Eugenia-Rodríguez, 2005; Bernabé-Santiago, 2008; Herrera-Fernández, 2017). En la muestra PKS el contenido de lignina es menor al 3.1 % obteniendo un porcentaje significativamente menor al 18% reportado por la prueba de número de Kappa. En la técnica Runkel y Wilke (1951) se obtienen ligninas con poca alteración y poca contaminación por carbohidratos, se considera de gran valor para estudios estructurales.



**Figura 4.13. Determinación % Lignina**

La lignina presenta diferencias estadísticas significativas, con una probabilidad de Fisher de  $f=0.0001$ , siendo menor a 0.05, figura 4.14. Entre las dos muestras las comparaciones de medias confirman que pertenecen a diversos grupos, es decir, no contienen la misma cantidad de lignina.

El Bajo contenido de lignina en los materiales utilizados en la síntesis es deseable debido a que proporciona mayor rendimiento en la extracción de nanofibrilla o microfibrilla de celulosa. El bajo contenido de lignina en la pulpa aumenta la capacidad de unión de la superficie de las fibras, la flexibilidad y el hinchamiento.

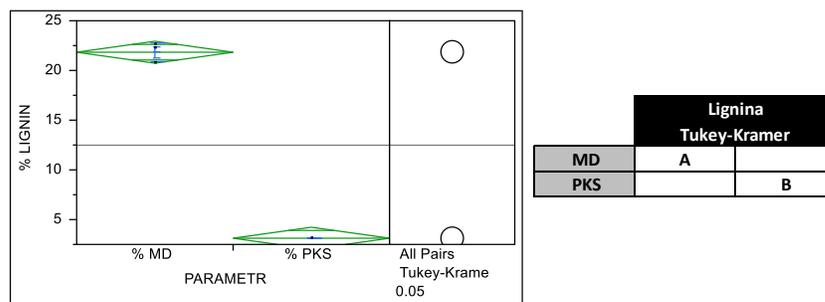


Figura 4.14. Análisis estadístico a % lignina

Los resultados para los porcentajes de holocelulosa, se presentan en el siguiente diagrama en la figura 4.15, las cantidades porcentuales son diferentes para PKS 72.05 % y de 87.35% para MD. La holocelulosa representa la fracción total de polisacáridos, estos componentes están conformados en conjunto de celulosa y hemicelulosas (principalmente son xilosa y manosa), (Macdonald y Franklin, 1969).

Los datos obtenidos de la literatura establecen parámetros que van de 4 a 70 % de contenido de holocelulosa para la madera natural (en específico 50% de celulosa, y 20% de hemicelulosas), donde el valor variara dependiendo de la región, métodos y las técnicas implementadas para obtener la composición química de la madera.

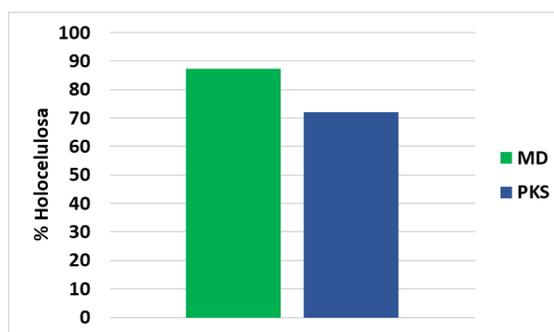


Figura 4.15. Determinación de % Holocelulosa

El porcentaje de holocelulosa encontrado en las muestras indican diferencias significativas, figura 4.16, como lo muestra el análisis de varianza para un nivel de significancia calculado (valor-p) es menor a 0.05 con una probabilidad Fisher  $f= 0.0008$ , esto quiere decir que para el caso de PKS se obtuvieron menores cantidades de polisacáridos en relación con MD mostrando una variabilidad en la composición química (Eugenia-Rodríguez, 2005).

La holocelulosa es conocida como la fracción total hidrocarbonada (pectina, celulosa y hemicelulosa), la cual está constituida por una mezcla de polisacáridos diversos (maderas latifoliadas) entre los que se encuentran principalmente: arabino-4-O-metilglucuronoxilana y galactoglucomanano (González-Pimentel, 2005). La disociación de estos polisacáridos, ocurren con facilidad debido al rompimiento de enlaces glucosídico, por ello es mayor en la muestra de MD. En PKS, durante el proceso kraft se utiliza una cantidad de álcali activo (hidróxido de sodio y sulfuro de sodio expresado en  $\text{Na}_2\text{O}$ ) suficiente para lograr la máxima deslignificación, sin embargo, no debe ser elevada para no disolver la mayor cantidad de hemicelulosas y evitar atacar químicamente la celulosa.

Este análisis confirma el resultado obtenido en la extracción con Metanol, tiene una alta cantidad de compuestos simples o polisacáridos en MD en comparación con los valores mínimos obtenidos para PKS. La razón de hidrólisis u otras reacciones en los polisacáridos se debe a varias razones: la primera es debido a que presentan una estructura más amorfa (grado de cristalinidad bajo) por lo que la accesibilidad por parte de reactivos químicos es mayor, la segunda por los enlaces débiles y alta reactividad (grupos carbonilos y grupos hidroxilos) y la tercera porque tienen menor grado de polimerización (Barroso-Casillas, 2010).

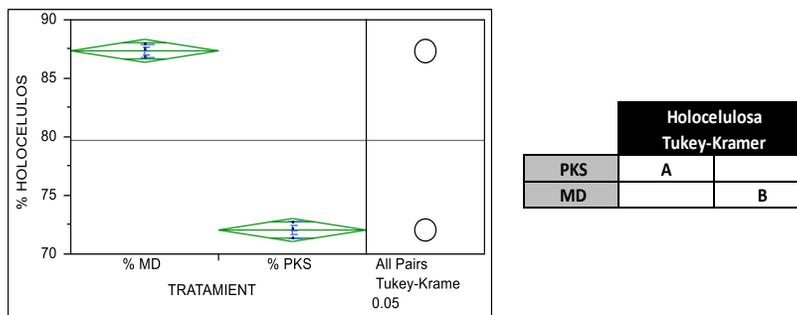


Figura 4.16. Análisis estadístico de % holocelulosa.

Los datos que se obtuvieron para la  $\alpha$ -celulosa indican que en promedio existe una variación en la composición de MD 53.8 % y PKS con 80.9 %, figura 4.17. Esto se relaciona debido a que la composición de celulosa en ambas muestras es diversa, es decir, el  $\alpha$ -celulosa representa la fracción de celulosa no degradada, de alto peso molecular (Pintor; 2016).

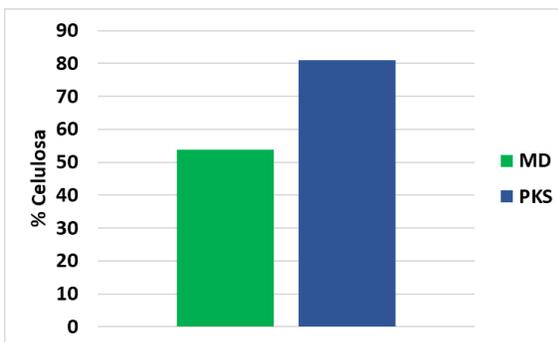


Figura 4.17. Determinación de %  $\alpha$ -Celulosa

La presentación del análisis de varianza para  $\alpha$ -celulosa indica que, si existe diferencia entre ambas muestras, en el nivel de significancia calculado (valor  $-p$ ) con probabilidad de Fisher de  $f=0.0001$ , el cual es menor a 0.05. figura 4.18. Durante la modificación en el pulpeo se lleva a cabo una degradación y disolución de varios compuestos, los cuales dependen de la cantidad y concentración de hidróxido de sodio y sulfato de sodio, durante el tiempo de cocción. El parámetro establecido de sulfidez del licor a 27%, durante el proceso de pulpeo fueron adecuados para evitar el ataque químico a la celulosa (velocidad de reacción inducida por la solubilidad, por su alta o baja concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$ ). La porción de celulosa está basada en su baja solubilidad respectiva al álcali, por lo que no es soluble en  $\text{NaOH}$  y se obtiene la celulosa ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) (Barroso-Casillas, 2010)

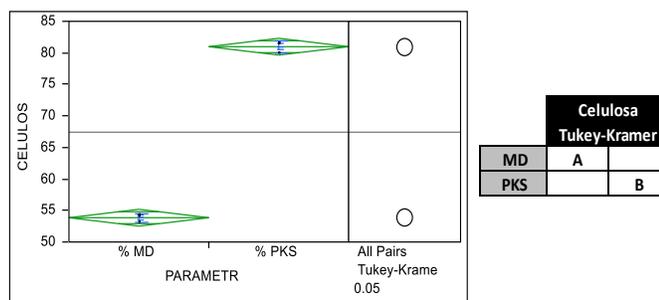
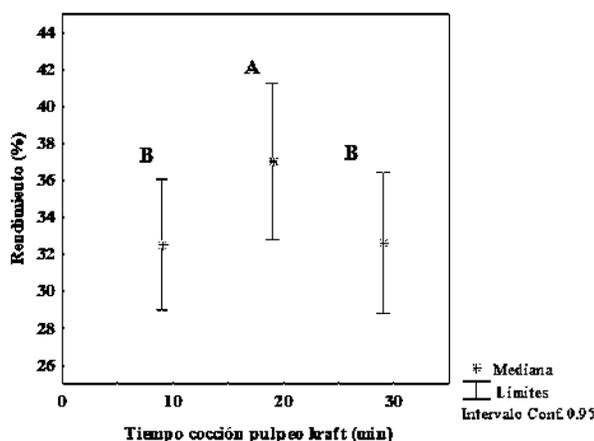


Figura 4.18. Análisis estadístico de % Celulosa

4.4.2 Evaluación de pulpa café Kraft tiempo de cocción (rendimiento, No. de Kappa, cenizas).

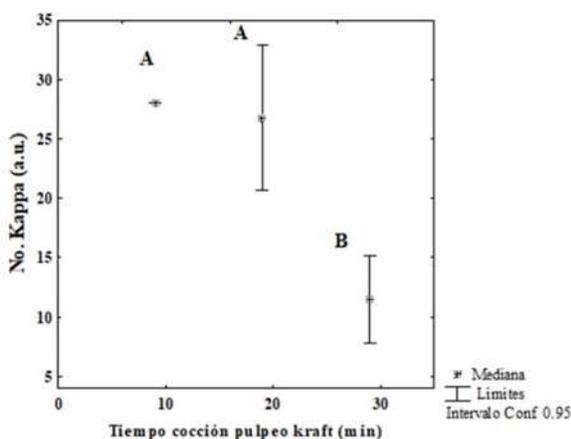
En la obtención de una pulpa café kraft adecuada para la extracción de celulosa se pueden modificar las condiciones de proceso de cocción, por lo que en este trabajo se evaluaron tres tiempos de cocción diferentes (10, 20 y 30 minutos). Las otras variables como temperatura de digestión, relación de baño, Presión en la digestión, la materia prima (astilla), concentración inicial de los reactivos de cocción se mantienen constantes. Las variables de respuesta en estos experimentos de pulpa kraft fueron: rendimiento, el No. de Kappa y la ceniza de la pulpa kraft. El experimento se llevó acabo por triplicado de acuerdo a proceso implementado para el pulpeo kraft.



**Figura 4.19 Evaluación del rendimiento con diferentes tiempos de cocción.**

En figura 4.19, se aprecia la interacción del tiempo de cocción, ya que el rendimiento se ve afectado al mover la variable tiempo, el rendimiento es alto con 37.69 % a un tiempo medio de 20 minutos, esto demuestra que mientras se incrementa el tiempo de cocción se asegura la deslignificación, pero se tiene un límite debido a que llega un momento en el que se afecta al material celulósico ya que se degrada, esto ocurre a tiempos mayores (30 min) ya que el rendimiento fue menor al 32.52 %. Y para un tiempo menor de 10 minutos no es posible alcanzar un rendimiento alto debido a la limitación de reacción con la carga de reactivo. Confirmado con los resultados de comparación de medias Tukey-Kramer, siendo diferente la cocción de 20 minutos.

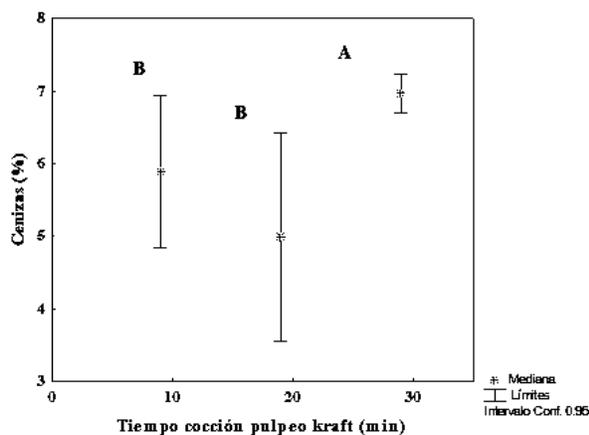
Por otra parte, el análisis de varianza (Anova) para el rendimiento con los tiempos evaluados, se indican que el valor de P calculado es menor al valor de 0.05 con la probabilidad de  $f=0.0199$ , es significativo, como se observa en el apéndice 8.2.2.



**Figura 4.20 Evaluación de No. de Kappa con diferentes tiempos de cocción.**

La grafica 4.20 muestra que el valor de No. de kappa con 27 y 28, y es similar para los tiempos de cocción 10 y 20 minuto, este indica que se tiene una separación de lignina mayor del material celulósico (Casey, 1990). Sin embargo, para la opción de cocción de 30 minutos disminuye el valor de No. kappa a 11, este apoya el hecho de que es importante el tiempo de la cocción para la deslignificación, siendo no efectivo y afectando el material celulósico degradándolo.

El análisis Anova nos indica que el valor P tiene un valor de  $f < 0.0001$  indicando que hay una diferencia significativa en los resultados para los diferentes tiempos de contacto, como se observa en el apéndice 8.2.2.



**Figura 4.21 Evaluación del rendimiento con diferentes tiempos de cocción.**

La grafica 4.21 muestra que el valor de % Ceniza con 5.89, 4.99 and 6.97 %; para los tiempos de cocción 10 y 20 minutos son menores y para los 30 minutos es mayor. Nos indica que el tiempo de la cocción concentra una alta cantidad de compuestos inorgánicos en las muestras evaluadas. Para la comparación de medias con Tukey-Kramer no se observa una diferencia tan marcada, siendo la única con mayor concentración la correspondiente a los 30 minutos. Gil y colaboradores, en 1995, menciona que para las plantas superiores puede existir notables diferencias entre muestras latifoliadas encontrándose valores de 3 % a 5 %, e inclusive hasta un 20 % de cenizas. Las maderas latifoliadas de clima templado se encuentran entre 0.1 a 1 %; siendo mayores a >1% para aquellos con climas tropicales, donde los valores que se obtienen son diferentes para cada zona, siendo la corteza la de mayor % de cenizas (Kollmann y col., 1959).

El análisis Anova nos indica que el valor P tiene un valor de  $f=0.1782$  indicando indica que no hay una diferencia significativa en los resultados para los diferentes tiempos de contacto, como se observa en el apéndice 8.2.2.

Los altos contenidos de cenizas aumentan la velocidad de oxidación de la celulosa durante el blanqueo por los agentes de blanqueo, por ello en el proceso de extracción de celulosa y obtención de nanofibras o microfibras de celulosa no se realizará el proceso de blanqueo después del tratamiento alcalino (pulpeo kraft), por las posibles modificaciones al material.

### 4.4.3 Caracterización licores de cocción.

Los reactivos utilizados durante el proceso kraft conocidos como licores o también legías, sufren diferentes transformaciones de licor blanco a licor negro. La secuencia de esta transformación en los licores es evaluada, siendo necesario comprender cada uno de ellos, teniendo diferentes componentes desde el punto de vista cualitativo y cuantitativo.

El licor de cocción o licor blanco es una mezcla de NaOH y  $\text{Na}_2\text{S}$ , que es el reactivo utilizado para extraer la lignina contenida en la madera, la cual se solubiliza y de esta manera la fibra celulósica es liberada. También se encuentran presentes otras sales de sodio incluyendo carbonato, sulfato, tiosulfato, polisulfuro, sulfito y silicato; todas ellas no tienen un efecto menor

sobre las reacciones de pulpeo. Es necesario conocer la concentración de los reactivos de cocción que es la cantidad en gramos de los reactivos en el licor blanco sobre el volumen de agua en el que se diluyen.

En el licor negro se tiene una mayor concentración de materia orgánica-sodio, que son ligninas modificadas (solubles), así como saponificaciones de los ácidos resínicos (jabón al sulfato) y ácidos grasos; también se encuentran azúcares libres, xilosa, arabinosa, glucosa, manosa, galactosa, entre otros debido al hidrólisis de las hemicelulosas y azúcares.

Este licor también lleva consigo sales de los reactivos químicos que no reaccionaron con la madera, lignina, extraíbles y en algunos casos polisacáridos, todo ellos se analizaron como lo señala la norma TAPPI.

Ambos licores se determinaron el pH con un potenciómetro marca HANNA. Los resultados de los análisis de licores indican en la tabla 4.4. Las unidades son expresadas de acuerdo a los fabricantes de celulosa en América, como equivalentes al óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).

**Tabla 4.4 Resultados de análisis de licores de pulpeo kraft.**

Parámetros de sulfidez y álcali de los Licores en pulpeo Kraft	
Sulfidez <sup>1</sup>	10 – 27 %
Álcali Activo <sup>1</sup>	98 g/L $\text{Na}_2\text{O}$
Álcali Total <sup>1</sup>	119.25 g/L $\text{Na}_2\text{O}$
Álcali Efectivo <sup>1</sup>	91.75 g/L $\text{Na}_2\text{O}$
Sólidos totales <sup>2</sup>	21.35 %

<sup>1</sup>T 625 cm-85, T 264 cm-07 y T 265 cm-09.

<sup>2</sup>T 650 om-99.

La deslignificación presentada por el material y la disolución de los carbohidratos durante la cocción, tiene un fuerte efecto en la concentración de la carga de álcali activo, no se aprecia el efecto del tiempo y temperatura, esto indica que la carga de álcali activo es suficiente para obtener una pulpa con número de Kappa menor a 20 como se obtuvo en el material.

Si este tiene una concentración alta en carga de álcali activo, la degradación de los carbohidratos puede ocurrir, por el contrario, si esta baja, la disolución de la lignina se ve afectada. Por esta razón la concentración del reactivo deberá adecuarse para obtener los óptimos resultados en la pulpa producida como se realizó durante los experimentos.

La carga de álcali activo con 98 g/L  $\text{Na}_2\text{O}$  nos indica un aumento en la disolución de lignina y degradación de los otros componentes del material, este repercutió en un incremento del porcentaje de sólidos totales en el licor negro > 20 %. La determinación de los sólidos totales en el licor negro dio como resultado 21.35%, en especies maderables de latifoliadas también se han reportado valores mayores de sólidos totales que oscilan entre 17.6-21.5%. Estos sólidos totales comprenden la presencia de componentes orgánicos, principalmente ácidos orgánicos y alcoholes, como parte de los sólidos disueltos en el licor negro (Pintor, 2016; Juacida y col., 2002).

El álcali residual o total en licor negro reportados fue de 119.25 g/L  $\text{Na}_2\text{O}$ , los resultados obtenidos indican que existe una correlación entre la disminución de pH con la disminución de álcali residual, donde se menciona que los reactivos de cocción fueron consumidos durante el pulpeo y así obtener el rendimiento de pulpa celulósica requerida. El álcali efectivo está relacionado a los constituyentes de Soda y la porción media de sulfuro de sodio utilizada en el licor blanco para el proceso de reacción en la deslignificación.

El resultado de sulfidez en el licor de cocción con resultados > 10% nos indica que el sulfuro de sodio presente es adecuado para la velocidad de deslignificación y proporciona resistencia en las pulpas mejorando su calidad. La presencia de sulfuro evita el ataque directo del álcali sobre los polímeros de la celulosa, por las temperaturas y presiones de operación.

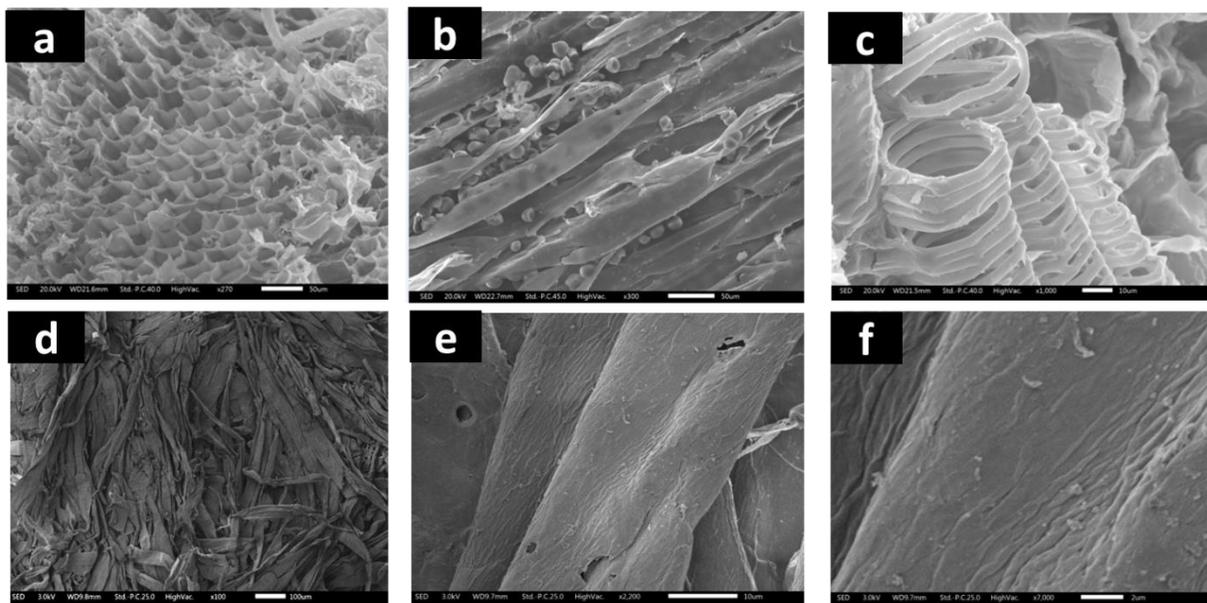
## **4.5 Caracterización de materiales**

### **4.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).**

El estudio realizado por el microscopio electrónico de barrido permitió entender los aspectos morfológicos del material NCRI y NCRI-M-7. El análisis se analizó con el microscopio electrónico de barrido por emisión de Campo JSM-7401F, el cual trabajó con un voltaje de aceleración de 5 kV. Las micrografías se obtuvieron con electrones secundarios y con un cañón de emisión de campo en frío de 30 kV y una resolución 1.0nm (15kV) a 1.5nm (1.0kV). El equipo manejó un voltaje acelerador 0.1 a 30 kV. El detector de modo STEM y sistema EDS, con modo de haz atenuado.

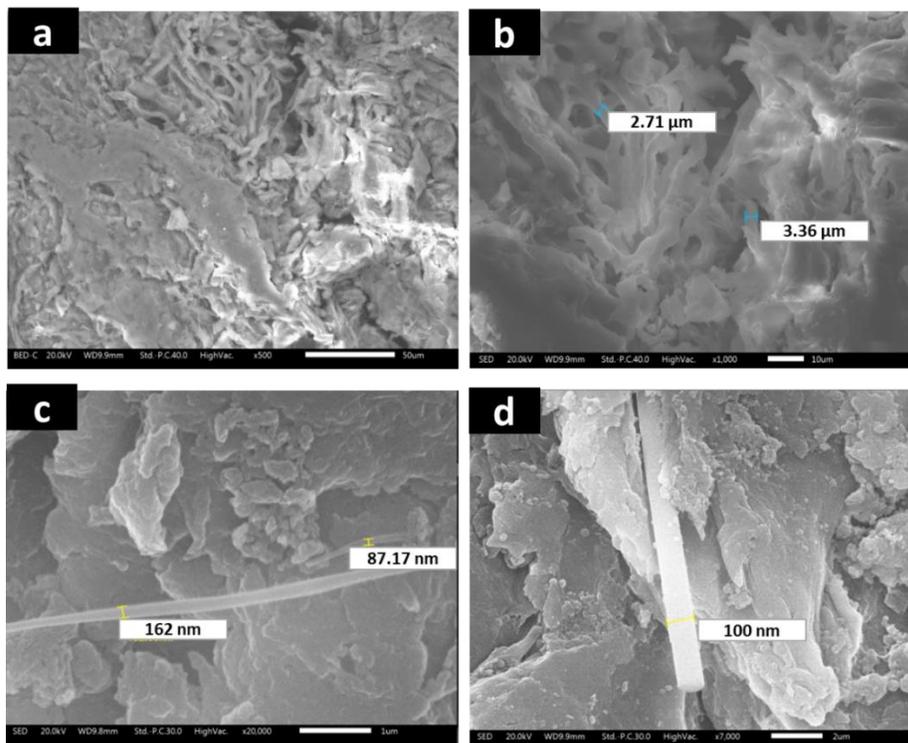
Con la finalidad de conocer la morfología del material de origen se analizaron muestras de madera de Moringa oleífera Lam. (MD) obtenidas del proceso de astillado y la muestra del pulpeo kraft (PKS), figura 4.22, para determinar diferencias en su estructura debido a la modificación realizada por tratamiento químico y mecánico. En el caso de la madera, se puede observar que la mayor parte de la muestra presenta un corte transversal de la pared celular con pliegues definidos y algunas partículas adheridas a la muestra (Salehian y col., 2013). Así mismo se identifican algunas traqueidas de leño temprano, conducen nutrientes y proporcionan soporte mecánico al árbol, figura 4.22 a y b, donde se incluyen la presencia de gomas, resinas, pectinas, almidones y grasas características de plantas superiores en crecimiento como es el caso de las ramas (Xie y col., 2005). La figura 4.22 inciso c, muestra vasos leñosos tipo helicoidal derivado del xilema donde se presentan células tipo traqueidas y elementos de vaso, transportadoras de nutrientes, pero con la principal función de sostén y estructura, las cuales son determinadas como fibras.

En la muestra PKS, figura 4.22 d, e y f, se observa el material con una superficie heterogénea con diferentes pliegues con zonas lisas y rugosas. Sin embargo, se aprecia el desgaste de las láminas de fibras debido a los tratamientos. Esto indica una degradación de las células y tejidos, por la disminución de la hemicelulosa, lignina y carbohidratos simples; que está presente en el contenido de la pared celular, como lo indica Huang en el 2012.



**Figura 4.22** Micrografía de muestra MD.: a)100x b) 300 y c) 1000. Muestras PKS: a) 100 x b) 2200x y c) 7000x.

En la figura 4.23, se observa las diferentes muestras de NCRI, con una superficie heterogénea en el material. El cambio de la morfología fue debido a tratamientos químicos (pulpeo kraft e hidrólisis ácida) y mecánicos (cryocrushing y ultrasónico). Luego del proceso de crio-trituración se formó cristales de hielo que ayudaron a cortar la fibra vegetal y a exponer más superficies que permitirán el acceso y la activación química de varios grupos funcionales. La reacción química en conjunto con la reticulación térmica durante el proceso de extracción generó también una modificación en la celulosa, obteniendo un material amorfo.



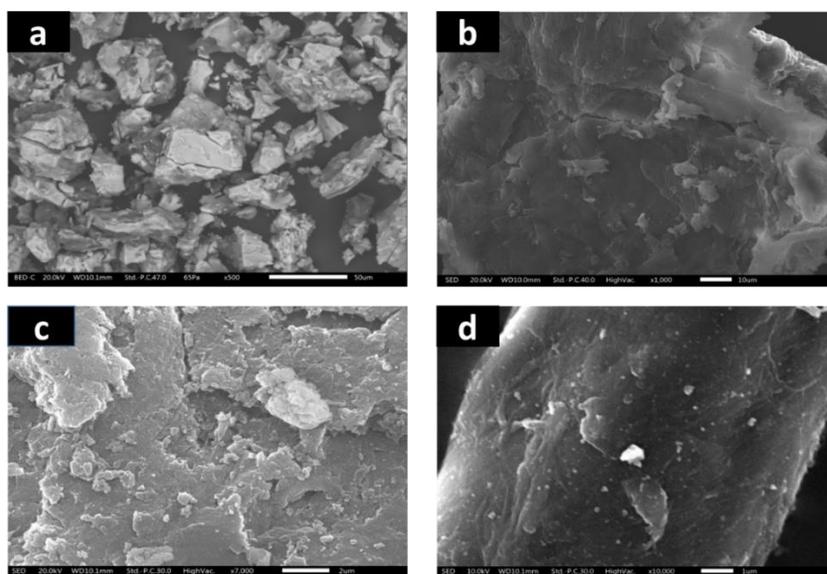
**Figura 4.23** Micrografía de muestras NCRI: a) 500x, b) 1000x, c) 20000x y d) 7000x.

En las imágenes se muestran que las nanofibras y microfibras de celulosa tienden a formar agregados, esto debido al enlace de unión del hidrógeno entre los grupos OH y COOH- existentes en el material (Lavoine y col., 2012, Kumar y col., 2014). La rehidratación de los materiales no desplaza todos los enlaces de hidrógeno entre las fibrillas y es importante indicar el efecto del pH en el material, debido a que la síntesis se generó en un medio ácido y la cantidad de hidronios incorporados en el material será mayor, por lo que se atribuirá al comportamiento de aglomeración (Sivarathnakumar y col., 2016; Srivastava y col. 2016).

La imagen con 500x de la figura 4.23a correspondiente a muestra NCRI, se muestra la formación de varias hendiduras o pliegues, los cuales ayudaran en la distribución de las nanopartículas sobre el material soporte y la generación de un material con una mayor área superficial. En estas micrografías se puede observar una acumulación no homogénea de fibras (figura 4.23 a,b), que también puede denominarse celulosa microfibrilada (dependiendo del tamaño y del proceso de producción) (Kumar y col., 2014; Kalia y col., 2011). Las exposiciones

de algunas microfibras indican diámetro de 2.71 y 3.35  $\mu\text{m}$  en la figura 4.23 b. En la figura 4.23c y d se presentan nanofibras con tamaños de diámetro entre 80 y 170 nm. El diámetro medio de las nanofibras reportado en otros estudios osciló entre 50 y 100 nm, dependiendo de la fuente de celulosa (Tonoli y col., 2012 y Kumar y col., 2014)].

En la figura 4.24, se observa la micrografía de NCRI-M-7, la morfología superficial muestra estructuras expuestas con partículas o agregados distribuidos de forma homogénea. El sistema de pH alcalino ajustado en la síntesis de nanopartículas, ayuda en la incorporación de grupos hidroxilos  $-\text{OH}$  y  $\text{NP}'\text{s}$  a la matriz. Las hemicelulosas que aún persisten parcialmente en la estructura, puede inhibir la coalescencia de microfibrillas y las nanofibrillas durante el secado (Zhao y col., 2007). Las nanofibras no se observan claramente en la Figura 4.24 debido a la ampliación utilizada de las micrografías.



**Figura 4.24** Micrografía de muestras NCRI-M-7: a) 500x, b) 1000x, c) 7000x y c)10000x.

A diferencia de la celulosa, el acetato de celulosa posee una estructura mucho menos cristalina, por lo que conserva una estructura macroporosa. Al agregar partículas de óxido de metal a la solución polimérica, se promueve la introducción de nanopartículas dentro de los poros.

Los compuestos presentes en la infusión de hoja de moringa (alcaloides, fenoles, saponinas, glucósidos, terpenoides) durante la síntesis de NP's, contribuyen a la formación de partículas o agregados en los polímeros.

Además, también se ha informado de un aumento de la cristalinidad de la celulosa en la producción de NFC a partir de diversas fuentes (Kumar y col., 2014; Kalia y col., 2011). En este caso, dicho aumento se observó tras el proceso de síntesis de NCRI, en comparación con la cristalinidad de la celulosa obtenida del pulpeo Kraft (eliminación parcial de las hemicelulosas y la lignina de las estructuras de las fibras), debido a la ruptura de la estructura jerárquica de la celulosa en nanofibras individualizadas de alta cristalinidad, con una reducción de las partes amorfas (Kalia y col., 2011). Sin embargo, la estructura molecular de la celulosa permaneció inalterada tras los tratamientos químicos y mecánicos (Zhao y col., 2015)

El desarrollo de una superficie porosa con textura fibrosa hace que la superficie sea más susceptible a la activación de otros grupos funcionales diversos como lo son  $-OH$ ,  $-CO$ ,  $C=O$ ,  $-NH_2$ ,  $-SiO_2$ ,  $S-H$ , etc. (Kumar y col., 2014). Debido a la diversidad de estos grupos funcionales presentes en la superficie de material nos indica su naturaleza heterogénea. Este efecto se explica generalmente en términos de mejora de la hidrofilia, debido a la mayor afinidad de las partículas al agua en comparación con el polímero hidrofóbico.

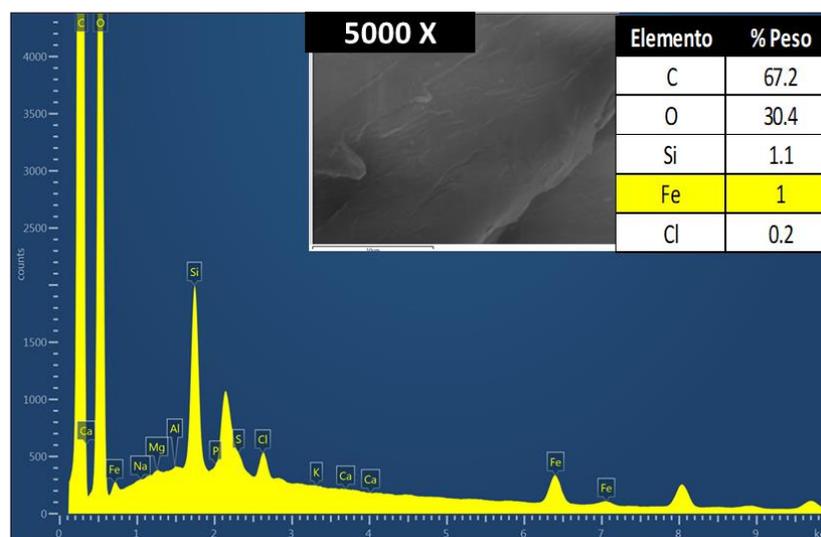
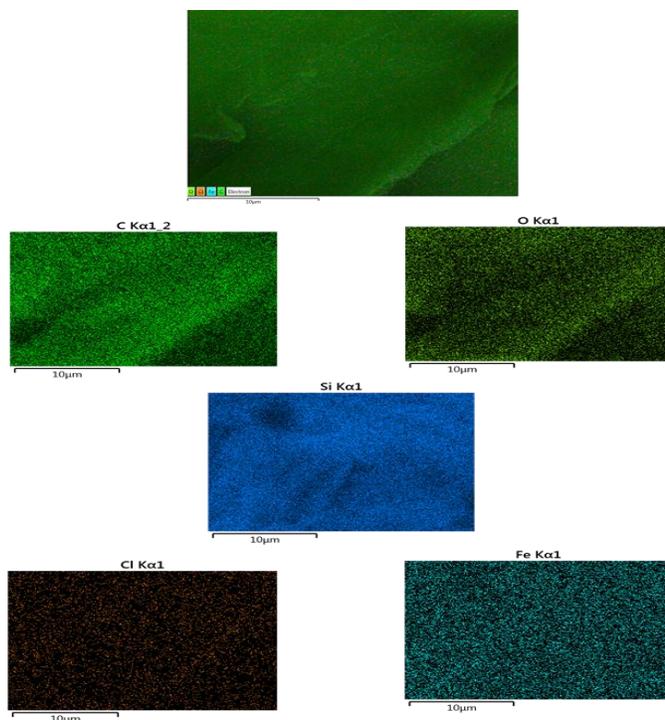


Figura 4.25 Microanálisis elemental de muestra NCRI-M-7.



**Figura 4.26 Mapeo de elementos mayoritarios en NCRI-M-7.**

Los resultados del análisis puntual de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y mapeos elementales son importantes para la detección de los componentes principales. En la figura 4.25 con la resolución de 5000x, entre los elementos más importantes se localizan las moléculas de carbono, oxígeno, silicio y hierro. En la figura 4.26 se encuentran los mapeos donde se incluyen los análisis de los elementos mayoritarios, donde destacan alta concentración del carbono y oxígeno. La presencia de Cl y Fe es importante debido a que provienen de la solución con la cual se generó las nanopartículas, siendo una concentración más baja para Cl en el material. El silicio es un elemento esencial para el crecimiento del árbol a través de las raíces, y generalmente existen en la madera como silicatos que están unidos a los grupos carboxilo y carbonilo del material polimérico (Ávila Calderón, 2012).

La composición de las partículas adheridas en la muestra NCRI-M-7 se evaluaron por análisis elemental y puntual en las partículas indicadas a 5 000 x y en 55 000 x. Se realizó el análisis puntual en cuatro zonas diferentes de una muestra NCRI-M-7, figura 4.27 b, donde se encuentra la parte rugosa (punto A y B) y la parte lisa (punto B Y C). Los resultados demostraron que independientemente de las características morfológicas de la superficie en el adsorbente, cierto porcentaje de hierro es adherido durante el proceso de incorporación de NP's, el cual es importante para mejorar la selectividad del material. Sin embargo, es importante mencionar que algunas zonas tienen altas (33.9 y 34.2%) y bajas (6.35 a 9.74%) concentraciones de hierro, debido a las características heterogéneas del material. En la figura 4.27 a, los análisis elementales muestran la interacción de los componentes inorgánicos (fósforo, sodio, azufre, silicio, calcio y cloro) dentro del material NCRI-M-7. Este comportamiento también se observó en otras caracterizaciones del material y se discutirá más adelante su importancia. En base a lo anterior, se puede confirmar la presencia de NP's en las nanofibrillas de celulosa y su interacción con otros compuestos inorgánicos.

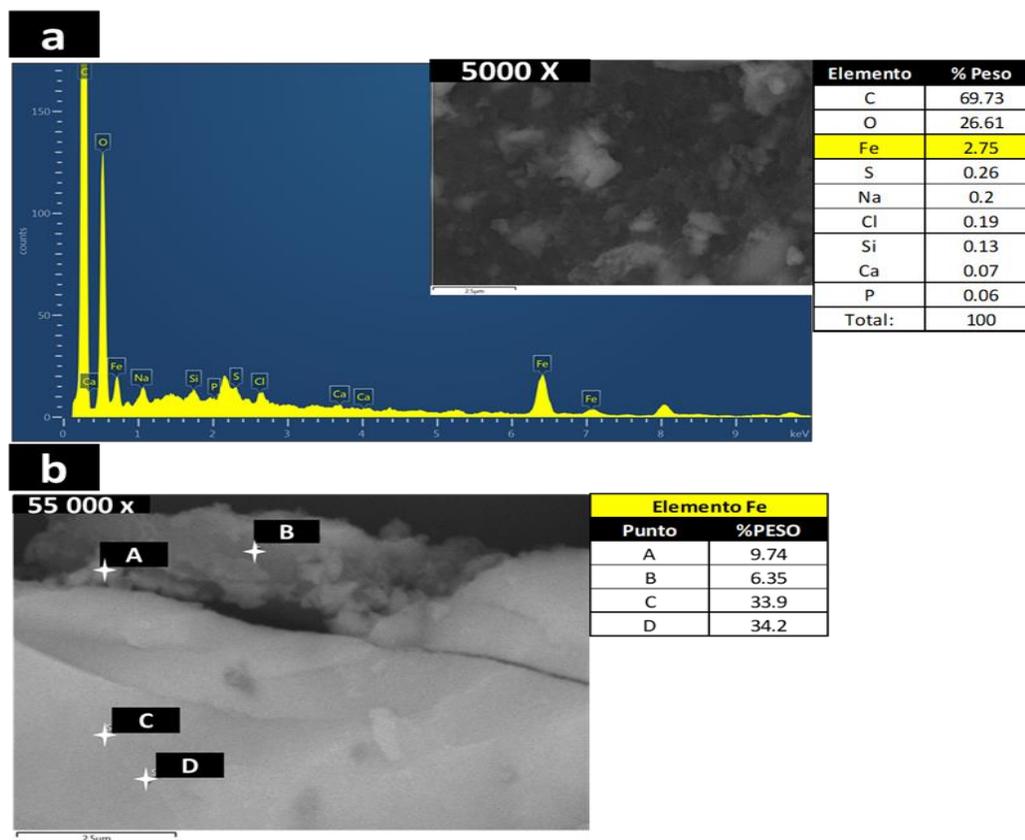


Figura 4.27. Microanálisis puntual de muestra NCRI-M-7.

#### 4.5.2 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker® Modelo Tensor 27. El rango de frecuencias empleado será el comprendido entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La caracterización del material con FTIR se realizó para los materiales MD, PKS, NCRI y NCRI-M-7. Se observa que existe una variación en las bandas de absorción de los espectros de FTIR, lo cual revela la existencia de diferentes grupos funcionales en la materia prima, muestras de procesos intermedios y el adsorbente final; indicando la compleja naturaleza de estos durante su transformación hasta la obtención del nanocompuesto, apéndice 8.3.

El espectro de FTIR del MD, PKS y NCRI indica que este material está dominado por grupos funcionales presentes de hidrocarburos oxigenados, lo que refleja la estructura de hidratos

de carbono, figura 4.28. Es difícil determinar la presencia de compuestos aromáticos en la materia orgánica, donde las frecuencias de estiramiento -CH característicos se superponen con otros compuestos, porque existen tramos de grupos funcionales dominantes (Ghani y col., 2013). Entonces encontraremos una banda de absorción asignada a un grupo funcional en específico que se incrementa proporcionalmente con el número de veces que existe dicho grupo funcional dentro de la molécula.

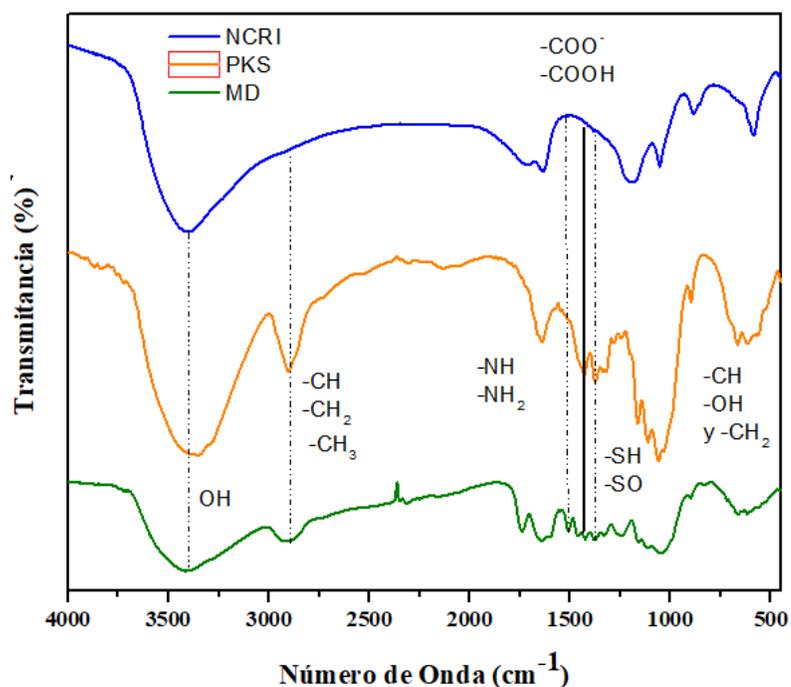


Figura 4.28 Espectro FTIR en muestra MD, NCRI y PKS.

Debido a que las muestras de las plantas consisten principalmente de celulosa, los principales grupos funcionales en MD son: carboxílico, fenólicos, hidroxílicos, carbonilo y carboxilatos (Caprol y col., 2017; Wahab y col., 2010; Tandy y col., 2010; Lavoine y col., 2012). Los grupos funcionales comunes en PKS y NCRI son grupos sulfato (-SO) y grupos carboxilo (-COO-). Con la hidrólisis, los grupos aldehídos (-CHO), los grupos amino (-NH₂) o los grupos tiol (-SH) también son observados (Tang y col., 2017). Las muestras NCRI suelen estar cargados negativamente debido a la presencia de grupos éster, sulfato o carboxilo; ya sea introducidos de forma química o expuestos durante los procesos mecánicos (Caprol y col., 2017).

Los picos característicos de la celulosa emergieron en la región de bandas 2920-2850 y 880-900  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración y estiramiento -CH en el anillo piranosa y los enlaces  $\beta$ -glucosídicos en la celulosa pura. Los enlaces de grupo metilo (-CH), grupo metoxilo (O-CH<sub>3</sub>) y de grupos metileno alifáticos (-CH<sub>2</sub>) constituyen en mayor parte a la larga cadena de hidrocarburos que en su mayoría son grupos hidrófobos, por lo que no se encontraran cambios drásticos en las muestras (Viswanathana y col., 2010).

Los estudios FTIR en la celulosa extraída mostraron bandas de adsorción a 3424 y 2921  $\text{cm}^{-1}$  como resultado de vibración de estiramiento -OH (Bhawna y col., 2015). Y los picos de 1636 y 1372  $\text{cm}^{-1}$  se originaron debido a vibraciones de flexión de agua y grupos OH presentes en la muestra. La degradación de la madera por tratamientos térmicos (100-140°C) en su modificación como lo es el caso para el Pulpeo Kraft y la hidrólisis ácida resulta benéfico para la entrada de agua en la pared celular del material, porque aumenta la humectabilidad de esta. Las bandas en el intervalo de 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ , incluyen el C-OH, -CH, y -CH<sub>2</sub> con vibraciones de estiramiento y flexión, implican la existencia de un gran número de grupos -OH residuales (Xiang y col., 2014; Palme y col., 2016).

La ausencia de hemicelulosa y polisacáridos simples en la región 1740 a 900  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras PKS y NCRI, demostró un buen proceso de extracción y en la síntesis del soporte polimérico (Hon-Meng y col., 2015). El número de onda 1510 a 1512  $\text{cm}^{-1}$  y 3420 a 3310  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con la presencia de Ligninas. En la muestra PKS se indica una reducción de la misma debido a su presencia solo en el rango de 1512  $\text{cm}^{-1}$  pero no se observan picos relacionados a la lignina en la región 1700 a 900  $\text{cm}^{-1}$  como se reflejan en la MD, por ello se confirma que la deslignificación fue adecuada para PKS. En la muestra NCRI, no se observa el pico o rango de 1510  $\text{cm}^{-1}$ , debido a la desaparición de la lignina en la muestra indicando la efectividad de hidrólisis ácida por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Marín-Rangel, 2012). Los cambios de estos grupos funcionales pueden cambiar la humectabilidad de la superficie del material por el agua, como lo podemos observar con una disminución en el contenido de carbonilo de 1740 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , relacionado a la oxidación, donde hay un aumento a la exposición de temperaturas y a la degradación de la lignina que se

traduce en la formación de estructuras aromáticos insaturados y a su deformación (Agouborde y Navia, 2008).

La señal en MD y PKS debida a la flexión simétrica  $\text{CH}_2$  y la vibración esquelética del anillo C1 o C4-piranososa aparecen a  $1436$  y  $1048\text{ cm}^{-1}$  respectivamente en las muestras. No se observaron cambios importantes en los espectros después del proceso de hidrólisis para NCRI. Sin embargo, una observación minuciosa puede dar una idea de los cambios que siguen como es el caso del cryocrushing. La intensidad de la flexión simétrica de  $-\text{CH}_2$  disminuye con la reacción del ácido que revela un cambio en el entorno o la conformación del C-6 del grupo de la celulosa, y la hidrólisis contribuye a la estructura amorfa de las cadenas de celulosa. El aumento de la cristalinidad de celulosa en NCRI durante la hidrólisis también está acompañado por la disminución de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de celulosa. Esto puede confirmarse indirectamente a partir del pequeño cambio y estrechamiento de la banda OH que en promedio se encuentra alrededor de  $3420\text{ cm}^{-1}$  en MD hasta el nivel más bajo de alrededor de  $3390\text{ cm}^{-1}$  en PKS y NCRI (Rashid y col., 2017).

El efecto de los tratamientos alcalinos (NaOH) y ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sobre materiales celulósicos llevan a la activación superficial de otros grupos funcionales como lo son  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SOH}_2$ ,  $\text{S}=\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$  y  $\text{CO-S}$ . Particularmente en los grupos sulfóxido donde se observa el pico de dicha señal ( $1210\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) y en la intensificación de la transmitancia en el rango de  $1377\text{ cm}^{-1}$  con los grupos tioles (Palme y col, 2016). Se ha documentado que la unión de cationes se ve favorecida por la presencia de grupos  $-\text{SH}$  y  $-\text{SO}$  (Marín -Rangel, 2011).

Los picos encontrados en  $1641\text{ cm}^{-1}$  y cerca de  $1540\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  representan bandas de aminas primarias y secundarias, en muestras MD y PKS, y pueden atribuirse a grupos funcionales  $-\text{NH}$  de polímeros de N-acetil glucosamina (Liu y col., 2018). En NCRI-M-7 las bandas  $2340$ ,  $2346$  y  $1478\text{ cm}^{-1}$  son típicas de la vibración de nitrógeno en  $-\text{NH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{HN}^+$  Y  $-\text{CN}_2$ , estos grupos son formados de la síntesis y extracción de la celulosa.

Los picos con una menor intensidad de  $511$  y  $675\text{ cm}^{-1}$ , como  $-\text{Mg}$ , que están relacionados de la misma forma a otros óxidos presentes en el material y que intervienen en la adsorción, los

cuales contribuyeron en gran medida en la porción inorgánica de la madera y en una porción menor en el material final del adsorbente (Nagappan y col., 2017; Cao y col.,2012).

La naturaleza de los grupos funcionales en NCRI y los compuestos fenólicos de los extractos de la hoja de moringa pueden ser responsables de la reducción y estabilización de las nanopartículas de Fe. Esto se puede observar en los rangos de 2170-2100  $\text{cm}^{-1}$  donde se reconoce la presencia de tiocianato e isotiocianato (obtenido en la infusión del té de moringa); los cuales ayudan a protonar la superficie (Govindaraju y col. 2010).

Para la muestra NCRI-M-7, figura 4.29, el grupo carboxilo del sistema polimérico podría estar conectado a las NP's Fe a través de dos átomos de oxígeno, y el enlace Fe-O-C siendo un enlace covalente polar (Shi Yu y Gan Moog Chow, 2004). Además, el estiramiento de la banda por grupos libres de ácido carboxílico y carboxilato ( $-\text{COOH}$  y  $-\text{COO}^-$ ) son evidentes a 1691  $\text{cm}^{-1}$  en NCRI, sin embargo, la desaparición de esta banda indica la intervención de estos grupos en la formación de nanopartículas en la muestra NCRI-M-7 (Saravanan Nagappan y col., 2017; Mahdavi y col. 2013; Shi Yu y Gan Moog Chow, 2004).

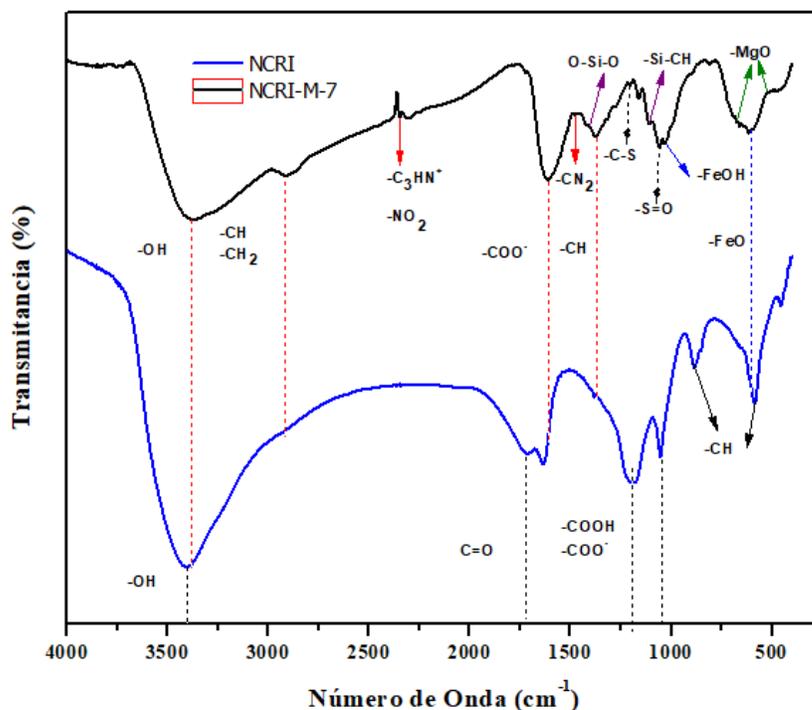


Figura 4.29 Espectro FTIR en muestra NCRI y NCRI-M-7.

Los picos en la región entre 600 y 400  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a óxidos de Fe, que son bandas de baja frecuencia. Algunos rangos de bandas observadas pueden asignarse a Fe – O–Fe vibración de estiramiento (1611, 1551, 1463, 1376, 1031, 561 y 462  $\text{cm}^{-1}$ ), O = C = O el estiramiento simétrico y asimétrico (1481  $\text{cm}^{-1}$ ), estiramiento O-H (3360  $\text{cm}^{-1}$ ) y vibración de flexión O-H (1680  $\text{cm}^{-1}$ ). (Mahdavi y col. 2013; Muthukumar y col., 2015).

La presencia de silicio en la muestra NCRI, confirma lo referido al análisis de mapeo y análisis elemental por SEM, indican un alto % de silicio debido a la presencia de diversos grupos funcionales (O-Si, Si-CH, Si-CH<sub>2</sub>). El silicio como se mencionó anteriormente puede reaccionar con los componentes no celulósicos, por ello en el material NCRI-M-7 se confirman los grupos funcionales O-Si-O y Si-CH, con los picos 1430-1100  $\text{cm}^{-1}$  en estiramiento y vibraciones de flexión. Se ha reportado en algunos estudios el cambio en el enlace Fe-O de 580  $\text{cm}^{-1}$  a un rango de 603  $\text{cm}^{-1}$  debido a la formación del enlace Fe-O-Si. (Saravanan Nagappan y col., 2017)

El resultado final de este estudio nos indica que la superficie heterogénea que se evaluó es susceptible a la activación de grupos funcionales diversos como lo son –OH, -SH, -CO, C=O, -NH<sub>2</sub>, -FeO, -FeOH -NH, etc. (Kumar y col., 2017; Caprol y col., 2017). Estos grupos pueden funcionar como donantes de protones, por lo que grupos desprotonados utilizan este mecanismo y puede unirse con iones de metales pesados a través de mecanismos de complejación de la superficie. (Taha y col., 2012; Wahab y col., 2010). Para la adsorción de los oxiaiones se asume que la mayoría de los grupos funcionales polares provenientes de la celulosa y la NP's en conjunto, han sido asociados directamente a la adsorción de metaloides (Marín-Rangel, 2011).

### 4.5.3 Difracción de Rayos X (DRX).

La presencia de fase cristalina de los óxidos de Fe generados durante la síntesis de nanopartículas, fue analizada por difracción de rayos X en los rangos de 10-80° a un ángulo 2θ. El equipo utilizado Panalytical XpertPRO usando radiación Cu-Kα, se obtienen los patrones de difracción en un arreglo geométrico Bragg Brentano, con una longitud de onda λ=1.5487 Å. La determinación de las fases cristalinas y amorfas fue identificada por MDI-Jade® V. 5.0.37 Software y Match V. 1. 10ª © 2003-2010.). Los patrones de DRX indican la presencia de compuestos amorfos y cristalinos (Sharma y col., 2017; Quin y col., 2016).

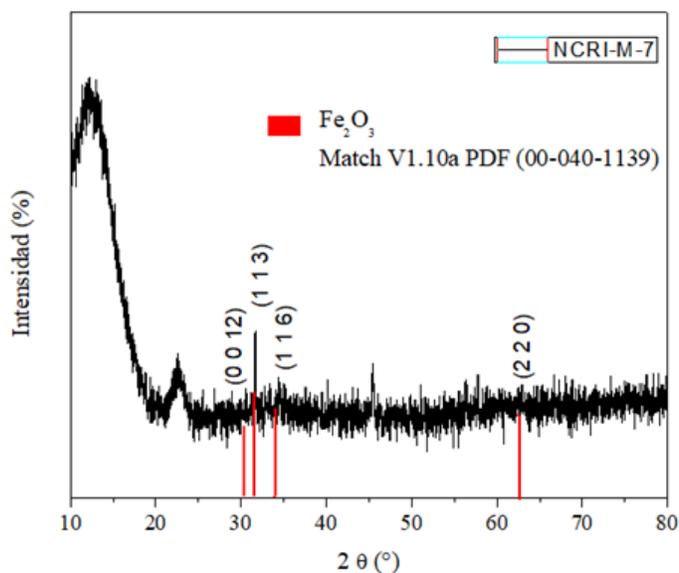


Figura 4.30 Difractograma de NCRI-M-7.

La muestra NCRI-M-7 indica la presencia de NP's, figura 4.30, la cual es generado por los tratamientos hidrotermales durante la síntesis y su ajuste a valores alcalinos de pH. Los productos sintetizados pueden identificarse como óxidos de hierro, los cuales son consistentes con los valores de literatura. Los picos de difracción pertenecen al Óxido de Hierro (PDF 00-040-1139), con una estructura hexagonal (Novosadova y col.,1986). Correspondiendo a un material con múltiples fases, los picos principales de la difracción indican la presencia de celulosa, sales de cloro y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

con una baja cristalinidad. Los picos de las reflexiones de Braggs  $2\theta$  se observaron en  $30.05^\circ$  (0 0 12),  $31.16^\circ$  (113),  $33.85^\circ$  (116) y  $62.83^\circ$  (220); que podrían deberse a materiales cristalinos en la materia orgánica. Estos resultados indicaron que en la muestra NCRI-M-7 las NPs se deben a materiales de hierro de muy baja cristalinidad sobre el material orgánico. Para NCRI-M-7 también se marca una diferencia en la intensidad de los picos por los compuestos biológicos o polifenoles del extracto de hoja que se utilizó en la síntesis de nanopartículas (Muthukumar y Matheswaran, 2015).

Se han reportado diferentes materiales amorfos impregnados con nanopartículas, encontrando que las nanopartículas de hierro preparadas con el extracto de té verde eran eficientes en diferentes aspectos (Harshiny y col., 2015). Los compuestos polifenólicos del té no poseen un potencial de reducción lo suficientemente negativo como para reducirse de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^0$ , pero pueden reducirse de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , formando nanopartículas de óxidos/hidróxidos.

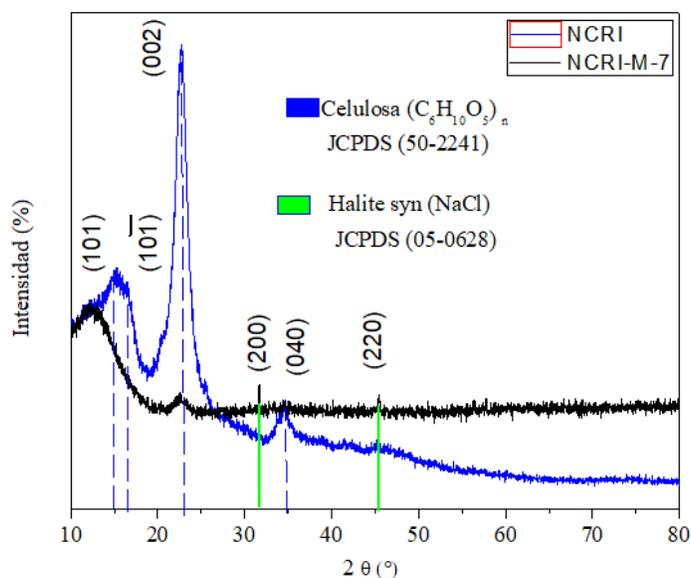


Figura 4.31 Difractograma muestra a) NCRI y b) NCRI-M-7.

La muestra NCRI presenta en su mayoría los dos tipos de celulosa la amorfa y la cristalina. Durante el proceso de extracción, la pérdida de celulosa amorfa superficial no cambia significativamente la cristalinidad aparente de la celulosa ya que la cantidad es muy pequeña en comparación con la celulosa amorfa en la masa.

La muestra NCRI fue evaluada para conocer la fase y estructura del material, se presenta el difractograma en la figura 4.31. Las fibras que constituyen el material exhiben una fase amorfa con

el pico típico alrededor de 20-24°, estos pertenecen a Celulosa ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> JCPDS (50-2241). Los ángulos reportados fueron cuatro señales en 14.95°, 16.60°, 22.55° y 34.52°, donde corresponden a los posibles planos (101), (10 $\bar{1}$ ), (002) y (040) (Moon y col., 2011; Zhao y col. 2007).

El ángulo correspondiente a 31.61° y 45.4 ° corresponde al compuesto NaCl o Halite syn (PDF o JCPDS 05-0628), figura 4.31; donde el componente es producto de los procesos de extracción de celulosa. El Na y Cl forman parte de los minerales de la madera, por lo que el proceso de hidrólisis, pulpeo kraft y síntesis de NP's contribuyen a la formación de estas sales.

Es difícil que las reacciones químicas tengan lugar en la región cristalina debido a su estructura estable. Por lo tanto, se convierte en una estructura amorfa fácilmente accesible y penetrable, aumentando la introducción de nanopartículas de hierro (Sharma y col., 2017; Qui y col., 2016). Los patrones de DRX muestran picos relacionados con compuestos amorfos y cristalinos. Las nanopartículas del material presentaron picos en torno a los 31° y 62°, que podrían deberse a materiales cristalinos sobre materia orgánica.

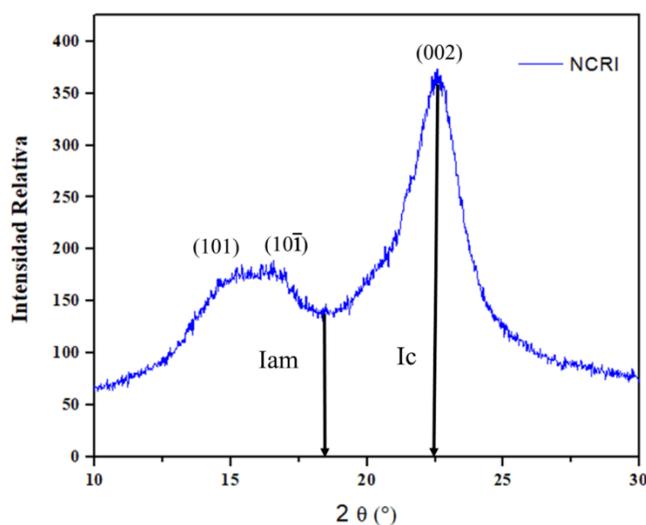
#### 4.5.4 Grado de cristalización en celulosa con el método Difracción de Rayos X (DRX).

La estructura cristalina de la celulosa ha sido uno de los problemas estructurales más estudiados en la ciencia de los polímeros y su descripción precisa sobre la estructura del cristal sigue siendo un tema de discusión. (Caprol y col., 2017; Visakh, y col. 2012). La presencia de fase cristalina de la celulosa en las muestras NCRI, fue analizada por difracción de rayos X en los rangos de 10-30° a un 2 $\theta$ . La determinación de las fases cristalinas y amorfas fue identificada por el método que propone Segal (Rambo and Ferreira, 2015).

El índice de cristalinidad (IC) de una muestra dada se calculó restando la intensidad mínima del pico referido a (101) (banda amorfa (I<sub>am</sub>)) de la intensidad máxima que representa las porciones cristalinas (I<sub>c</sub>) del pico correspondiente a (002) y luego tomando la relación entre la diferencia y la intensidad total, como en la ecuación 4.1:

$$\%IC = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \times 100 \quad (4.1)$$

La muestra evaluada se presenta en el difractograma en la figura 4.32. Los ángulos reportados fueron cuatro tres señales en 14.95°, 16.60° y 22.54° donde corresponden a los posibles planos (101), (10 $\bar{1}$ ) y (002) (Moon y col., 2011; Zhao y col. 2007). La cristalinidad de la muestra NCRI se encuentra en un 64%, este porcentaje resulta de varios procesos químicos y mecánicos utilizados para eliminar la porción amorfa de la celulosa. Algunos investigadores reportan que tanto la degradación o cambio de tamaños de cristales presentes en la muestra son debidos a hidrólisis ácida.



**Figura 4.32 Difractograma muestra NCRI ilustrando el índice de cristalinidad.**

La cristalinidad de las fibras de celulosa generadas es similar a lo reportado en otros trabajos donde encontraron que el parámetro variaba en el rango de 40-60% (Deng y col., 2013). Durante el proceso de extracción, la diferencia en la reactividad entre las celulosas da como resultado la eliminación rápida de la celulosa amorfa cerca de la superficie, lo que conduce a la exposición de microfibras. Por ello, la celulosa cristalina es menos reactiva en comparación con las cadenas de celulosa amorfas ya que la mayoría de las cadenas de polímero están dentro de regiones

inaccesibles. Las unidades que fueron modificadas poseen grupos hidroxilo, que proporcionan zonas reactivas, como se reflejaron en los análisis de FTIR (Rashid y col., 2017; Tang y col., 2017).

La muestra NCRI se conforma de celulosa tipo II, correspondiente a los ángulos  $14.95^\circ$ ,  $16.60^\circ$  y  $22.54^\circ$ , los cuales se encuentran entre las intensidades máximas para esta celulosa de  $18$  a  $22^\circ$  (sección cristalina) y las intensidades mínimas entre  $13$  y  $15^\circ$  (sección amorfa). Durante el proceso de cocción kraft e hidrólisis ácida hay una pérdida de celulosa cristalina y posteriormente la cristalización de celulosa amorfa, debido los diversos procesos de reacción química (carboximetilación, oxidación, hidrólisis, esterificación y sulfonación) (Rashid y col., 2017). Las microfibras de celulosa (MFC) que corresponden al índice de cristalinidad de la muestra NCRI  $> 64\%$ , son nanopartículas largas y flexibles, que consiste en dominios cristalinos y amorfos alternos. Otra diferencia notable es que tiene una estructura como telaraña (Tang y col., 2017).

#### 4.5.5 Fluorescencia de rayos X (EDXRF).

El análisis de EDXRF se realizó con el espectrómetro de energía dispersiva Bruker S2 PUMA, con tubo de Ag. En los espectros EDXRF, figura 4.33 a, los picos alrededor de  $0.8$ ,  $6.4$  y  $7.05$  keV están relacionados con las energías de unión de Fe. Por lo tanto, los espectros EDXRF para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en NCRI-M-7, confirmaron la presencia de nanopartículas Fe. La actividad fotocatalítica de las nanopartículas se detectó en la muestra híbrida (Wysokowski y col., 2014).

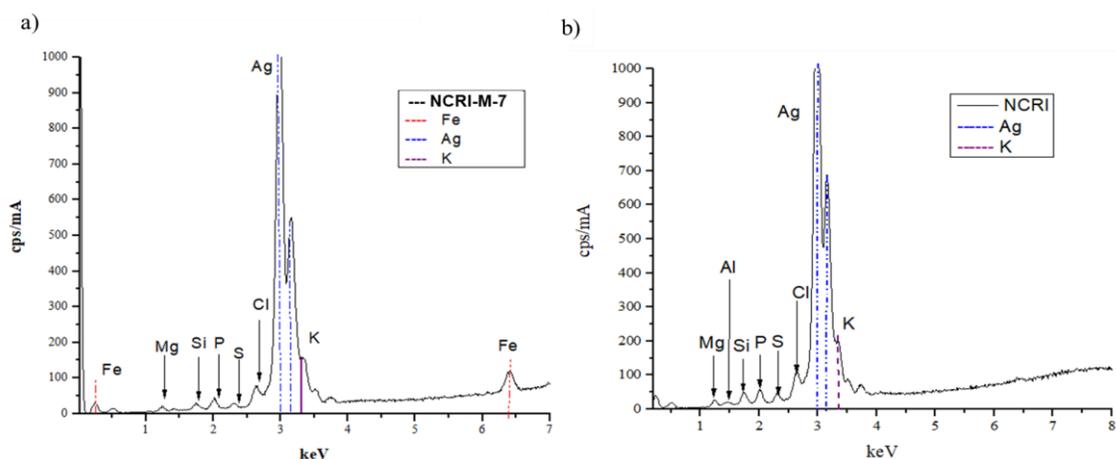


Figura 4.33 Energía Dispersiva por Fluorescencia de Rayos X : a) NCRI-M-7 y b) NCRI.

Los otros picos intensos mostrados en el análisis de NCRI-M-7 y en la muestra NCRI, se marcan como estructuras de sales y otros óxidos derivados de los procesos de extracción de la nanofibra de celulosa y su composición inicial en la madera de Moringa, figura 4.33 (Mahdavi y col. 2013).

El pico de la señal a 2.98 keV se asigna a la plata (Ag), derivado de su presencia en el porta muestras y en el tubo del instrumento empleado para el análisis; de ahí que el pico de hierro parezca más pequeño que la plata. El potasio es esencial para el crecimiento del árbol; así se puede observar en el gráfico la intensidad de 3.46 keV.

**Tabla 4.5 Composición de grupos óxidos en materiales.**

Fórmula	Concentration (%)	
	NCRI-M-7	NCRI
MgO	13.55	17.77
SiO <sub>2</sub>	20.65	31.80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24.04	28.70
SO <sub>3</sub>	3.68	8.19
Cl	5.26	7.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.81	N/A
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N/A	6.44

El análisis del espectro del EDXRF indica que la muestra tiene una composición de aproximadamente 32.81% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y es sólo uno de los grupos de óxido existentes en el material (Tabla 4.5). De acuerdo con este resultado, el porcentaje en peso de los óxidos metálicos sobre la celulosa aumentó, lo que confirma que las nanopartículas de hierro se incorporaron con éxito. Además del hierro, se identificaron diferentes compuestos como MgO, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub> y Cl. El material inorgánico de la madera se encuentra como carbonatos, oxalatos, silicatos, fosfatos y sulfatos; todos organizados en los grupos carboxilos de los materiales celulósicos (Fengel y Wegener, 1984).

Generalmente, las maderas tropicales contienen sales inorgánicas de calcio, potasio y magnesio. El transporte de minerales a las plantas puede ocurrir a través de rutas naturales desde el suelo, donde los minerales son abundantes. Los componentes de sílice, fósforo, aluminio, magnesio y potasio de la biomasa contribuyen a la rigidez, el crecimiento y la postura de la planta

(Fengel y Wegener, 1984; Martínez y col., 2015). El óxido de azufre se atribuye a la cocción de la pulpa de Kraft en la composición de los reactivos del licor blanco. El cloro puede atribuirse al reactivo utilizado ( $\text{FeCl}_3$ ) en el proceso de síntesis de nanopartículas (Muthukumar y col., 2015; Zhua y col., 2016; Tajik y col., 2018). Las sustancias inorgánicas encontradas contribuyen a los diversos procesos de reacción química que tuvieron lugar durante la síntesis del compuesto, como la carboximetilación, la oxidación, la hidrólisis y la sulfonación (Hon y Shiraichi, 2001; Fengel y Wegener, 1984; Ngangyo y Col., 2016).

#### 4.5.6 Potencial Z ( $\zeta$ ).

El potencial zeta (ZP) puede utilizarse para medir el potencial eléctrico en la superficie del adsorbente. A partir de los valores del potencial zeta a diferentes valores de 3 a 10 pH, puede determinarse la acidez o basicidad de la superficie, y el punto isoeléctrico (Hamza y col. 2015). El potencial zeta del material NCRI-M-7 se midió con el instrumento Nano Brook 90 Plus Zeta. Es muy útil el monitorear un adsorbente, el cual se comporta como un coloide en una solución acuosa, ya que indican cambios potenciales en la superficie y en las fuerzas de repulsión entre las partículas.

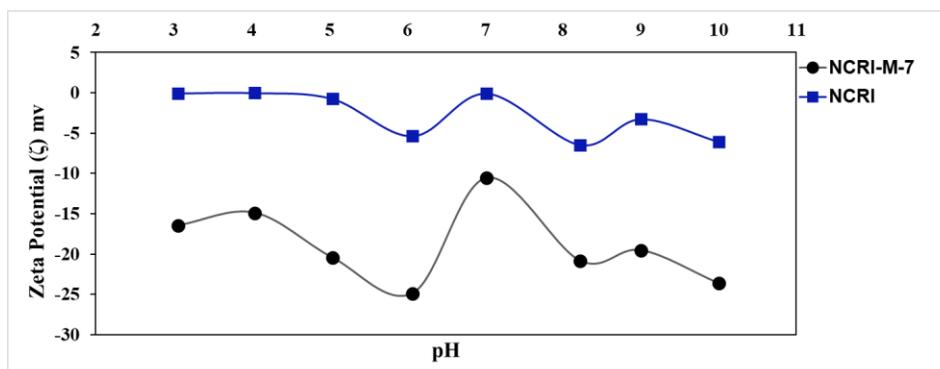


Figura 4.34 Diagrama Potencial Z ( $\zeta$ ) muestra NCRI-M-7.

Los valores de ZP son negativos de -0.4 a -6.45 en todos los valores del pH para NCRI, debido a los grupos funcionales derivados del proceso kraft e hidrólisis con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La carboximetilación, oxidación y sulfonación son tres rutas que añaden grupos iónicos en la superficie de la celulosa.

La sulfonación se considera como una forma de inducir la carga aniónica en la superficie con diferentes grupos funcionales como  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{SH}$  y  $-\text{HSO}_3^-$ . El uso de ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reduce la posibilidad de que se aglomeren los nanocristales de celulosa y limita su floculación en medios acuosos (Taipale y col. 2010).

En la carboximetilación hace que las superficies se carguen negativamente, promueve la formación de suspensión estable a partir de fibras carboximetiladas y aumenta la disolución de las fibras lignocelulósicas. La carboximetilación dio como resultado una carga aniónica incrementada debido a los grupos carboxilo formados, y esto nuevamente mejoró la eficacia de la fibrilación y la estabilidad de la fibra (Taipale y col. 2010). Resultados similares mostraron Aji y colaboradores en el 2014 con potencial  $< -50$  mV con celulosa cristalina de madera.

El proceso de oxidación incluye grupos hidroxilo los cuales son oxidantes a grupos aldehído seguido de la oxidación de estos grupos aldehído a carboxilo (Khalil y col., 2014)

El valor potencial de NCRI-M-7 fue de  $-11$  a  $-23$  mV, figura 4.34; este valor negativo se debe tanto a los componentes polifenólicos, la estructura de celulosa como material soporte y a la aglomeración de NPs de Fe que se encuentran en la superficie del material (Muthukumar y col., 2015). En las mediciones las partículas con bajos valores de potencial zeta se aglomerarán, mientras que las partículas de alto potencial zeta son eléctricamente estables.

No hay evidencia en la muestra de un punto isoeléctrico, lo que confirma que la disociación de la carga es prácticamente independiente del pH. En condiciones ácidas, a medida que el pH disminuye, los grupos  $-\text{COO}^-$  se convierten en  $-\text{COOH}$  dando como resultado una menor densidad de carga superficial, y por lo tanto una reducción de la movilidad. En condiciones básicas, el aumento del pH no produce un cambio significativo en la movilidad de las partículas (Safari y col., 2014). Es importante indicar el efecto del pH en el material, debido a que la síntesis se generó en un medio ácido la cantidad de hidronios incorporados en el material será mayor, por lo que atribuirá al comportamiento de aglomeración (Sivarathnakumar y col., 2016; Srivastava y col. 2016)-

### 4.5.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Las muestras se analizan por medio de un Microscopio Electrónico de transmisión de HITACHI HT 7700 (para Nanomateriales y Muestras Biológicas) con un sistema EXALENS a voltaje de operación 40-120 kV, y trabaja con un recubrimiento de Ni, con una resolución espacial

máxima 0.14 nm y equipado con EDS. La micrografía TEM del material NCRI y NCRI-M-7 se muestran a continuación.

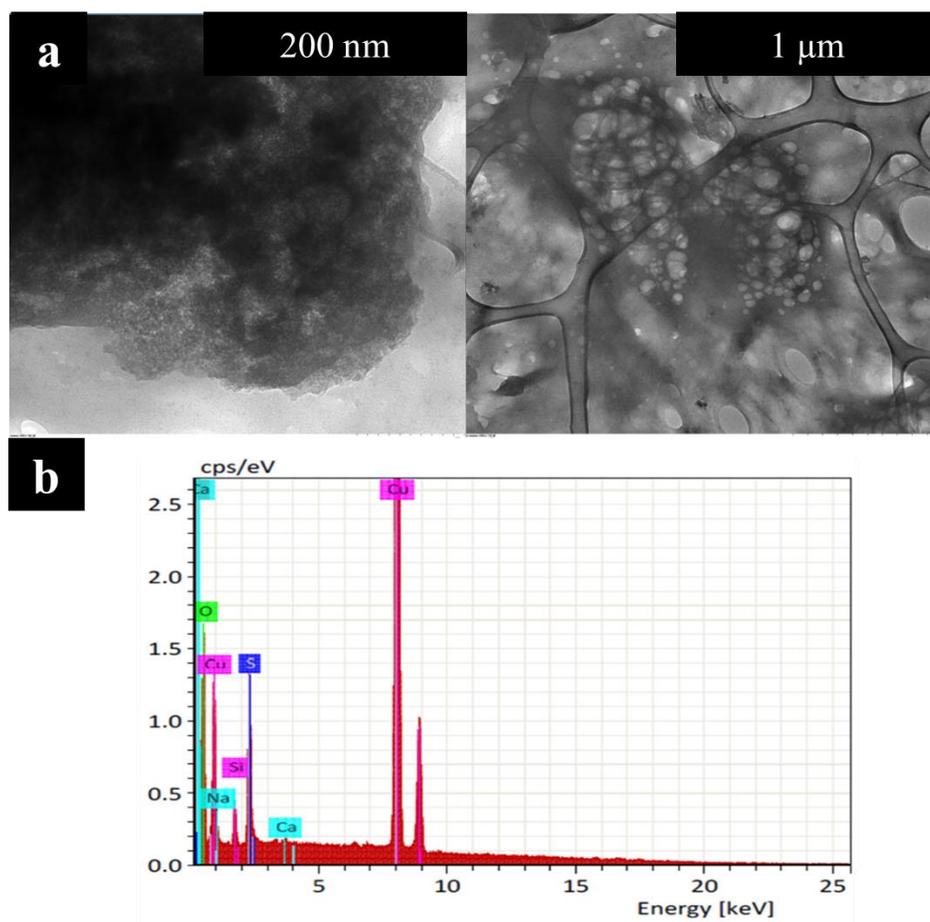
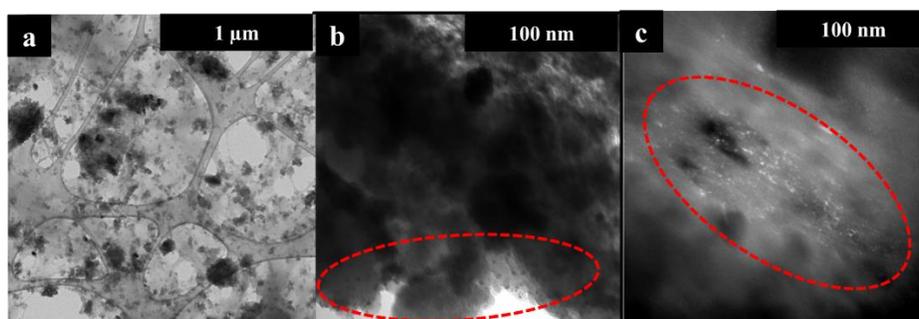


Figura 4.35 Micrografía TEM muestra NCRI: a) 200 nm y 1 μm, b) EDS.

El material NCRI forma una membrana de celulosa, figura 4.35a, cuando la suspensión de fibrillas entra en contacto con una solución acuosa ácida con un valor de pH inferior a 4, genera una suspensión viscosa o un gel. La reacción de hidrólisis afectó ligeramente la morfología de la celulosa, obteniendo fibras curvadas y fusionadas, como se han observado en la micrografía. Este resultado puede explicarse por los enlaces de hidrógeno entre los grupos OH y COOH-. La concentración de iones hidronio incorporados en el material aumentó y, por tanto, se atribuyó al comportamiento de aglomeración (Sivarathnakumar y col., 2016; Zhao y col., 2007) La contribución del proceso de cryocrushing con N<sub>2</sub> líquido, formó cristales de hielo que ayudaron a

la desfibrilación y la exposición de más superficies, como se observa en la micrografía (Kumar y col., 2014; Tonoli y col., 2012)

La figura 4.35b muestra el TEM-EDS en gráfico con los elementos principales (Ca, Na, Si, S, Cu y O) correspondientes a la nanofibrilla de celulosa. De los principales elementos presentes en la superficie de los materiales celulósicos es el oxígeno en mayor proporción. El azufre y sodio proviene de los licores de cocción del proceso de despulpado Kraft (NaOH, NaS y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y de hidrólisis ácida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fengel y Wegener, 1984; Martínez y col., 2015). El calcio, silicio y el potasio son los principales elementos presentes en la madera (Ngangyo-Heya y col.,2016; Hon y Shiraichi, 2001). El cobre es referido al portamuestra utilizado en el análisis. Los estudios previos de SEM y EDXRF de NCRI corroboran las superficies porosas en resultados SEM (Taha y col., 2012).

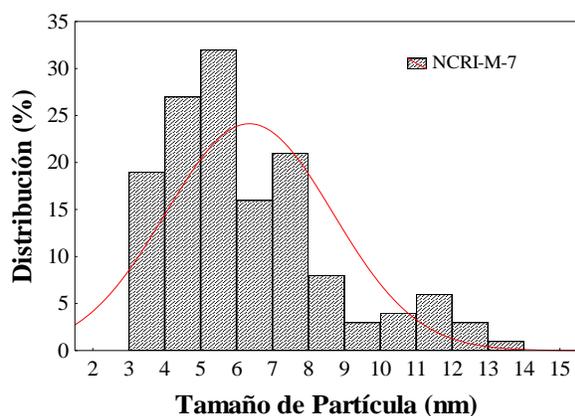


**Figura 4.36 Micrografía TEM muestra NCRI-M-7: a)1μm, b) Campo Claro a 100 nm c) Campo oscuro a 100 nm.**

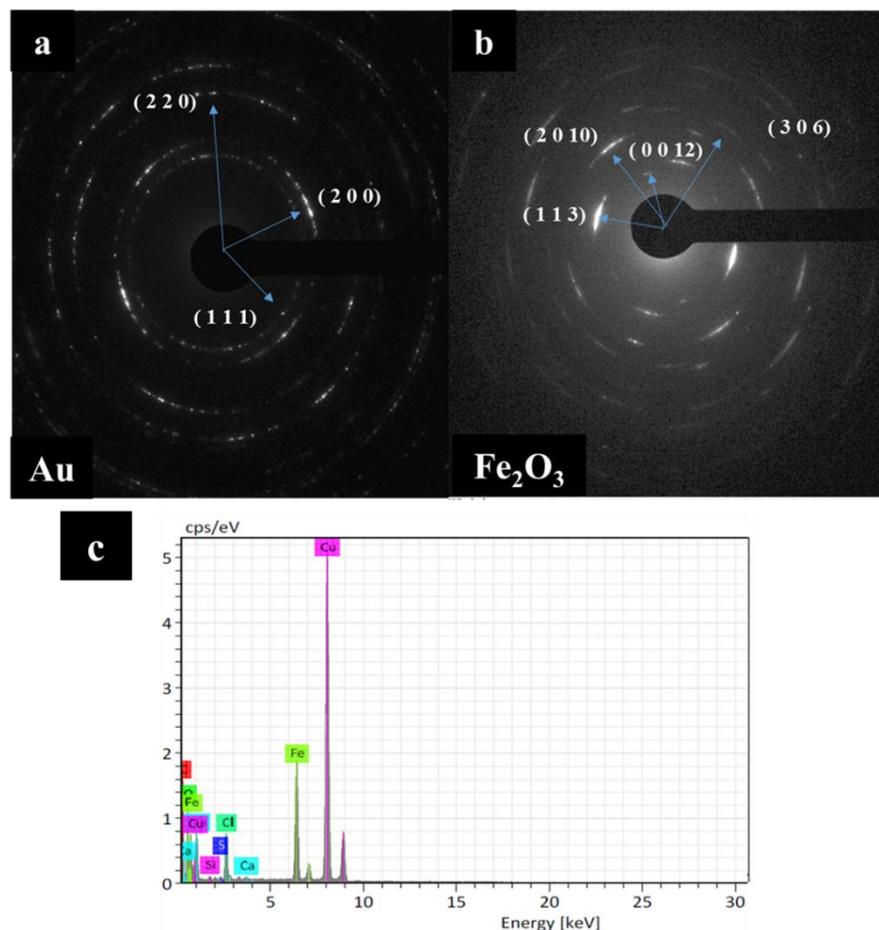
La muestra NCRI-M-7, figura 4.36 a, se observa la adhesión de NP's a NCRI. La figura 4.36 b y c, mostró la dispersión uniforme de NP's en los sitios analizados. Las nanofibras de celulosa en suspensión acuosa son aniónicas debido a la presencia de grupos carboxílicos (COOH) en la superficie, cuando las sales metálicas se agregan para la síntesis y son reducidos e incorporados sobre la superficie de la celulosa (con grupos COO<sup>-</sup>) como NP's, por medio de la interacción electrostática o la formación de enlaces iónicos (Zhua y col.,2016; Tajik y col., 2018). La reactividad extrema del Fe ha hecho que las NP's sean difíciles de estudiar e inconvenientes durante la caracterización. Sin embargo, el hierro tiene mucho que ofrecer a escala nanométrica en

su incorporación a superficies poliméricas, con propiedades magnéticas y catalíticas muy potentes (Yang y col., 2013).

El diámetro medio de NP's fue de  $5 \pm 2.0$  nm; calculado a partir de imágenes TEM y utilizando el software Digital Micrograph Scripting| Gatan, Inc., por el método estadístico distribución de frecuencias por la Regla de Sturges, figura 4.37. Se consideran que partículas más pequeñas de 10 o 20 nm, sus propiedades físicas en los materiales sólidos cambian drásticamente (Yong y col., 2013). La distribución de tamaño de partícula es muy estrecha y estos agregados de hierro no afectan la porosidad o el área superficial para la adsorción. Las partículas eran finas y estaban bien dispersas.



**Figura 4.37 Distribución de Tamaño Partícula.**



**Figura 4.38** Patrón de difracción a) Au, b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en NCRI-M-7 y c) análisis EDS de NCRI-M-7.

Para caracterizar las NP's de Fe presentes en NCRI-M-7, se realizó un cálculo utilizando como referencia la esfera de Ewald, figura 4.38, es otra manera de observar el fenómeno de difracción de rayos x. En él se visualiza una difracción generada por un cristal en espacio real y en espacio recíproco, siendo esta una herramienta creada para facilitar la interpretación del proceso de difracción de rayos X. Para representar de forma esquemática los parámetros involucrados en la deducción de la constante de cámara ( $\lambda L$ ), se utilizan imágenes de la difracción de electrones en área seleccionada de la muestra y los patrones de difracción de electrones de una muestra conocida para realizar los cálculos y obtener la constante de cámara (Da Silva, 2013). Se calcularon las distancias interplanares del oro (Au) mediante su patrón de difracción evaluado previamente, figura 4.38a.

$$Rd = \lambda L \quad (4.2)$$

R= distancia entre el haz más intenso (haz transmitido) y cualquier otro punto del patrón.

d= distancia interplanar.

$\lambda$  = ángulo del haz incidente sobre la superficie, y dependerá de las condiciones a las que se tomó la imagen.

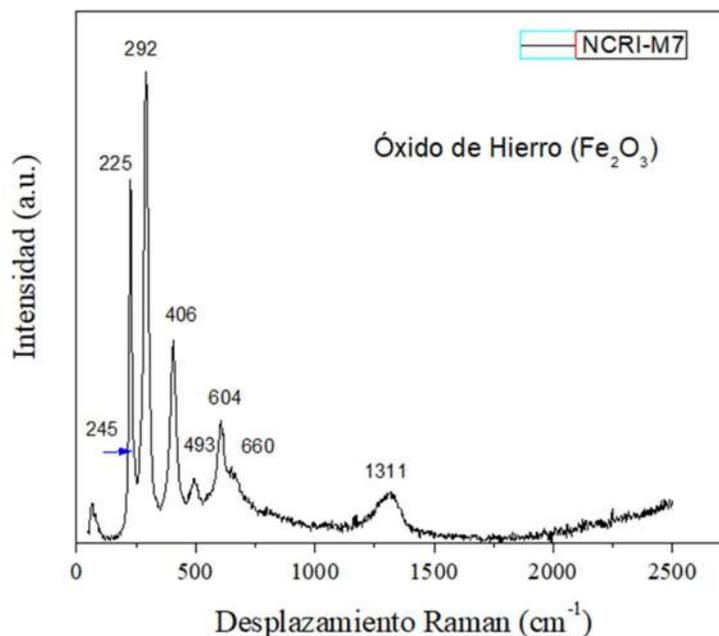
L= Distancia de trabajo.

La ficha JCPDS y/o PDF del material con fase cristalina para óxidos de hierro fueron investigados. El PDF 00-040-1139 correspondió a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  conformado de un sistema cristalino hexagonal (Novosadova y col., 1986), en la figura 4.38b, se muestran algunos de los patrones de difracción y los índices de Miller, el cual corresponde a los resultados obtenidos en el análisis de difracción de rayos X. Las imágenes TEM exhibieron plaquetas hexagonales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Esta morfología en forma de plaquetas proporciona una mayor relación superficial/ volumen frente a otras partículas esféricas de tamaño similar, una ventaja para los adsorbentes (Rajput y col., 2016). La figura 4.38 c muestra el EDS en gráfico del análisis correspondiente a la NP's indicando que su principal composición es Fe.

#### 4.5.8 Análisis RAMAN

El análisis se realizó en equipo DXR Microscope Raman Thermo Scientific, con un láser 780° nm, potencia de 10-30 mV y ranura de 50 $\mu\text{m}$  de apertura. Los espectros raman para NCRI-M-7, muestran que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tiene siete líneas de fotones; es decir, intensidades fuertes 225, 292 y 493  $\text{cm}^{-1}$  y las intensidades medias y/o bajas 247, 406, 614 y 660  $\text{cm}^{-1}$ . La muestra de la figura 4.39 exhiben todos los picos correspondientes a las frecuencias típicas observadas en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, se observaron algunos cambios debido a las diferencias en tamaño y forma de las partículas, el pico de alrededor de 1311  $\text{cm}^{-1}$  confirmando la presencia de nanopartículas de hierro. Los picos característicos a 660, 814 y 1109  $\text{cm}^{-1}$  se observan a baja intensidad, los que corresponden a estructuras cristalinas; sin embargo, el resultado nos indica que las nanopartículas se encuentran dispersas en el material amorfo (Bashir y col., 2013; Wysokowski y col., 2014) Se ha reportado que las bandas que se encuentran en 221, 290, 410, 500 y 680  $\text{cm}^{-1}$  son referidas a la vibración en

tención del enlace Fe-O. El rango  $604\text{ cm}^{-1}$ , se relaciona con los diversos efectos dimensionales de las NP's (Rahman y col., 2011). Dos bandas más débiles se detectaron en  $822$  y  $1071\text{ cm}^{-1}$ , son típicos para las vibraciones C-C y C-H de los hidrocarburos, y su origen en especies residuales, basadas en la red de polímero de la muestra NCRI que se ha utilizado durante el proceso de síntesis (Agarwal, 2017).



**Figura 4.39** Espectro raman de muestra NCRI-M-7.

La muestra NCRI como se observa en la figura 4.40, representa regiones de alta frecuencia en  $900$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  que son referidos a la celulosa II obtenido del proceso de cryocrushing. Se sabe que la banda de  $901\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la celulosa está asociada con un mayor desorden, esto contribuye a la combinación de una estructura amorfa y cristalina (Agarwal, 2017).

Las bandas en  $990$  y  $961\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con las vibraciones de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$ , y los cambios en la forma e intensidad de esas bandas en NCRI-M-7 sugieren cambios en los enlaces de hidrógeno entre  $\text{CH-O}$ . Li y Renneckar (2011) demostraron que la intensidad de estas bandas disminuyó como resultado del ultrasónico. La banda  $1095\text{ cm}^{-1}$  relacionada con la distancia de enlace dentro del enlace glucosídico  $\text{C-O-C}$  podría ser una evidencia de la tensión de

las cadenas de celulosa durante el ultrasónico (Szymańska y col., 2019). En comparación con la muestra NCRI-M-7 esta banda es reducida, lo que indica una vez más que los grupos carboxilato presentes en NCRI pueden actuar como sitios de anclaje fuertes para inmovilizar especies metálicas, figura 4.40.

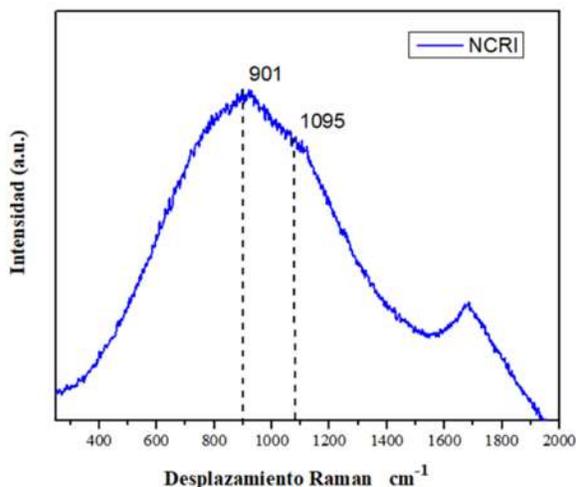


Figura 4.40 Espectro raman de muestra NCRI.

#### 4.5.9 Análisis de Área superficial Brunauer Emmett Teller (BET) y distribución de tamaños de poros Barret Joyner-Halenda (BJH).

El área superficial de los materiales NCRI y NCRI-M-7 se midieron utilizando el equipo Auto autosorb iQ and ASiQwin Model 6 Version 4.0.; proporciona información sobre el grado de integración de los materiales y de los cambios en sus propiedades de superficie cuando se integran las NP's. Los resultados se interpretan en base a la adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 °K.

Tabla 4.6 Resultados en BET Y BJH para muestras NCRI Y NCRI-M-7.

<i>Muestra</i>	<i>Área Superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Distribución de tamaños de poro BJH (nm)</i>
NCRI	1.198	1.079, 3.799, 18.075 y 107.016
NCRI-M-7	51.847	3.411

Los valores del área superficial BET y las curvas de distribución de tamaños de poros calculadas a partir de la isoterma de sorción con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH); fueron obtenidos para NCRI y NCRI-M-7 se encuentran en la tabla 4.6. El área superficial de NCRI-M-7 sugiere que hay sitios de adsorción adicionales y disponibles debido a la unión de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a la superficie de NCRI (Ahmad y Mirza; 2018). El nanocompuesto NCRI-M-7 tiene una mayor área de superficie en comparación con el soporte NCRI, por lo que proporciona una mayor área de sorción con  $51.847 \text{ m}^2/\text{g}$  y tamaño de poro de  $3.411 \text{ nm}$ . En 2019, Alqadami y col., obtienen nanocompuestos similares con tamaños de poro  $< 6$ , donde sugiere que las nanopartículas mejoran el área superficial  $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Los bajos valores de superficie específica que presenta NCRI obtenidos durante la síntesis, concuerdan con los análisis previamente descritos en la bibliografía para este material con valores de superficie específica  $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$  (González Del Campo, 2017)

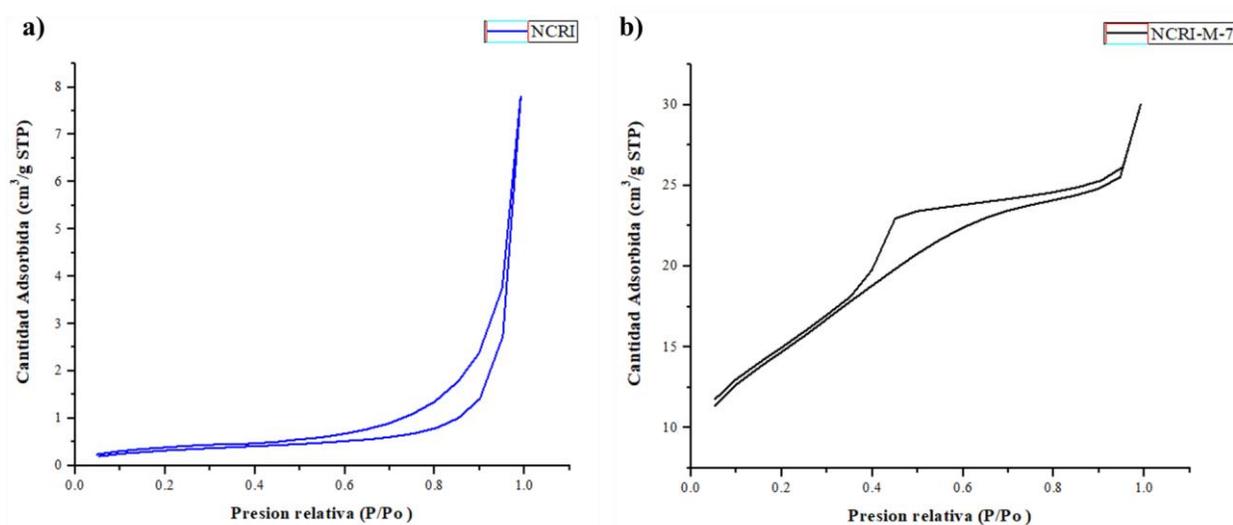


Figura 4.41 Isothermas de adsorción de N2 a) NCRI y b) NCRI-M-7.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, muestran el comportamiento mesoporoso para ambas muestras y diferentes histéresis, figura 4.41. En la muestra NCRI-M-7 se observa isothermas de curvas de Tipo IV se puede atribuir a la adsorción monocapa y/o multicapa (Alqadami y col., 2019). Y de acuerdo a su histéresis en el

material con nanopartículas de Fe, serían del tipo H4, se asocian a menudo con poros de hendidura estrecha, pero que incluyen poros en la región microporosa. En la muestra del soporte (NCRI) se tiene una isoterma reversible tipo III, indicando que las interacciones adsorbato-adsorbente son relativamente débiles. Las isotermas tipo III no son comunes, pero un ejemplo es la adsorción de nitrógeno en polietileno (Cabrera y col. 2014). Se observa un circuito de histéresis tipo H3, los cuales se refiere a los agregados no rígidos de partículas similares a placas que dan lugar a poros en forma de rendijas con tamaños no uniformes, referidos a la celulosa (Sun y col., 2018).

En las muestras analizadas se pueden observar una diferencia con respecto a la distribución de tamaños de poro, figura 4.42, los cuales se encuentran entre rangos: microporosos, mesoporosos y macroporosos. En NCRI se atribuye a los procesos de extracción mencionados que generaron las variaciones particulares en sus propiedades mecánicas (como la elasticidad, plasticidad, resistencia, etc.) y a su acomodo estructural (defectos en la red cristalina). Los datos de distribución del tamaño de los poros muestran que el diámetro de los poros en NCRI-M-7 se reducen. Esto podría deberse a que los dominios interfibrilares y el contenido NP's reduciendo el tamaño de los poros en la red.

La modificación de NCRI-M-7 concuerda con la estructura verificada por difracción de rayos X y confirma nuevamente la alteración de las propiedades texturales, siendo esta la más favorable como estructuras mesoporosas. Es decir, el comportamiento de aglomerado de las nanopartículas de Fe es se atribuye a diversas zonas o sitios heterogéneos del material soporte, en gran medida debido a la parte amorfa en el material (Tang y col., 2017; Zhao y col., 2007).

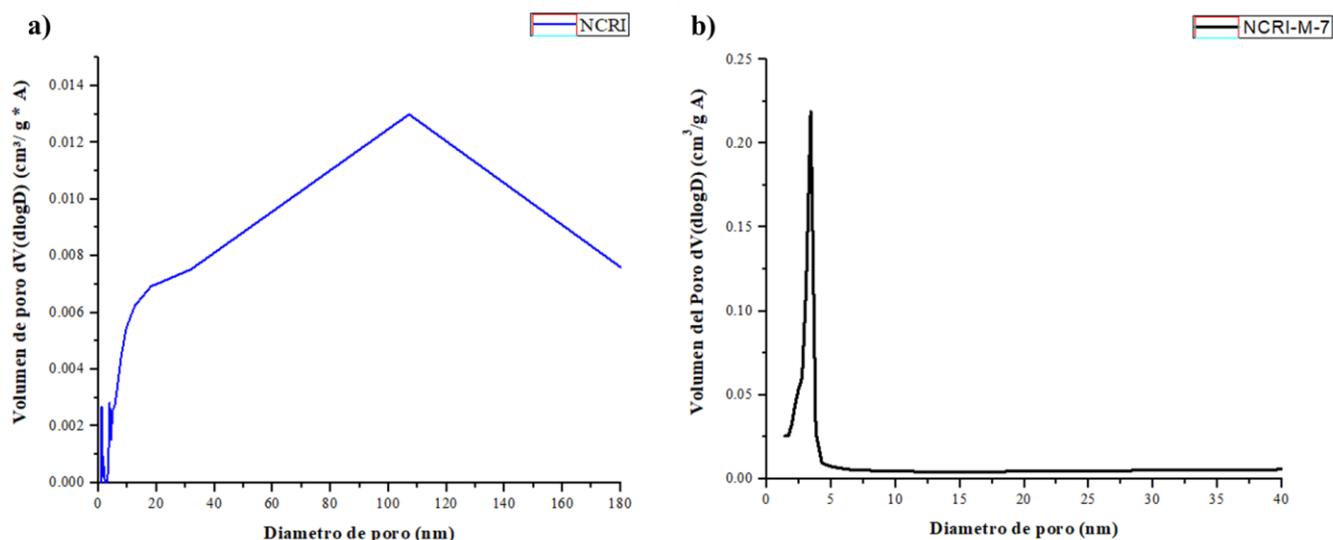


Figura 4.42. Distribución de tamaño de poro para muestra: a) NCRI y b) NCRI-M-7.

#### 4.5.10 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial, figura 4.43, se realizó en un equipo SDT Q600 V20.9 marca TA instruments THERMAL ANALYSIS, con una rampa de calentamiento de 10 ° C/min hasta 900 ° C, con una atmósfera y un flujo de 50 mL/min de aire. La temperatura se mantuvo a 100 ° C durante 10 minutos y luego, con una velocidad de calentamiento de 10 ° C/min. El peso de las muestras fueron 44.9710 mg de NCRI-M-7 y 30.0860 mg de NCRI para minimizar cualquier posible retraso térmico durante las exploraciones. Las mediciones de DTG se realizaron utilizando una velocidad de calentamiento de 5 ° C/min bajo un flujo constante de Argón de 50 cm<sup>3</sup>/min. Las curvas TGA muestran sólo cambios en el peso durante el calentamiento y su derivada (DTG) muestra cambios en la pendiente del TGA que pueden no ser obvios en la curva.

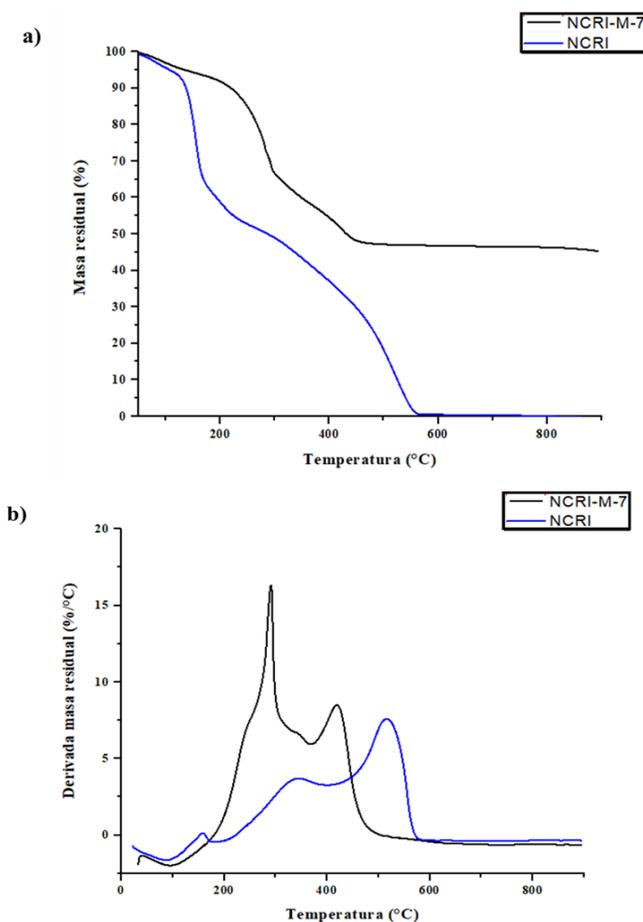


Figura 4.43 Termograma de las muestras NCRI y NCRI-M-7: a) TGA y b) DTG.

La Tabla 4.7 muestra los valores de las temperaturas de inicio ( $T_o$ ), pico máximo ( $T_m$ ) y final ( $T_f$ ) y su correspondiente porcentaje de pérdida de peso ( $WL$ ).

Tabla 4.7 Valores TGA y DTG.

<i>Muestra</i>	<i>T<sub>o</sub></i> (°C)	<i>T<sub>m</sub></i> (°C)	<i>T<sub>f</sub></i> (°C)	<i>WLo</i> (%)	<i>WLm</i> (%)	<i>WLf</i> (%)
NCRI	168	339	560	5	56	97
NCRI-M-7	230	360	420	7	40	52

El proceso por hidrólisis ácida en el material ayudó a disminuir la temperatura requerida para la degradación de NCRI y NCRI-M-7. El análisis térmico (TGA) de NCRI mostraron dos etapas de degradación térmica. La primera etapa se produjo a temperaturas de

150 a 350 ° C, con una pérdida de peso de alrededor del 40% nanofibrillas. La segunda etapa es la degradación térmica entre 350 y 525 °C. No se observó ningún evento térmico a temperaturas superiores a 550 ° C.

Las maderas latifoliadas se caracterizan por tener una estructura más heterogénea con fibras celulares más cortas comparadas con las coníferas. Esto último, es la causa principal en la diferente composición de las hemicelulosas, lo que da como resultado los diferentes procesos de volatilización. Generalmente, la degradación térmica de la celulosa implica la deshidratación, la despolimerización y la descomposición de las unidades de glicosil y luego la formación de un residuo carbonizado. Desde el punto de vista cinético, la tasa de pérdida másica de la hemicelulosa en las latifoliadas, aumenta proporcionalmente con la temperatura de operación mostrando un máximo de 290°C (Alvarado y Rutiaga, 2018).

En la curva TGA se observa una pequeña pérdida de peso que se atribuye a la desorción de solventes a los 68-100 °C en la muestra NCRI-M-7. Para la muestra cerca de los 296-350 °C se asigna a la descomposición térmica de la muestra, con productos intermedios relativamente estables. Las dos primeras etapas de la degradación térmica apenas se pueden ver, lo que puede atribuirse a la presencia de NP's en comparación con el material polimérico. Y la degradación de las estructuras principales de carbono a aproximadamente 410-500 °C. Estos resultados confirman que las NP's se dispersaron uniformemente en la estructura de la membrana. Probablemente existe el enlace de NP's y el grupo acetato de la celulosa; el grupo hidroxilo superficial también puede formar un enlace de hidrógeno con el grupo acetato.

La interacción con las nanopartículas aumenta la rigidez de la cadena de polímero, por lo tanto, aumenta el requerimiento de energía para la separación del mismo. Esta interacción se debe a los enlaces covalentes entre las nanopartículas y las cadenas poliméricas. Sin embargo, al aumentar el contenido de NP's se requiere absorber más calor en el material durante el calentamiento y esto se traduce en el retraso de la descomposición del material NCRI-M-7 (Abedini y col., 2011).

El análisis termogravimétrico diferencial (DTG) en las mismas velocidades de calentamiento se evaluaron. Esto mostro que a medida que la velocidad de calentamiento aumenta,

la diferencial  $dx/dt$  también lo hace, lo cual está relacionado a la máxima tasa de descomposición debido a la cantidad de energía térmica que facilita la transferencia de calor entre el interior de la muestra y los alrededores. Se observó que, para cada velocidad de calentamiento, existe un máximo punto de descomposición.

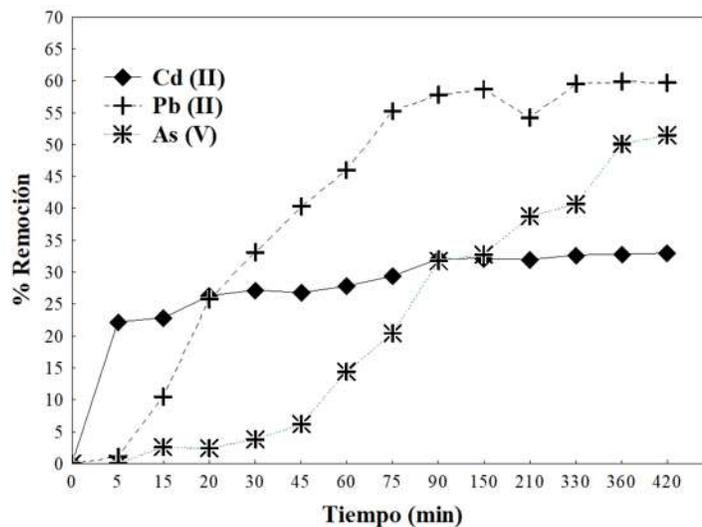
Como puede verse, las pérdidas de masa iniciales a partir de 25°C tanto para la NCRI y a 40°C para NCRI-M-7 muestran la evaporación de la humedad suelta ligada a la superficie. El agua ligada al H intermolecularmente se evapora a cerca de 120°C para las dos muestras.

Como se observa en las curvas DTG, la descomposición de NCRI se produjo esencialmente en dos etapas, lo que indica la presencia de diferentes componentes que se descomponen a diferentes temperaturas. Derivado de hidrólisis del material (30-60 minutos), presentan temperaturas de descomposición de inicio más bajas y se comienza a degradar a alrededor de 180 ° C y 230 ° C. Esto se debe a que la degradación térmica de los cristales de celulosa que contienen grupos sulfato se produce a temperaturas más bajas, lo que lleva a reacciones de deshidratación y degradación de celulosa. Generalmente, la degradación térmica de la celulosa implica la deshidratación, la despolimerización y la descomposición de las unidades de glicosil y luego la formación de un residuo carbonizado (Kumar y col, 2014). Para NCRI, el pico termogravimétrico dominante (DTG) se observó alrededor de 339 °C, responsable de la tasa máxima de pérdida de peso de las hemicelulosas (normalmente en el rango de 225–325 °C) y celulosa (en el rango de 305–375 °C).

Para las curvas DTG en la muestra NCRI-M-7 el pico termogravimétrico dominante definidos entre 210-400°C, se atribuyen a la descomposición de la celulosa. El pico de volatilización celulósica se acompaña de otro pico a 360- 450 ° C, este pico es la consecuencia de la oxidación del carbón. El último pico de descomposición en 470 °C está relacionado con la descomposición de los residuos sólidos. A la temperatura alta de 600 ° C, se encuentra aún el óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ) en la muestra y el contenido de hierro en las nanofibras depende de la reducción de iones de Fe (III) (Singh y col., 2016; Tonoli y col, 2012). Los parámetros obtenidos del proceso de ajuste son coherentes con la composición química, la cristalinidad y los datos cinéticos informados por otros autores (Kumar y col., 2014).

## 4.6 Experimentos de adsorción

### 4.6.1 Cinética de Adsorción



**Figura 4.44 Remoción de As (V), Pb (II) y Cd (II) con NCRI-M-7.**

La cinética de adsorción de los iones As (V), Pb (II) y Cd (II) en NCRI-M-7 fueron significativamente diferentes, los resultados se muestran en la figura 4.44. La adsorción de Cd en la etapa inicial fue rápida en los primeros 5 minutos, donde se obtuvo el 22% de la eliminación total de cadmio. Sin embargo, se ralentizó gradualmente y finalmente alcanzó el equilibrio con una eficiencia máxima del 33%. En el caso del Pb, la capacidad de adsorción fue lenta en los primeros 5 minutos y aumentó rápidamente a los 60 minutos. Este fue constante después de los 75 minutos, con una eficiencia de adsorción del 60%. La adsorción de As fue lenta en los primeros 45 minutos, después de lo cual continuó rápidamente para alcanzar el equilibrio después de 330 minutos, con una eficiencia máxima del 51%. Por lo tanto, el tiempo de equilibrio se seleccionó después de 420 min, asegurando que el equilibrio de adsorción se alcanzará en experimentos posteriores, figura 4.45.

El fenómeno de adsorción en la superficie del material, inicia con el proceso de transporte y la difusión del adsorbato entre la película y el adsorbente. En la segunda fase se caracteriza por una tasa de adsorción lenta debido a los fenómenos superficiales y de difusión lenta de los iones,

lo que indica el paso limitante y el tipo de adsorción que gobierna el sistema. El área de adsorción efectiva en la superficie del adsorbente tiene muchos sitios de unión que se encuentran vacíos para los iones de interés, facilitando la debida adsorción. A medida que avanza la adsorción, la concentración de iones y sitios activos disminuyó, lo que resultó en una tasa de adsorción más baja cuando los sistemas alcanzaron el equilibrio.

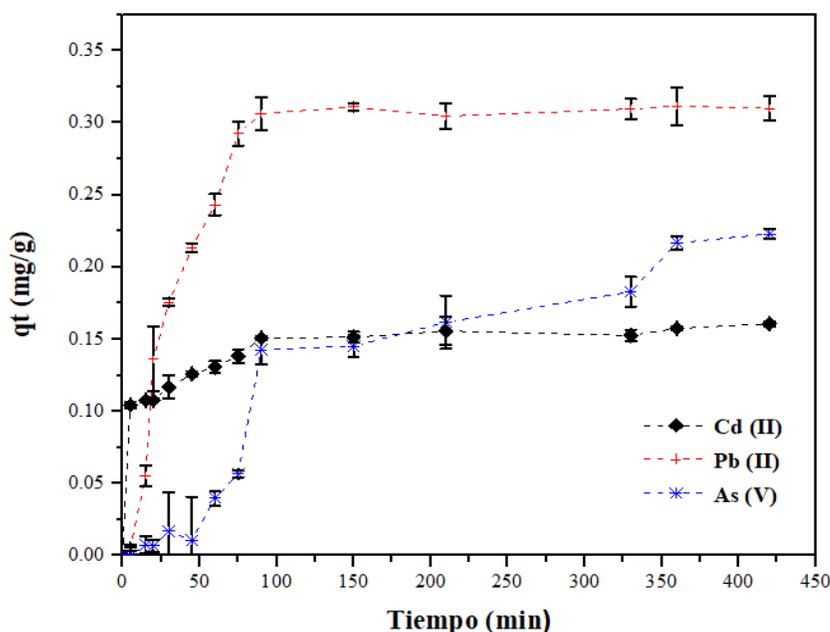
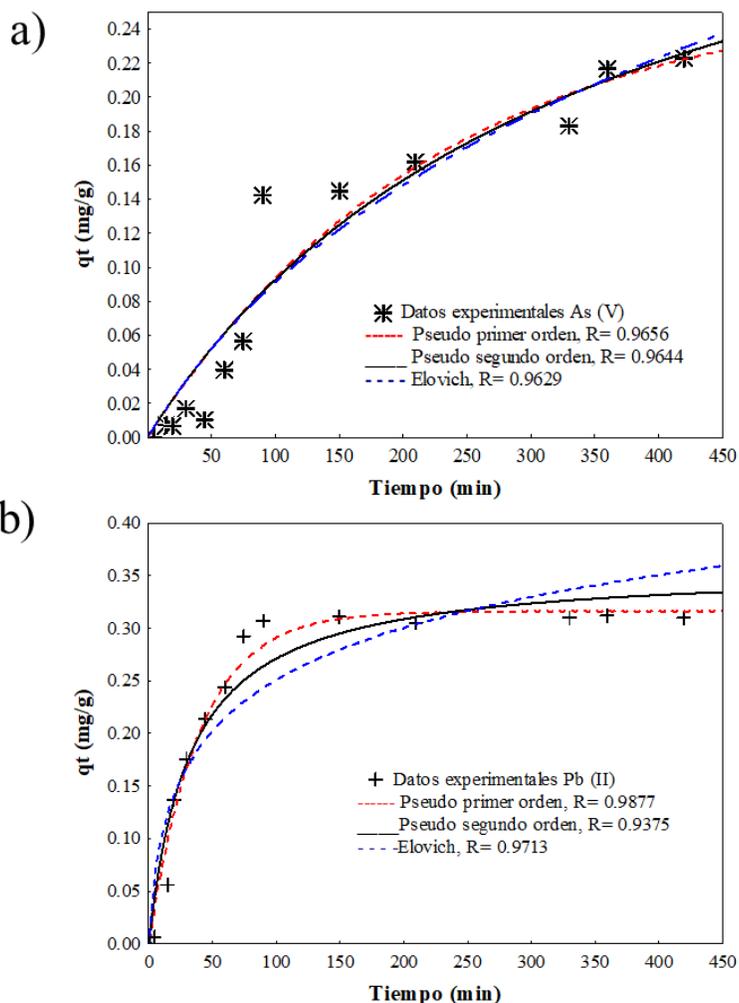


Figura 4.45 Cinética de Adsorción de As (V), Pb (II) y Cd (II) con NCRI-M-7.

Para estudiar más a fondo el proceso de adsorción de As (V), Pb (II) y Cd (II) por NCRI-M-7, se ajustaron varios modelos de las ecuaciones cinéticas de Pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich. Las ecuaciones se ajustaron a los datos mediante una técnica de regresión no lineal por mínimos cuadrados, utilizando los algoritmos de Levenberg-Marquardt, Gauss-Newton. Para realizar el ajuste mediante un análisis por regresión no lineal utilizando el programa STATISTICA 7.0 (para Windows). Algunos trabajos han encontrado que en el método no lineal se obtienen mejores resultados en los parámetros estadísticos, y con un error menor en el cálculo. La ecuación en su forma lineal puede alterar la estructura de error y modificar las suposiciones de varianza y normalidad en el método de mínimos cuadrados (Ho, 2006; Hubbe y col., 2019). Los datos de las cinéticas de adsorción para los diferentes iones evaluados se obtuvieron a partir de experimentos tipo lote, estos resultados se muestran en la Tabla 4.8.



**Figura 4.46 Capacidades de adsorción de As (V) y Pb (II) en función del tiempo en NCRI-M-7, ajustado a modelos de cinéticas.**

En la adsorción de Pb los valores del coeficiente de correlación fueron  $R = 0.9858$  y los valores de As con un  $R=0.9656$ , estos obtenidos por el modelo de pseudo-primer orden que indican que la sorción ocurre exclusivamente en un sitio por ion e involucra el proceso de Fisorción, figura 4.46 a y b. Este modelo sugiere que la adsorción es superficial y que una molécula de soluto se adsorbe en un sitio específico definido, es decir homogéneo (Baruah y col., 2020). Es común encontrarse cinéticas “bifásicas”, es decir, con una velocidad rápida de reacción seguida por una más lenta, describiéndose como dos reacciones de primer orden. Se interpreta dicho comportamiento como reacciones en dos tipos de sitios: sitios externos accesibles (1 pendiente) y

sitios internos difícilmente accesibles (2 pendiente) (Cortés, 2007). Este comportamiento se observa en los datos experimentales correspondientes a Pb y As.

La capacidad de adsorción de equilibrio calculadas ( $q_{e_{calc}}$ ) por el modelo cinético de pseudo-primer orden se acercaron a los valores experimentales ( $q_{e_{exp}}$ ), lo que indica que los procesos de adsorción de As (V), Pb (II) y Cd (II) por NCRI-M-7 estaban de acuerdo con el modelo cinético de pseudo-primer orden. Por tanto,  $q_{e_{calc}}$  del modelo de pseudo-primer orden resultó en 0.2641 mg/g para As, 0.1348 mg / g para Cd, 0.3401 mg / g para Pb, cercanos a los valores experimentales en la capacidad de adsorción ( $q_{e_{exp}}$ ). Los valores de capacidad de adsorción ( $q_{e_{exp}}$ ) se obtuvieron de los gráficos y datos experimentales. En consecuencia,  $q_{e_{exp}}$  para la sorción de As fue 0.2229 mg/g, Cd fue de 0.1605 mg/g y 0.3100 mg/g para Pb. Este modelo pseudo primer orden no ajusta en su totalidad los datos de cinética de sorción de cadmio, por lo que el proceso no es una reacción de primer orden.

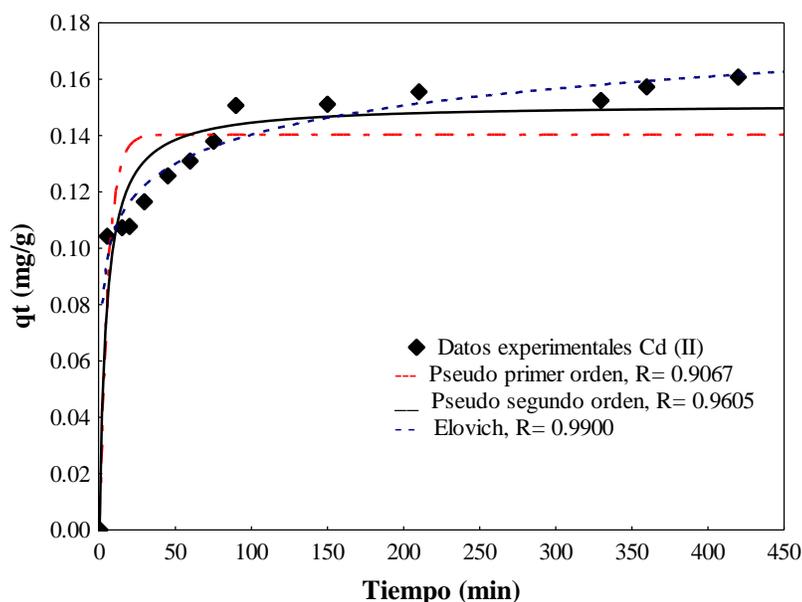


Figura 4.47 Capacidades de adsorción de Cd (II) en función del tiempo en NCRI-M-7, ajustado a modelos de cinéticas

La adsorción de iones Cd por el adsorbente, se describió con la ecuación de Elovich el coeficiente de correlación de  $R = 0.9895$ , pero no se observa una similitud entre el dato experimental y los datos teóricos, aunque se presenta un buen ajuste en todo el intervalo de tiempo del proceso, figura 4.47. Este modelo indica que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y exhiben diferentes energías de activación; esto tiene una explicación que involucra una variación en la energía de sorción con respecto a la cantidad involucrada en la superficie. La quimisorción consiste en la presencia de varios sitios activos al contacto con el adsorbato, seguido de una reducción espontánea de sitios; resultado de una concentración de sitios en la etapa inicial y la cantidad de solutos que se absorbe instantáneamente. Posteriormente ocurre una adsorción lenta, junto con la desaparición de sitios y una reducción en la velocidad de adsorción (Cortés, 2007). El parámetro  $b$  es mayor para Cd con  $59.077 \text{ mg/g}$ , sugiriendo que existe mayor disponibilidad de sitios en comparación con los otros iones. Además, el parámetro  $a$  con  $0.8112 \text{ (1/min)}$ , indicó una velocidad de quimisorción más rápida en NCRI-M-7, lo que es congruente con los resultados mostrados en las cinéticas. Sin embargo, cuando el modelo de Elovich se ajustó a los datos de Pb y As, se observaron coeficientes de correlación bajos.

Figuradamente, el coeficiente de correlación y el mecanismo propuesto por cada modelo analizado, puede seleccionar el modelo que describe más adecuadamente el proceso de manera global. Sin embargo, el análisis particular de cada uno de los modelos nos indica que pueden existir distintos mecanismos que se determinan en la cinética de adsorción. Las diferencias entre los coeficientes de los modelos no son significativas para determinar de forma categórica la descripción total de los procesos, basándose solo en estos parámetros. Por lo tanto, el modelo de pseudo-primer orden solo se puede aplicar para describir la etapa inicial de adsorción en comparación con el modelo de pseudo-segundo orden que puede predecir el período completo de los comportamientos de adsorción (Dong y col., 2019). En consecuencia, los procesos de adsorción se asemejaban más a la quimisorción; esto implica la formación de un enlace químico o la generación de un compuesto de coordinación en la superficie mediante la transferencia de electrones, atracción electrostática y fuerzas covalentes (Kumar y col., 2017).

**Tabla 4.8** Parámetros de modelos cinéticos para la adsorción de As, Cd y Pb en NCRI-M-7.

Modelo	Parámetros	Iones Metálicos		
		As	Cd	Pb
Pseudo primer orden	$q_e$ exp. <sup>1</sup> (mg/g)	0.2229	0.1605	0.3100
	$K_L$ (1/min)	0.0044	0.2445	0.0220
	$q_e$ calc. (mg/g)	0.2641	0.1348	0.3401
	R	0.9656	0.9197	0.9858
Pseudo segundo orden	$K_2$ (1/min)	0.0017	0.4486	0.0170
	$q_e$ calc. (mg/g)	0.8205	0.2937	0.7781
	R	0.9644	0.9611	0.9734
Elovich	a (1/min)	0.0012	0.8112	0.00478
	b (mg/g)	6.3555	59.077	2.4590
	R	0.9629	0.9895	0.9204

<sup>1</sup> Obtenidos de datos experimentales.

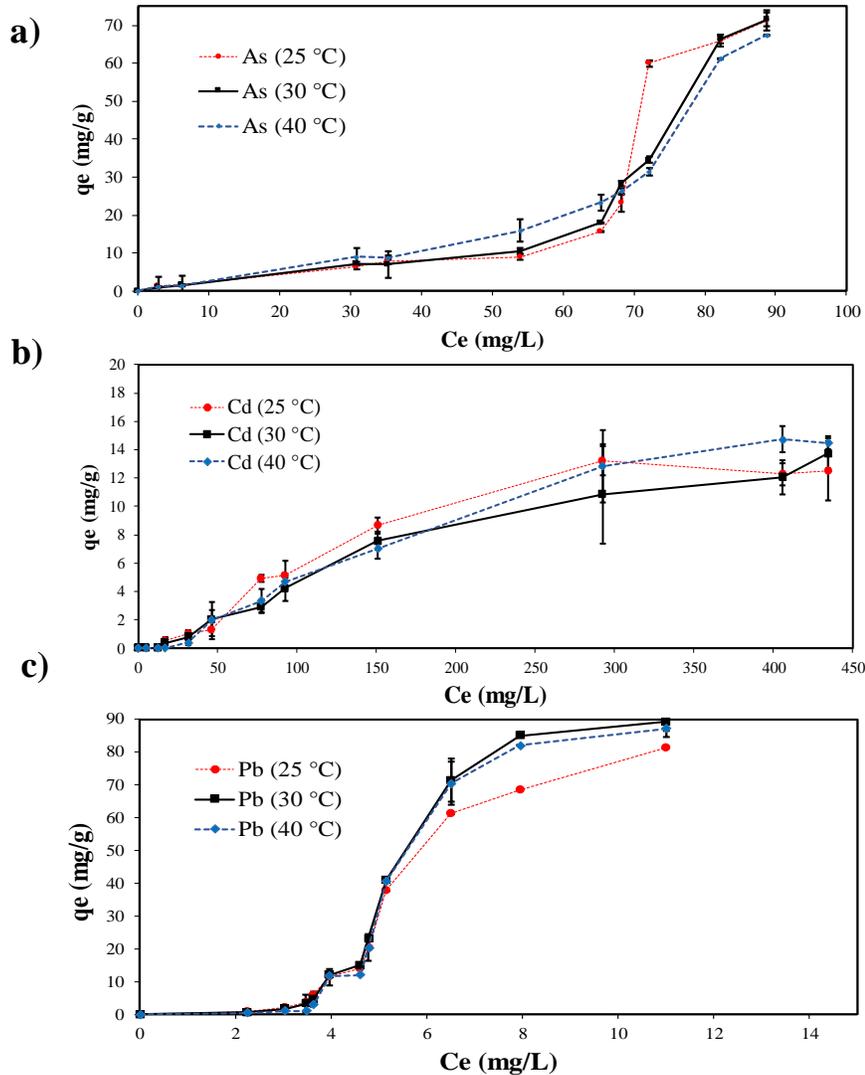
Según la constante del modelo de pseudo-segundo orden ( $K_2$ ), se puede observar que la tasa de adsorción es mayor para Cd ( $K_2 = 0.4486$  1/ min) que para As ( $K_2 = 0.0017$  1/ min) y Pb ( $K_2 = 0.0170$  1/ min). Este hecho corrobora las diferencias encontradas para la cinética de adsorción de los iones, lo que implica una reacción de equilibrio diferente para Cd en comparación con As y Pb. La velocidad de reacción cinética de Cd indica que solo está involucrado con los grupos funcionales en la superficie externa. La cinética de As y Pb consiste en múltiples reacciones lentas entre la superficie exterior y los poros internos del material, basadas en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogéneo (Zhang y col., 2013; Hao y col., 2015; Sharma y col. 2017).

El material NCRI-M-7 es indudablemente un sistema heterogéneo, ya que está compuesto por diferentes fases como polímero, nanopartículas, compuestos inorgánicos, etc., y todos ellos tienen diferentes energías de activación para la quimisorción. En consecuencia, se determina que la eliminación de iones se produce mediante un proceso de quimisorción (la transferencia o

intercambio de electrones) y fisisorción (cargas electrostáticas), teniendo en cuenta el estado de oxidación del metal o metaloide y la posible formación de complejos implicados en él (Gupta y Nayak, 2012).

### 4.6.2 Isotermas de Adsorción

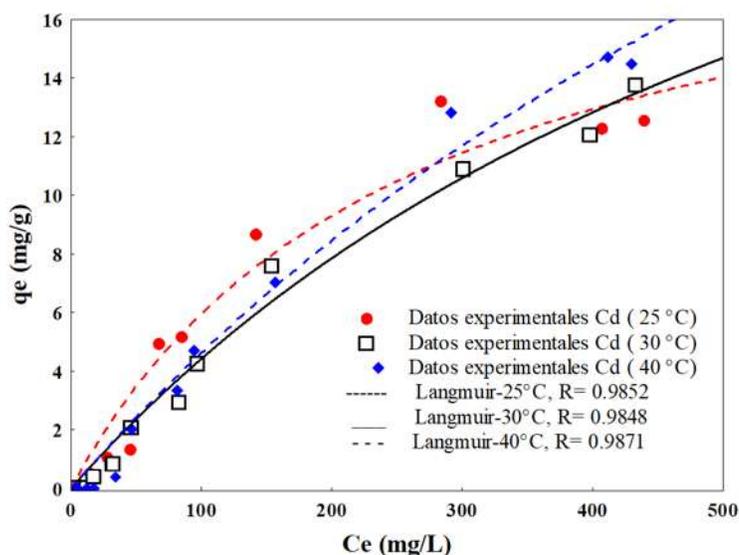
La Figura 4.48 muestra las isotermas de adsorción de As (V), Pb (II) y Cd (II) en NCRI-M-7 a diferentes temperaturas. Éstos presentan las distintas curvas de los datos experimentales obtenidos en los procesos de adsorción tipo lote. Los datos fueron ajustados a los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Langmuir-Freundlich (isoterma de Sips) por regresión no lineal, utilizando el programa STATISTICA 7.0 para Windows, apéndice 8.4. Los modelos tuvieron un buen ajuste para los iones evaluados a diferentes temperaturas, con valores de correlación mayor a  $R > 0.8700$  (tabla 4.9).



**Figura 4.48** Isotherma de Adsorción de NCRI-M-7 a 25 °C, 30 °C y 40 °C: a) As (V), b) Cd (II) y Pb (II).

En los sistemas sólido-líquido entran en juego muchos factores, como las fuerzas de hidratación, transferencia de masa, etc., lo que hace más complicado definir el comportamiento de equilibrio en un sistema de sorción, y obedecer a una sola isoterma no refleja completamente todo el proceso de adsorción en algunas ocasiones. Además, la idoneidad de la isoterma puede verse afectada por condiciones experimentales, principalmente el rango de concentración del soluto. Tanto las isotermas de Langmuir como las de Freundlich pueden describir adecuadamente el mismo conjunto de datos de adsorción líquido-sólido en rangos de concentración específicos.

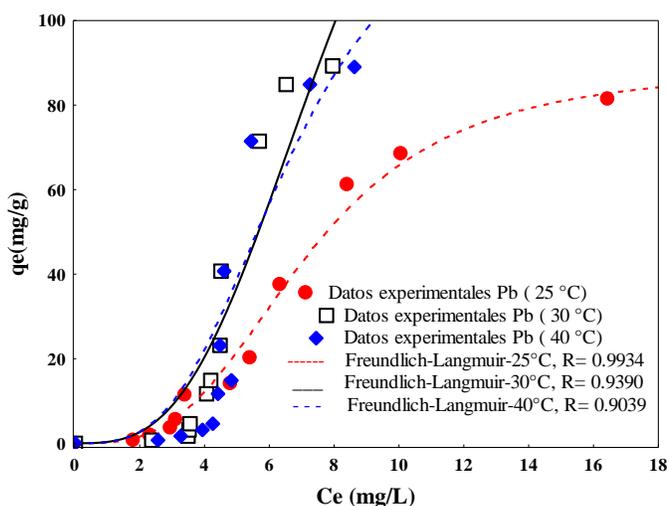
El modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich proporciona información sobre la adsorción en superficies homogéneas y heterogéneas con posibilidad de adsorción multicapa.



**Figura 4.49 Ajuste de modelo de Langmuir en isotermas de adsorción para Cd (II) por NCRI-M-7 a 25 °C, 30 °C y 40 °C.**

El modelo de Langmuir fue el que mejor describió todas las isotermas de Cd a 25 °C, 30 °C y 40 °C, figura 4.49, con capacidades de adsorción de 21.233, 34.999 y 46.697 mg / g para cada temperatura respectivamente. El modelo de Langmuir se utilizó para describir la adsorción de monocapa en la superficie del adsorbente, considerando los tipos similares de vacantes y fuerzas similares que unen las moléculas de Cd a la superficie del adsorbente. El valor de b en el modelo de Langmuir sugiere como se lleva a cabo el proceso de adsorción: si  $b > 1$  es desfavorable,  $b = 1$  es lineal,  $0 < b < 1$  es favorable y  $b = 0$  es irreversible. En este contexto, en las isotermas los valores de b entre un rango 0.0010 a 0.0040 respectivos para las temperaturas evaluadas reflejan que la adsorción es favorable, tabla 4.9 (Ahmad y Mirza, 2018; Foo y col., 2010). La ecuación de Langmuir es válida para la absorción de monocapa sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos y poca interacción entre moléculas adsorbidas. Este hecho significa que una vez que un ion Cd ocupa un sitio, no puede tener otro lugar para la adsorción, por lo que el comportamiento de adsorción se refleja gradualmente en las diferentes concentraciones probadas de Cd.

Como lo hace notar Sharma y colaboradores en 2017, utilizó polvo de vaina (*Bauhinia purpurea*) magnética para la adsorción de Cd (II); en condiciones de pH 4.5, concentración de 2 a 1000 mg/L y una dosis de 2 g. El ajuste del modelo de Langmuir y obtención de una  $q_{e\max}$  de 2.20 mg/g a 45 °C, a 25 °C y 35 °C de  $q_{e\max}$  fueron 4.8 mg/g y 2.6 mg/g, respectivamente. Indican que los procesos de adsorción en estos sistemas exhiben complejación química y el uso de fuerzas electrostáticas por fisisorción.



**Figura 4.50 Ajuste de modelo de Freundlich-Langmuir en isotermas de adsorción para Pb (II) por NCRI-M-7 a 25 °C, 30 °C y 40 °C.**

Los datos de isotermas de Pb se ajustaron a los modelos mencionados anteriormente, El modelo de Langmuir-Freundlich describía y se ajustaba mejor a 25, 30 y 40 °C, de acuerdo con sus coeficientes de correlación (R), que se muestran en la figura 4.50. Este modelo describe el equilibrio entre la unión del adsorbato y superficies con características heterogéneas u homogéneas (Xu y Jiang; 2006). Estas superficies tienen espacios con diferentes fuerzas o energías, convirtiéndose en sitios con mayor selectividad. La isoterma a concentraciones elevadas del soluto indican una dualidad de adsorción tanto monocapa como multicapa (Xu y Jiang; 2006). Este hecho refuerza la idea de que el mecanismo que gobierna es más complicado para Pb (II) que los otros iones. Como resultado, tabla 4.9, se obtuvo un valor de  $q_{0cal}$  de 467.307 mg/g y 357.546 mg/g para el sistema de Pb a 25 °C y 40 °C; y los valores de adsorción máximo para  $Q_{0cal}$  a 30 °C fue 956.02 mg/g. Algunas discrepancias con respecto a  $q_0$  se puede observar a 25 y 40 °C debido a los

coeficientes R relativamente bajos obtenidos en los ajustes del modelo de Langmuir en tales casos. Estos resultados se complementan con el modelo de Freundlich, por lo que la intensidad de adsorción (n) siempre fue <1 con un rango de valores de 0.416 a 0.891 para los casos de adsorción de Pb, se muestran en la tabla 4.9. Estos valores obtenidos de  $0 < n < 1$  indicaban una adsorción favorable. Estos hechos sugieren que la adsorción de plomo fue superficial y multicapa, considerándose el mecanismo de adsorción heterogénea. En este contexto, es esencial enfatizar que el compuesto NCRI-M-7 es altamente eficiente para eliminar iones Pb de soluciones acuosas para las condiciones experimentales utilizadas.

Como plantea Ramos y col. (2020), el uso de nanofibras de celulosa (NFC) y nanocelulosa cristalina (CNC) derivado de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) mediante el proceso Kraft. En la adsorción se utilizó 0.04 g de adsorbente, a un pH de 6, concentración de 50 a 1750 mg/L y diferentes temperaturas (25, 30 y 40 °C). Bajo estas condiciones se determina la adsorción Pb (II) con NFC de  $q_{e,max}$  de 87.10 mg /g a 40 °C, a 25°C y 30° C de  $q_{e,max}$  fueron 84.64 mg/g y 80.02 mg/g, respectivamente. Para CNC mostró  $q_{e,max}$  de 17.90, 28.20, y 30.36 mg/g a 25, 30 and 45 °C, respectivamente. Estas isothermas se ajustaron al modelo de Langmuir-Freundlich, indicando la adsorción heterogénea con diferentes sitios de energía.

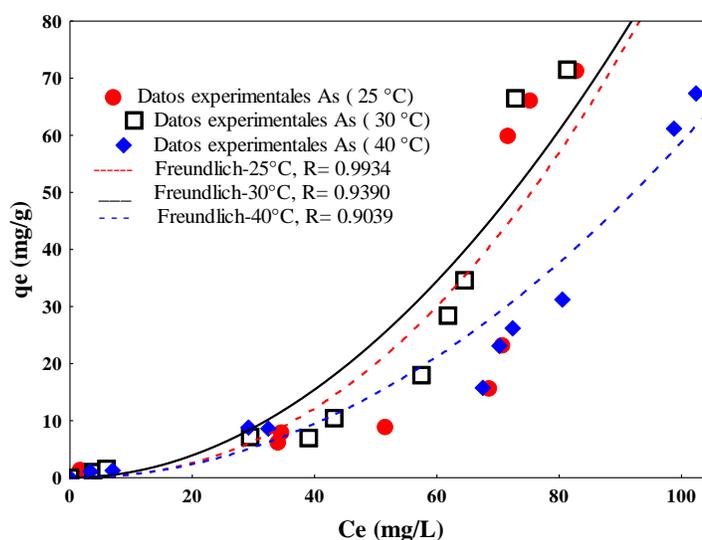


Figura 4.51 Ajuste de modelo de Freundlich en isothermas de adsorción para As (V) por NCRI-M-7 a 25 °C, 30 °C y 40 °C.

Las isotermas de adsorción para As (V) se ajustan al modelo de Freundlich con coeficientes de correlación mayores de  $R= 0.80$ , se presentan en la figura 4.51. Sin embargo, los coeficientes de correlación de las otras ecuaciones de isotermas de adsorción fueron bajos para este modelo. La constante  $n$  de Freundlich se utiliza para verificar el tipo de adsorción. Así, si  $n = 1$  la adsorción es lineal, si  $n < 1$  el proceso de adsorción es químico, y si  $n > 1$  la adsorción es un proceso físico favorable. Los valores de  $n$  obtenidos, tabla 4.9. estaban en el rango de 0.4483 a 0.5050, que son inferiores a la unidad, lo que indica que la adsorción de iones As son atraídos por los grupos funcionales presentes en las nanopartículas de  $Fe_2O_3$  y la celulosa, generando un proceso favorable por quimisorción en las condiciones utilizadas en el presente estudio.

Otro modelo que complementa y describe la isoterma de adsorción de As (V) es el modelo de Redlich y Peterson, debido a que se manejan en el estudio concentraciones  $>400$  mg/L de As(V), se puede utilizar para representar el equilibrio de adsorción en un amplio rango de concentraciones. En este mecanismo El mecanismo de adsorción es un modelo híbrido que incluye las isotermas de Langmuir y Freundlich y no sigue la adsorción monocapa ideal (Gérente y col., 2010; Faria y col., 2014). En el modelo mencionado el parámetro  $a$  es un exponente que describe la heterogeneidad del sistema; se encuentra entre 0 y 1. Si  $a=1$  se simplifica a la isoterma de Langmuir con su característica unión en equilibrio sobre superficies homogéneas (Dwivedi y col., 2017; Faria y col., 2014). Dado que el valor se ha obtenido por Redlich-Peterson fue de 0.2189 a 0.3384 en las temperaturas aplicadas en el estudio, se sugiere que la adsorción de As(V) en la superficie de NCRI-M-7 siguió un modelo de adsorción monocapa no ideal.

Experimentalmente, aunque el modelo de Freundlich ha dado buenos ajustes y convergencia, así como el de Redlich-Peterson con buenos resultados, aunque para ambos el mayor interés es matemático, ya que sus constantes no tienen realmente un significado exacto, es decir, las ecuaciones son empíricas. Aunque estos modelos aportan pocos datos sobre el proceso de adsorción a menudo describe bien los datos experimentales de adsorción y puede utilizarse para conocer los mecanismos. Las capacidades máximas en los resultados experimentales ( $q_{exp.}$ ) indican valores de 71.29 mg/g para 25 °C, 71.58 mg/g en 30°C y 67.40 mg/g para 40 °C. Algunos resultados se pueden observar con biomasa con cepas fúngicas inmovilizadas en 2018 por Jaiswal y col., donde se obtienen resultados de  $q_{exp.}$  59.50, 66.30 y 74.80 mg/g para las diferentes biomásas, utilizando 0.1 g de dosis y concentraciones de 200 mg/g de As (V).

**Tabla 4.9 Parámetros de modelos para isotermas de adsorción de Cd, Pb y As con NCRI-M-7.**

Modelo	Parámetros	Iones Metálicos								
		As			Cd			Pb		
		25 °C	30 °C	40 °C	25 °C	30 °C	40 °C	25 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	$q_e^{exp.1}$ (mg/g)	71.29	71.58	67.40	12.54	<sup>13.</sup> 73	14.48	81.41	89.22	89.08
	$q^{calc.}$ (mg/g)	338.63	286.70	365.23	21.233	34.99	49.69	467.30	956.02	357.54
	b	0.0018	0.0023	0.0015	0.0040	0.0014	0.0010	0.013	0.0084	0.0263
	R	0.7628	0.8223	0.9024	0.9789	0.9929	0.9924	0.914	0.727	0.729
Freundlich	$K_F$ (mg/g) (mg/L) <sup>1/n</sup>	0.0032	0.0104	0.006	0.260	0.092	0.077	4.109	0.720	1.454
	n	0.4483	0.5050	0.5010	1.527	1.211	1.144	0.891	0.416	0.505
	R	0.8781	0.9469	0.9767	0.9617	0.9895	0.9891	0.926	0.918	0.870
Langmuir-Freundlich	$K_{LF}$ (mg/g)(mg/L) <sup>1/nf</sup>	0.9523	4.0494	0.0667	0.845	1.063	0.282	0.179	0.313	0.299
	$a_{LF}$ (mg/L)	1.2X10 <sup>-7</sup>	1.7X10 <sup>-4</sup>	1.9X10 <sup>-4</sup>	1X10 <sup>-3</sup>	2X10 <sup>-6</sup>	3X10 <sup>-6</sup>	0.139	0.122	0.151
	$n_{LF}$	0.8895	0.5601	1.4624	0.476	0.405	0.655	3.148	3.086	3.231
	R	0.7609	0.7281	0.9549	0.9234	0.8864	0.9731	0.993	0.939	0.904
Redlich-Peterson	a (L/mg) <sup>β</sup>	0.3076	0.2189	0.3384	0.9304	1.040	0.8752	-0.677	-0.392	-0.403
	b	7X10 <sup>-6</sup>	1.2X10 <sup>-6</sup>	7X10 <sup>-6</sup>	0.4052	0.2395	0.1595	0.0347	0.3688	0.3150
	K (L/g)	0.7608	0.7370	0.6883	0.3791	0.1732	0.1199	1.4489	1.9878	2.3488
	R	0.7789	0.8437	0.9161	0.9638	0.9898	0.9892	0.9251	0.8859	0.8513

<sup>1</sup> Obtained from experimental data.

Los polímeros son materiales heterogéneos que contienen sitios de sorción con diversas afinidades y selectividades de unión (Abdelghany y col., 2017). Por tanto, se puede sugerir que el adsorbente NCRI-M-7 tiene una superficie heterogénea, y la sorción de los iones de interés sobre este material compuesto puede presentar un comportamiento multicapa. La capacidad de adsorción de NCRI-M-7 aumentó a medida que aumentaba la concentración de soluto hasta alcanzar la máxima capacidad de adsorción. Se observó un aumento en la capacidad de adsorción experimental ( $q_{e,exp}$ ) con alta temperatura para los tres iones.

Estudios anteriores indicaron tres explicaciones en el comportamiento de absorción de iones metálicos específicos hacia el adsorbente: radio iónico, electronegatividad y carga iónica (Pawar y col., 2018; Dong y col., 2019; Wang y col., 2016). Se puede inferir en los resultados que el orden de la eficiencia de eliminación de los iones estudiados en las condiciones experimentales

fue el siguiente: Pb (II)>As (V)> Cd (II). Deben tenerse en cuenta los tamaños del radio iónico de los elementos que sean Pb (0.119 nm)> Cd (0.095 nm) > As (0.047 nm). Sin embargo, en el 2018 con Pawar y colaboradores concluyen que el orden de la eficiencia de adsorción se debe al radio iónico hidratado de As (0.397-0.416 nm) < Pb (0.45 nm) < Cd (0.5 nm), destacando los iones de plomo y arsénico relativamente más pequeños en comparación con el cadmio. En soluciones acuosas, los iones forman complejos de hidratos con el agua, aumentando así el tamaño iónico (Romero, 2017). Por lo tanto, los iones hidratados se transportan a la superficie del material y se difunden hacia los poros de manera eficiente (Papageorgiou y col., 2006).

La electronegatividad es mayor para los iones de plomo (1.87-2.34) y As (2.19) en comparación con el cadmio (1.69). Fenómenos, como interacciones electrostáticas, enlaces covalentes e intercambio iónico, podrían ocurrir en la pared de celulosa y las NP's Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde tiene lugar la unión catiónica. La adsorción o quelación que involucran funciones hidroxilo, cercanas a los carboxilatos o a los grupos óxidos de hierro (-FeO), donde pueden aumentar el nivel de unión a cationes (Papageorgiou y col., 2006).

El pH es un parámetro importante que influye en el proceso de adsorción en las interfaces agua-sorbente. Los experimentos de adsorción se realizaron a un pH de 6 para As y a pH 5 en Cd y Pb. El pH de la solución se reduce después del proceso de sorción; esto ocurre porque la desprotonación de los grupos funcionales ácidos del adsorbente libera H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, lo que permite adsorber los cationes metálicos. El valor de pH final, obtenido después de los experimentos de adsorción, fue As a 5.4 y para Cd y Pb de 3.6 y 3.13. La remoción de Cd y Pb por adsorción, reportada en la literatura, varía de 3 a 8 para este tipo de muestra (Quin y col., 2016; Asmaly y col., 2015). En el caso de As se mantienen rangos finales reportados con pH de 5.

Algunos polímeros han demostrado que varias superficies son no ionógenas y adquieren una carga negativa en soluciones acuosas. Se ha demostrado que las cargas electrocinéticas de las superficies del polímero se vuelven más negativas a medida que aumenta la hidrofobicidad de la superficie. NCRI-M-7 contiene grupos funcionales carboxilo (-COOH) e hidroxilo (-OH) como parte de sus estructuras poliméricas. Por tanto, la carga electrocinética negativa adquirida en el material puede explicarse por la disociación de los grupos funcionales mencionados (Elimelech y col., 1994). El potencial zeta en el adsorbente NCRI-M-7 fue negativo en todos los valores de pH

investigados y se mantiene con una carga específica; por lo tanto, este material puede ayudar a eliminar algunas especies químicas de As, Cd y Pb presentes en la solución.

Cd y Pb tienen la misma carga (+2) y esto hace que la adsorción sea favorable en el sistema en estudio, aunque depende de las especies químicas presentes. El cadmio existe como una forma diferente de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  y  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  a diferentes valores de pH. Con un  $\text{pH} < 8.0$ , las especies de Cd predominantes son  $\text{Cd}^{2+}$  (Zirino y col., 1972). Además, el Pb tiene una forma diferente en solución acuosa a diferentes valores de pH, como  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  y  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ . La especie  $\text{Pb}^{2+}$  es la dominante en condiciones ácidas porque los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  comienzan a hidrolizarse y luego forman una cantidad mínima de otras especies químicas. Algunas de estas especies podrían ser desfavorables para la adsorción en materiales cargados negativamente a  $\text{pH} < 3$  en solución, por lo que se seleccionó un valor de 5 como pH inicial para todos los experimentos de adsorción. En el pH utilizado los cationes Cd(II) y Pb(II) fueron atraídos hacia la superficie cargada negativamente del adsorbente, lo que dio lugar a una buena capacidad de adsorción de estos dos cationes. Esto se comprueba con la disminución presentada en el pH final de las soluciones que nos indica la existencia de una intensa competencia entre los iones hidronio y los cationes (Cd y Pb); y la interacción de los iones metálicos con los sitios de unión del sorbente mediante fuerzas repulsivas mayores puede presentarse.

El As (V) se encuentra en las soluciones acuosas con diferentes formas iónicas según el estado de oxidación del arsénico. Las especies químicas en diversos rangos de pH son:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ( $< 2.2$ ),  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (2.2-6.9) y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (6.9-11.5), respectivamente. Los estudios cinéticos y de isoterma se realizaron en condiciones de pH 6 y los arsenatos que están presentes en forma de oxianiones son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . La adsorción se lleva a cabo debido a la fuerza de atracción entre la especie de As(V) cargada negativamente y algunos sitios con carga positiva que se forman sobre el material en solución acuosa como son los autocomplejos, referido a los grupos funcionales de los óxidos de hierro (Fe-O) y oxihidróxidos (Fe-OH), entre ellos los hidroxicomplejos:  $(\text{O})_n[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(x-n)+}$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(x-n)+}$ . Después del proceso de adsorción el pH final disminuye, indicando su probable adsorción y liberación de iones hidronios al medio acuoso.

Los sistemas en estudio fueron evaluados de acuerdo a la clasificación de Giles y col. (1974), en la clasificación se incluyen isothermas diversos con sus subtipos basados en las pendientes y curvaturas presentadas. En el presente trabajo tienen características típicas de isothermas del tipo S y subgrupo 2 para las isothermas As (V), Cd (II) y Pb (II); para las tres temperaturas evaluadas. El tipo de curvatura d y c en ellas describen para materiales con hidrocarburos poliméricos de este material claramente no pueden tener superficies simples debido a sus complejas estructuras tridimensionales. Las celulosas que corresponden a estos grupos y que se encuentran presentes en este adsorbente, contienen iones de radicales libres y que estaban involucrados en la adsorción. Los solutos forman enlaces con núcleos aromáticos, NP's de Fe o de su entorno como lo son moléculas de agua. No existe una competencia con las moléculas de agua en el disolvente, sino que posiblemente promueven otras formas o entrelazamiento de las moléculas adsorbidas (Giles y col., 1974). Las formas de las isothermas sugirieron una orientación de las moléculas adsorbidas apiladas en la superficie del adsorbente.

Estar clasificado en el subgrupo 2 indica que la capacidad monocapa ha alcanzado su máximo. La altura de la meseta determina la cubierta superficial de cada molécula de soluto; además, las fuerzas electrostáticas estaban involucradas en la adsorción. Cuando no aparece una meseta definida nos indica que una segunda capa de soluto se puede depositar, en ello intervienen otros mecanismos involucrados como la combinación de la quimisorción y fisorción. Este hecho indica adsorción cooperativa o compleja con moléculas que tienden a adsorberse en filas o grupos para los iones mencionados.

La capacidad de adsorción de NCRI-M-7 para los iones evaluados fue mejor en comparación con las nanopartículas de óxido de hierro y otros materiales de nanocompuestos analizados. En la tabla 4.10 se muestra una comparación de las capacidades de adsorción experimentales máximas con adsorbentes similares para la adsorción de As (V), Cd (II) y Pb (II). La combinación de celulosa y la agregación de las NP's se ha comprobado en otros estudios, lo que lleva a un aumento importante en la capacidad de adsorción. La capacidad de adsorción de otros adsorbentes era menor debido al uso separado de polímeros o celulosa y las NP's de Fe. Sin embargo, se han tenido en cuenta las diferencias en las condiciones experimentales al compararlas con otros adsorbentes como lo es la temperatura, pH, volumen de solución, dosis, etc.

Tabla 4.10 Capacidad de adsorción de As, Cd y Pb en diferentes adsorbentes.

Adsorbente	$q_e$ exp. (mg/g)			Temperatura (°C)	pH	Dosis (g)	Volumen solución (mL)	Referencia
	Cd	Pb	As					
NCRI-M-7	12.538	81.406	71.29	25	5	0.05	10	En este estudio
	13.737	89.221	71.58	30	5	0.05	10	
	14.489	89.088	67.40	40	5	0.05	10	
Polvo Bauhinia purpurea (Kaniar) magnético	0.83	14.14	—	25	5	2	50	Sharma y col., 2017
	0.86	1.02	—	30				
	2.20	1.35	—	40				
Polímero/ NP's magnéticas	29.6	3.103	—	25	1 - 8	0.05	50	Ge y col., 2012
Quitosano/ óxido de hierro NP's	4.106	3.795	—	25	3	0.05	20000	Keshvardoostc hokami y col., 2017
Aserrín (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SC)	63	—	—	27	6.5	0.4	50	Kataria y col., 2018
	22	—	—			1.2		
	25	—	—			2		
Nanocrystal es celulosa / NP's Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	20.5381	25	5-9	0.05	50	Dong y col.,2019
Microfibrill a de Celulosa/ NP's Fe	—	—	2.460	25	2-5	0.1	15	Hokkanen y col., 2015
Fibra Jute/ NP's Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	48.06	25	3- 10	0.2	50	Kumar-Sahu y col., 2017

Las capacidades de adsorción de los nanocompuestos sintetizados en este estudio se pueden comparar con otros adsorbentes disponibles. En el 2004, Prasher y col. indicó que el biosorbente de algas rojas fue utilizado para adsorción de varios metales entre ellos Cd (II) y Pb (II). La dosis utilizada fue de 1 g, con valores de pH 4 a 6 y las concentraciones de 0 a 600 mg/L. El ajuste para ambos iones fue el modelo de Langmuir indicando una adsorción en monocapa; con una  $q_{e_{max}}$  de Pb de 15.17 mg/g el cual era superior en comparación con la  $q_{e_{max}}$  Cd de 4.75 mg/g, en condiciones experimentales similares. Sin embargo, debido a la variabilidad y a la complejidad de la adsorción por parte de diferentes tipos de biomasa, se tienen diferentes secuencias de afinidad. La afinidad de un metal por los sitios de unión depende principalmente de sus propiedades físicas y químicas del material en solución.

El biocarbón de desechos agroindustriales (cáscara de nueces, paja de trigo, tallo de uva, cáscara de uva y hueso de ciruela) en el 2016 fue evaluado por Trakal y colaboradores. El experimento fue llevado a cabo con 0.04 g de dosis, concentración de 0.1 y 0.2 mmol/L y a un ajuste de pH de 5. Los resultados indicaron que este material se fortaleció después de la impregnación con óxido de Fe, aumentando las capacidades de sorción de Cd y Pb. Estas capacidades más altas se atribuyeron a la complejación superficial de metales con grupos funcionales carboxilo e hidroxilo. En este caso, la capacidad máxima del Pb a la del Cd, con diferentes condiciones experimentales. La cáscara de nuez con una  $q_{e_{max}}$  de 31.8 mg/g de Pb y 4.61 mg/g de Cd; con la cáscara de nuez y NP's de 179 mg/g para Pb y 50.6 mg/g en Cd.

El compuesto de carbón activado con arcilla modificada con óxido de hierro se determinó para la adsorción de As (V), Cd (II) y Pb (II). Los estudios de isoterma de adsorción se realizaron con el rango de concentración inicial de iones tóxicos de 12 a 350 mg de Pb (II)/L, 10 a 300 mg de Cd(II)/L, y 5 a 75 mg de As(V)/L, a un pH inicial de 4.5, temperatura de 25°C y dosis de 0.1 g. Se ajustaron con el modelo de Langmuir y se obtuvieron  $q_{e_{max}}$  74.2, 41.3 and 5.0 mg/g, para cada temperatura. Estos resultados demostraron que las altas capacidades de eliminación de metales y metaloides tiene una tendencia de Pb(II) > Cd(II) > As (V), donde el mecanismo de adsorción está dominado por intercambio de iones y complejos de óxidos de hierro (Pawar y col., 2018)

4.6.3 Parámetros termodinámicos

El análisis de estos parámetros permite estimar la viabilidad del proceso de adsorción y el efecto de la temperatura. Los resultados de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  se obtuvieron a partir de la pendiente y la intersección de la línea de  $\ln K_c$  frente a  $1/T$  (figura 4.52), utilizando datos experimentales de la isoterma. Los parámetros  $K_g$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para la adsorción de iones catiónicos y el anión con NCRI-M-7 se enumeran en la tabla 4.11.

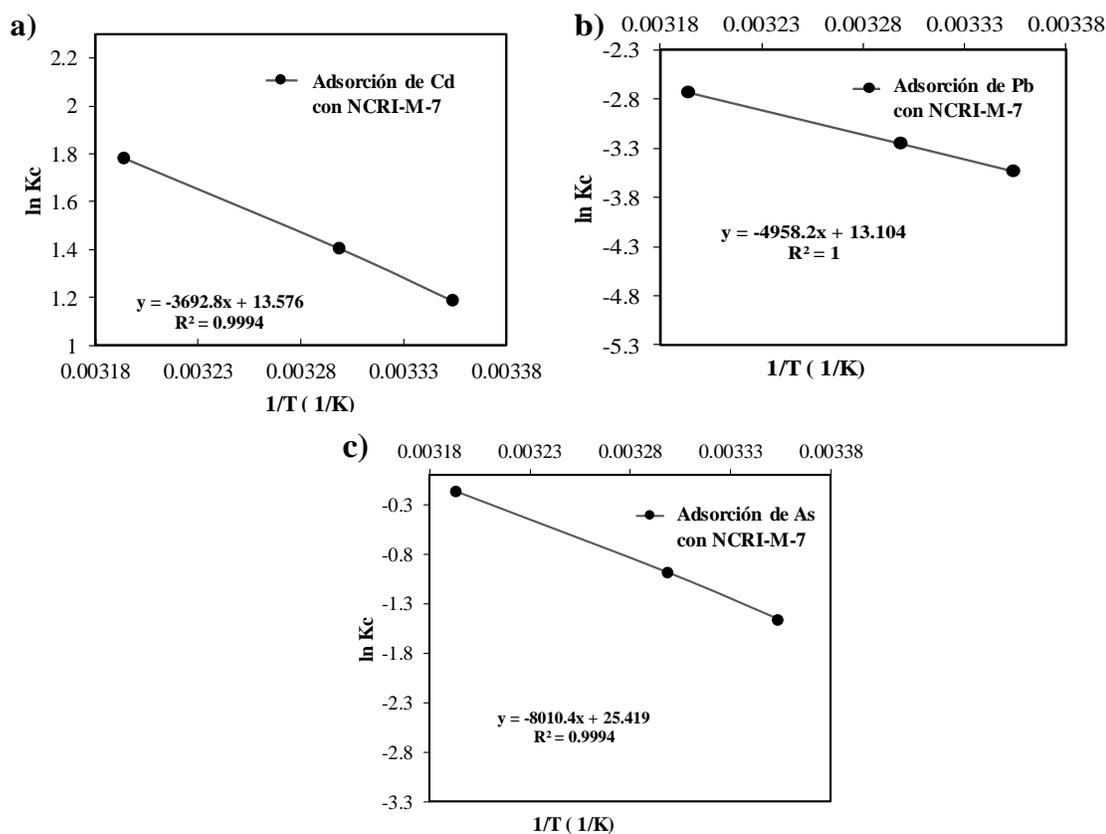


Figura 4.52 Modelo de ecuación de Van't Hoff's: a) Cd, b) Pb y c) As.

Tabla 4.11 Parámetros termodinámicos para la adsorción de Cd y Pb en NCRI-M-7.

Iones Metálicos	$\Delta G^\circ$ (kJ/ mol)			$\Delta H^\circ$ (kJ/ mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/ mol K)
	25 °C	30 °C	40 °C		
As	-129.608	-130.666	-132.778	-66.599	0.2113
Cd	-64.339	-64.904	-66.031	-30.701	0.1128
Pb	-73.704	-74.250	-75.339	-41.222	0.1089

El cambio de energía libre de Gibbs puede mostrar si un proceso es espontáneo o no. Los valores negativos de  $\Delta G$  en los resultados de cada ion indican que fue una reacción espontánea del proceso de adsorción del NCRI-M-7. Sin embargo, sólo se observó una ligera disminución en los valores de  $\Delta G$  al aumentar las temperaturas. Por lo tanto, se utilizó una cierta cantidad de calor para que los iones de As, Pb y Cd se transfirieran del agua a la superficie de NCRI-M-7 (Wang y col., 2015).

El cambio de entalpía proporciona información sobre el proceso carácter exotérmico o endotérmico y así como predecir la magnitud de los cambios en la superficie del adsorbente. Los resultados negativos de  $\Delta H^\circ$  para los iones (As, Pb y Cd) indican que el proceso de adsorción es de naturaleza exotérmica, (Sharma y col., 2017; Acemioglu, 2004). Las entalpías asociadas a los mecanismos propuestos se encuentran entre 30 a 67 kJ/mol, lo que sugiere la coexistencia de la adsorción física y química (Pérez y col., 2011; Ramos y col., 2020). Los valores de  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$  indican que es espontáneo a todas las temperaturas.

La entropía permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente. El valor positivo en los resultados de  $\Delta S$  sugiere un aumento al desorden en el sistema durante el proceso de adsorción. este es indicativo de una alta posibilidad de reversibilidad (Pérez y col., 2010; Ramos y col., 2020). Se produjo la redistribución de energía entre los iones adsorbidos y NCRI-M-7, lo que sugirió un aumento de la aleatoriedad con los cambios estructurales o de resolución que se producen en el interfaz sólido/líquido (Wang y col., 2015). Los grupos funcionales ácidos como el carboxílico, el carboxilato en el adsorbente disminuyeron, y las interacciones disolvente-absorbente fueron similares; por lo tanto, el cambio de entropía disminuyó (Zhao y col., 2007)

### 4.7 Mecanismos de Adsorción

#### 4.7.1 Mecanismo síntesis de NP's Fe

El mecanismo de formación de nanopartículas se ilustra en la Figura 4.53. El extracto o infusión de hojas de moringa genera una reacción de oxidación y/o reducción para formar NP's junto con la solución de cloruro férrico hexahidratado. También los grupos aldehído de la infusión

oxidan las estructuras correspondientes a la celulosa (Gao y col., 2008; Hokkanen y col., 2014). Los flavonoides y polifenoles predominantes identificados incluyen isotiocianatos, kaempferol o isorhamnetin, ácido clorogénico y quercetin-malonil-glucósido (Waterman y col., 2014). Se ha informado que la actividad de captación de radicales libres de la hoja de *Moringa oleifera* Lam es mayor que la de sus contrapartes antioxidantes sintéticos como el hidroxitolueno butilado (BHT), la rutina y el ácido ascórbico (Falowo y col., 2018).

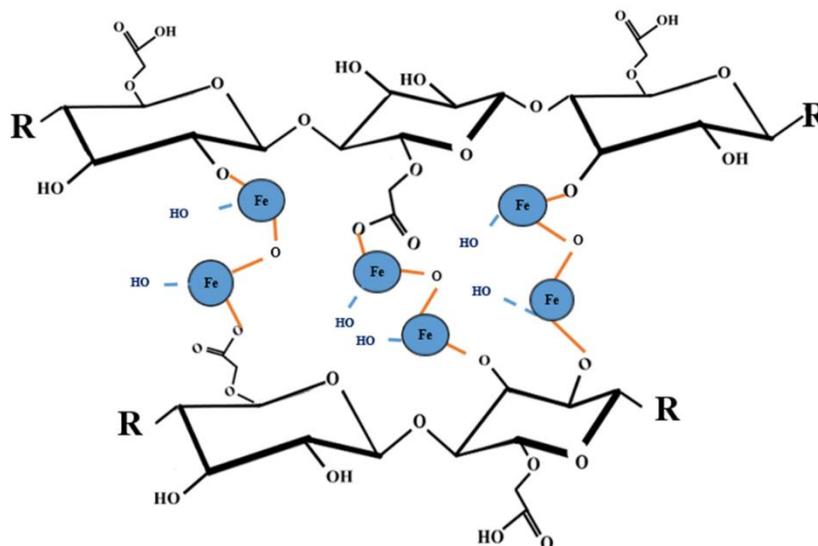
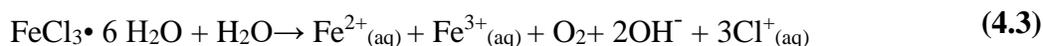


Figura 4.53 Formación de nanopartículas de Fe en NCRI-M-7.

El cloruro férrico hexahidratado se hidroliza para formar el hidróxido férrico, liberando  $H^+$  es posible encontrar las tres especies ( $FeOH_2^+$ ,  $FeOH$  y  $FeO^-$ ), aunque en diferentes proporciones (Soliemanzadeh y col., 20017). El balance de la química superficial de los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro es globalmente expresado con una constante de disociación ácida,  $pK_a$ , la cual permite una comparación directa de la fuerza relativa de diferentes ácidos de Bronsted (Soliemanzadeh y col., 20017). En una reacción los pares rédox, el hierro existe en los grados de oxidación 0, 2 y 3. El  $Fe^{+3}$  es un diácido ya que forma complejos con OH y cuando se presenta con  $Fe^{+2}$  es un monoácido, por lo tanto, ello influye en su constante de disociación  $pK_a$  durante el proceso de síntesis, en las siguientes ecuaciones químicas:



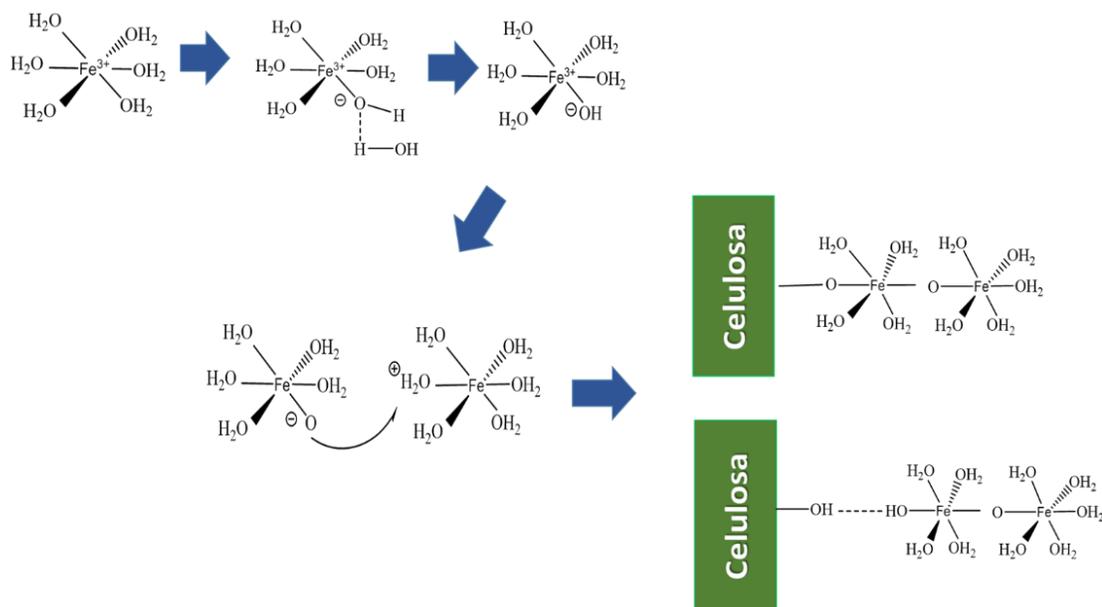
La superficie de NCRI-M-7 es considerada una estructura compleja formada por los heteroátomos presentes en el polímero evaluado y los grupos de hierro anclados en éstos, que conforma una llamada pKa efectiva (Radovic y col., 2001) Ésta será el promedio de los valores de pKa de los grupos funcionales ácidos y básicos presentes en la celulosa extraída (tabla 4.12), así como las NP's conformadas.

**Tabla 4.12 Naturaleza ácido-base de Bronsted de algunos grupos superficiales en NCRI.**

Grupo funcional	Ácido Bronsted	Base Bronsted	pKa aprox.
Carboxílico	R-(C=O) OH	R-(C=O) O <sup>-</sup>	3-6
Fenólico	R-OH	R-O <sup>-</sup>	8-11
Carbonilo	R-(C=O) H	R-(C=O) <sup>-</sup>	11-14

El pH de solución de la infusión de hojas fue de 5.38, el cual se encuentra dentro de los rangos de pH 4.47 – 6.49 referidos a soluciones con altas concentraciones de polifenoles. Posteriormente para el ajuste de pH de la solución de  $\text{FeCl}_3$ , donde se realizó de un pH inicial de 3 y fue llevado a un pH entre 7 a 8. Durante el proceso de síntesis de NP's, la adición de los 3 componentes (infusión de hoja, solución de  $\text{FeCl}_3$  y NCRI), se observó una disminución en el pH a 6 indicando la participación de los grupos OH en el proceso óxido-reducción, dependiendo de los grupos funcionales participantes en la síntesis (Mahdavi y col. 2013). El pKa de los compuestos con grupos fenólicos y carbonilos se encuentran entre 8 a 14; mientras que los compuestos carboxilos en un rango  $< 6$  de pKa indicando que este compuesto con el valor menor tendrá una mayor fortaleza relativa como ácido, y es importante para la modificación del material con NP's.

En la figura 4.54 se muestra como los grupos oxigenados superficiales pueden ser parte de la reacción de condensación del hierro. Principalmente los electrones encontrados en los grupos superficiales oxigenados, del soporte polimérico y de algunas moléculas de polifenoles (glucosinolatos y/o isotiocianatos) de la infusión, pueden actuar como centros de nucleación para el acuocomplejo. El Fe en medio acuoso se cubre por una esfera de solvatación formando los acuocomplejo y los centros de nucleación; cuando los acuocomplejos continúan su desprotonación formando hidroxicomplejos que favorecen el crecimiento de la fase cristalina de Fe. Los hidróxidos ( $\text{Fe}(\text{OH})^x$ ) si son inestables se deshidratarán de forma espontánea para generar los oxihidróxidos ( $\text{FeO}_n(\text{OH})^{x-n}$ ) por vía oxolación. La estabilidad del hidróxido estará relacionada con la carga generada en las moléculas de agua, es decir la carga parcial ( $\delta$ ). Si el hidroxicomplejo tiene carga negativa ( $\delta^-$ ) en el agua es factible obtener  $\text{Fe}(\text{OH})^z$ , pero si es positivo ( $\delta^+$ ) será inestable y formará  $\text{FeO}_n(\text{OH})^{x-n}$  en la solución. De ahí viene la carga de los ligandos ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{OH}^-$ ) serán bastante negativos lo que significa que el enlace metal-oxígeno será fuertemente iónico, débilmente polarizado. Mientras que los oxígenos generan uniones covalentes, formando complejos altamente polarizados (Jolivet y col., 2000; Gutiérrez, 2016).



**Figura 4.54** Acuocomplejo y los centros de nucleación con Fe en solución para la formación de complejos.

El dipolo que generan los hidroxicomplejos permite un acercamiento de tipo electrostático entre ellos, favoreciendo el carácter nucleófilo de los grupos OH<sup>-</sup> sobre el ion electrófilo Fe<sup>+3</sup> de otro hidroxicomplejo, permitiendo la formación del oxo enlace (Fe-O-Fe), y eliminando agua como lo observamos en los resultados de FTIR en los rangos 1000 y 600 cm<sup>-1</sup> (Jolivet y Col., 2000). La formación de pequeños cristales de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue posible y se colocaron en los sitios de coordinación en forma monodispersa sobre la celulosa (Dzombak y Morel, 1987). En los picos de difracción más intensos (31° y 33°) observados en el difractograma de NCRI-M-7, se revelaron en los principales planos cristalográficos (1 1 3) y (1 1 6), confirmando la presencia de óxido de hierro. La estructura hexagonal (Novosadova y col.,1986) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontrada, presenta una orientación definida y homogénea de los átomos de Fe, teniendo buena interacción con otros complejos debido al patrón de densidad electrónica del mismo que se generó, como lo es en la unión con el polímero. La integración garantizará una mayor estabilidad del material después de los procesos de adsorción, debido a que la estructura cristalina no optará por cambiar de fase. Por lo tanto, los principios físicos o termodinámicos también pueden contribuir al proceso de cristalización de un sólido y el auto ensamblaje en la celulosa (Kumari y col., 2015).

Considerando todo lo anterior se entiende que el anclaje de los hidroxicomplejos de esfera interna y/o externa en la celulosa, se unen a través de enlaces covalentes y/o fuerzas electrostáticas (Jolivet y Col., 2000) En la síntesis de nanopartículas también se introducen diversos compuestos como los fitoquímicos y los inorgánicos que se generaron en el proceso de extracción y de los cuales contribuyen a la naturaleza compleja del adsorbente.

#### 4.7.2 Mecanismo de adsorción en As (V), Cd (II) y Pb (II).

El material NCRI-M-7 contiene celulosa, óxidos metálicos, polifenoles y compuestos carbonosos que contribuyen a las adsorciones de los metales y/o metaloides. El mecanismo para eliminar los iones As (V), Cd (II) y Pb (II), fue la adsorción en óxidos metálicos y sitios no metálicos mediante intercambio iónico, enlaces electrostáticos y puentes de hidrógeno, figura 4.55. El mecanismo general es una reacción interfaces sólido-líquido, donde se representan como iones metálicos ( $M^{2+}$ ) y metaloides ( $L^-$ ).

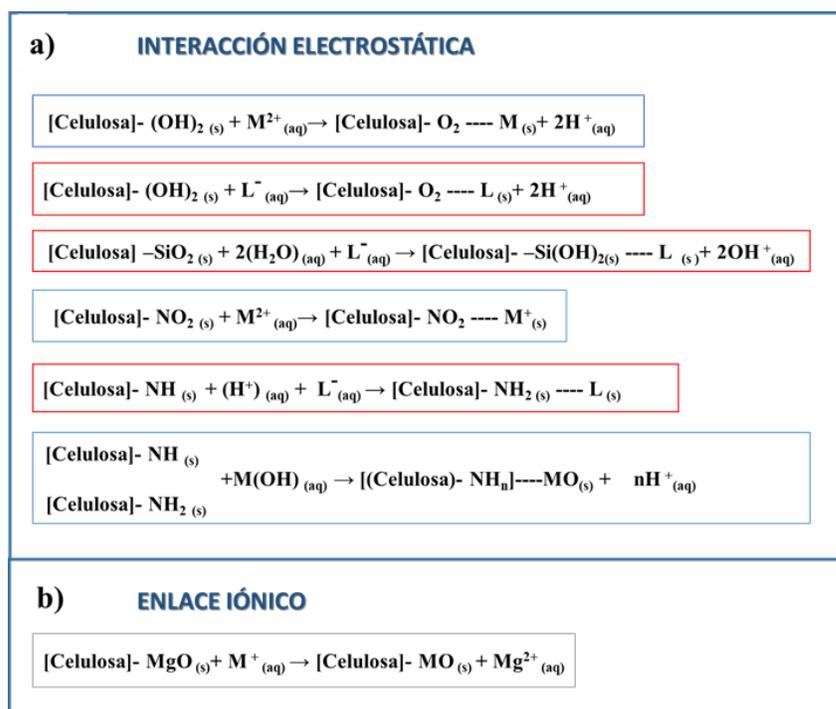


Figura 4.55 Mecanismos de adsorción en NCRI-M-7: a) interacción electrostática y b) enlace iónico.

La importancia significativa de esta matriz polimérica y su modificación con la síntesis verde se puede atribuir a la capacidad de complejación del carbonilo con los iones metálicos. Por lo tanto, se observa que los carbonilos se convierten parcialmente en aniones carboxílicos (Keshvaridoostchokami y col., 2017). El FTIR confirmó esta conversión en muestra de NCRI-M-7 donde se observan grupos funcionales como carboxilato (-COO) y carboxilo (-COOH) en el rango de 1000 a 1640  $\text{cm}^{-1}$ . La modificación lo podemos observar también en la muestra con el aumento en la intensidad de 1150-1110  $\text{cm}^{-1}$  debido al enlace -OH, C=O y C-O en ésteres, donde después de la síntesis puede explicarse por el hecho de que el fenol reacciona con los grupos carboxílicos en las superficies de la muestra. Los grupos carboxílicos pueden reaccionar con fenol para formar ésteres, es decir, por quimisorción. Esta reacción de quimisorción tendrá lugar si el proceso es más favorable que la de fisorción, como lo observamos en la adsorción de Cd y Pb (Chen, 2015). Además de los abundantes grupos hidroxilo, en la superficie de NCRI puede contener otros tipos de grupos funcionales que están directamente relacionados con sus modificaciones en el procesamiento del material (Tang y col., 2017)

La Fig. 4.56 muestra los espectros FTIR de NCRI-M-7 y las muestras después de la adsorción de As (AsRM), Pb (PbRM) y Cd (CdRM). Se observó que la adsorción del ion en cada sistema generó ligeros desplazamientos en algunas bandas y cambios significativos en las frecuencias o intensidades de banda identificados en NCRI-M-7, como se observa en la tabla 4.13.

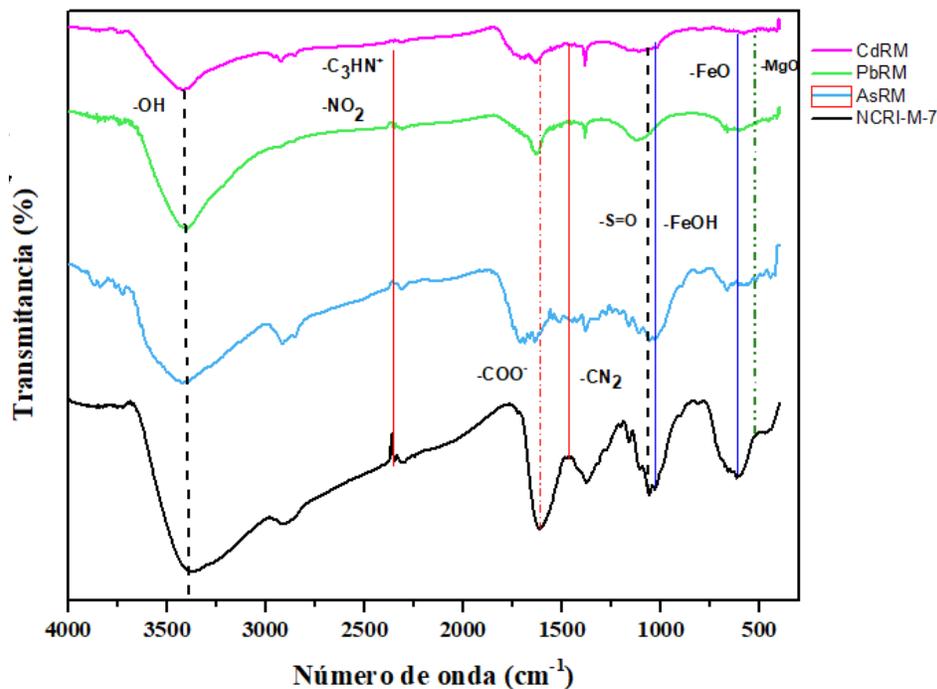


Figura 4.56 Espectro FTIR después de proceso de adsorción para AsRM, CdRM, PbRM.

En el grupo  $\text{-OH}$  se observa una reducción en la intensidad para los tres iones evaluados, estas bandas indican la vibración de estiramiento y flexión entre los rangos  $3396$  a  $3398\text{ cm}^{-1}$  y su participación en la adsorción con los diversos compuestos presentes como el agua, los grupos carboxilos, los complejos de esfera, los hidróxidos, etc. Para los grupos  $\text{-COO}^-$  se hacen presente con un estiramiento de la molécula en AsRM y PbRM, éste indica la reducción en la intensidad debido a su participación en la adsorción, en cambio para CdRM desaparece totalmente resultando uno de los principales grupos funcionales que se utilizaron para la remoción de Cd, posiblemente con su forma hidratada u oxihidratado. Los grupos hidroxilo ( $\text{-OH}$ ) cercanos a los grupos carboxilo ( $\text{-COOH}$ ) participarían en la complejación con los cationes y permitirá que al menos dos grupos carboxilo funcionales contuvieran un catión divalente. Estos posibles mecanismos provocan la pérdida de protones ( $\text{H}^+$ ) a las soluciones, reduciendo el pH, como se mencionó anteriormente.

El grupo  $-C-O$  corresponde a grupos alquil éster y a un estiramiento asimétrico, presentando una baja intensidad y una reducción significativa después de la adsorción en el pico  $1160\text{ cm}^{-1}$  relacionado a las muestras AsRM y CdRM, en comparación de PbRM donde estas desaparecen.

En grupos  $-C=O$ , presenta un ligero estiramiento, después de la adsorción una reducción en el pico es significativo para AsRM, CdRM y PbRM con un rango entre  $1750$  a  $1715\text{ cm}^{-1}$ , por lo que también participa en el mecanismo de adsorción. El pico de absorción a  $1650\text{ cm}^{-1}$  y  $1210\text{ cm}^{-1}$  se observó debido al estiramiento asimétrico de  $-C-O-C$  en la muestra antes del proceso de adsorción, resultando que la muestra AsRM se encuentran con una reducción en la intensidad y para el caso de CdRM y PbRM desaparece.

En los grupos de  $-CH$  con vibración y estiramiento en la muestra se observaron diversos efectos en los sistemas evaluados. En el caso de CdRM y PbRM, el pico de vibración de estiramiento de  $C-H$  fue en las bandas de  $2800$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  donde desaparecen y en  $1380$  a  $1460\text{ cm}^{-1}$  son reducidos. El grupo  $-CH$  puede participar en una reacción de cruzamiento con otros grupos funcionales dentro de la matriz de celulosa para la adsorción de estos cationes. Sin embargo, para el caso de AsRM no se observa un cambio significativo solamente una ligera reducción en las intensidades. La participación de estos grupos sugiere que son ionizables en la superficie adsorbente y pueden contribuir en la adsorción con los iones evaluados.

**Tabla 4.13** Análisis de FTIR identificación de grupos funcionales en AsRM, CdRM y PbRM.

Grupo Funcional	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )		
	AsRM	CdRM	PbRM
-OH	3396	3397	3398
-COO <sup>-</sup>	1277	—	1268
-C=O	1744 1724	1742-1725	1743-1725
-C-O	1056 y 1161	1064 y 1160	—
-C-O-C	1663 y 1205	1658 y 1201	1653 y 1200
-SH	1323	—	—
-S=O	1053 y 1384	1384	1384
-CH	1381, 1435, 2916	1452, 1383 2926	1456 y 1383

Los sitios responsables del proceso de adsorción pueden no ser exclusivamente O-H y COOH, existen otros sitios en el adsorbente donde también pueden contribuir al proceso. Estos óxidos (MgO, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) causan un proceso de quelación, debido al oxígeno en el rango de pH 4.5 a 5 usado en estos experimentos. La carga de los grupos funcionales (negativa o positiva) expuestos y la carga parcial de las moléculas del agua en la solución utilizada, determinará la adsorción de los adsorbatos. En el caso de óxidos metálicos como el MgO, SiO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>, las capas superficiales del material no están completamente coordinadas, pero cuando están presentes las moléculas de agua, éstas ocupan los sitios de coordinación vacantes vía quimisorción. La superficie llega a ser hidroxilada por transferencia de protones de las moléculas de agua unidas a

los óxidos presentes. Además, nuevas moléculas de agua son fisisorbidas por los grupos hidroxilo, formando la interface óxido/agua.

Los procesos de pulpa Kraft e hidrólisis ácida formaron los derivados aniónicos sulfonados de celulosa, donde se produce la oxidación de la celulosa y la sulfonación con los reactivos utilizados en estos procesos. Las modificaciones de materiales, como la mercerización o la sulfurización, aumentan la capacidad de adsorción en los materiales celulósicos. Las nanocelulosas sulfonadas tienen un gran número de sitios de unión, debido a los resultados observados anteriormente en el material. El azufre forma complejos con ligandos de un carácter más covalente en lugar de iónico, donde los iones metálicos ( $M^{2+}$ ) se unen con dos compuestos oxigenados para formar complejos, como se ilustra en la figura 4.57 a: La reducción y desaparición del pico en  $1323\text{ cm}^{-1}$  en los análisis FTIR muestra la intervención de los grupos  $-SH$  y de los grupos  $S=O$  en los picos  $1053$ ,  $1023$  y  $1384\text{ cm}^{-1}$ , se han documentado que la unión de cationes y aniones se ve favorecida por la presencia de estos grupos (Marín-Rangel, 2011; Suopajärvi y col., 2015).

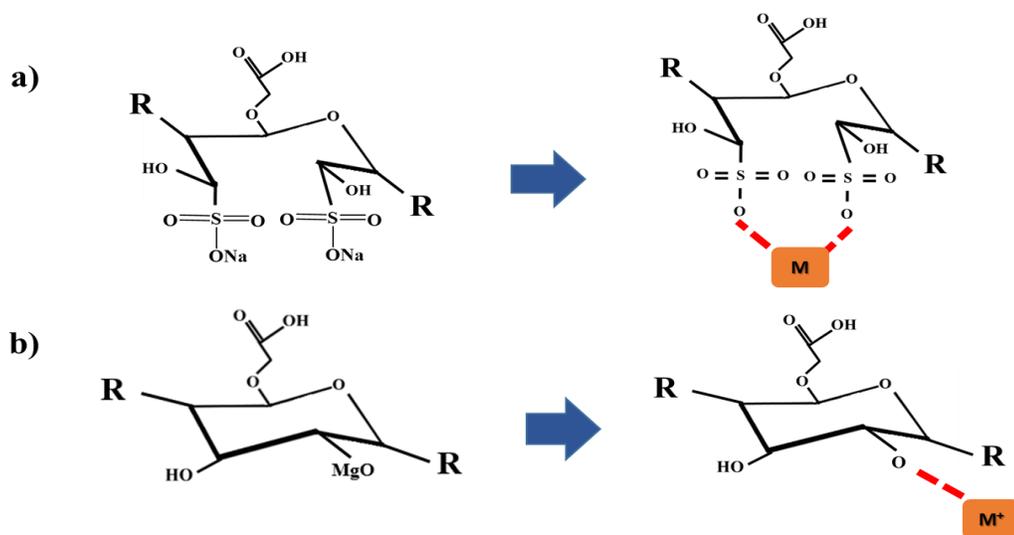
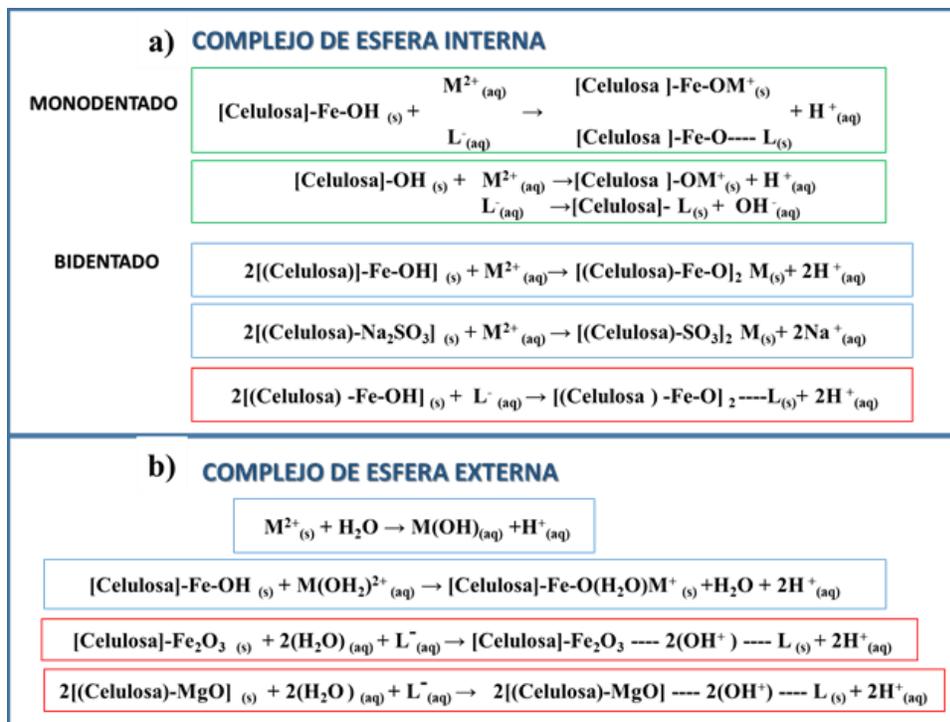


Figura 4.57 Mecanismo de adsorción: a) complejos sulfuro y b) intercambio iónico con Mg.

El intercambio de iones metálicos ( $M^2$ ) con iones  $H^+$  de grupos hidroxilo en la superficie se produce porque los cationes en las soluciones acuosas están hidratados; por lo tanto, se atraen al grupo funcional de interés de la superficie. El  $Mg^{2+}$  puede participar en la adsorción. Este resultado indica que los iones magnesio, que eran parte de los cristales de MgO en el compuesto NCRI-M-7, se intercambian con  $M^{2+}$ . En el caso de la adsorción de  $L^-$  o los oxianiones, se debe a que el MgO puede hidratarse para formar  $Mg(OH)_2$  en el agua y con ello puede proporcionar una complejación de esfera para llevar a cabo la adsorción, figura 4.57 b (Cao y col., 2012). Al igual que con muchos otros materiales adsorbentes, existe la posibilidad de que dos o más mecanismos estén involucrados en la adsorción, ya que hay varios grupos activos en NCRI-M-7.

El grupo amino en NCRI-M-7, influye en el mecanismo de eliminación de cationes. Los iones metálicos pueden interactuar y unirse con dos sitios de unión en la superficie. Parece haber un impacto significativo en la capacidad de ionización de  $-NH$  por el pH, que afecta la capacidad de adsorción de los iones. La concentración de  $H^+$  es alta en la solución cuando el pH es bajo; por lo tanto,  $-NH$  del material se protonan en este entorno a  $-NH_2$ . Este comportamiento aumentará la atracción electrostática de los aniones, ayudando aún más la capacidad de adsorción de los iones objetivo (Zhao y col., 2016). Los cambios en la intensidad de la banda en el número de onda de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , para PbRM en FTIR, pueden atribuirse a la vibración de  $Pb(NO_2)$ . Por lo tanto, se puede establecer que los grupos de compuestos nitrogenados en el NCRI-M-7 juegan un papel esencial en la adsorción de plomo en este material, al compartir un par de electrones del átomo de nitrógeno con los iones Pb. En las muestras AsRM y CdRM también se observan grupos  $-NH$  donde sufren modificaciones en los rangos provenientes de los picos  $1512$ ,  $1637$ , y  $3428\text{ cm}^{-1}$ . Para los  $-C\equiv N$  encontramos reducción en los rangos  $1246\text{ cm}^{-1}$  y en  $-NO_2$  el  $2348\text{ cm}^{-1}$ .

En el caso del mecanismo por complejos internos y externos uno de los factores que contribuyeron a la formación de estos, fueron los diversos grupos hidroxilo ( $-OH$ ) presentes en el material, como se muestra en la figura 4.58 (Chen y col., 2017).



**Figura 4.58 Mecanismos de adsorción en NCRI-M-7: a) Complejo de esfera interna y b) Complejo de esfera externa.**

El complejo de la esfera interna está formado por un enlace covalente entre el oxígeno del óxido en la superficie del adsorbente (-FeO) o el oxígeno del polímero con el ión metálico (-O-Fe(OH)<sub>n</sub>). Estos iones adsorbidos de forma específica en los grupos superficiales, forman enlaces químicos o interacción coulombica, pasando y penetrando la capa Stern. La primera capa de solvatación del Fe es reemplazada y el ion forma estos enlaces de unión y complejos (Crittenden y col., 2005). La naturaleza del complejo de esfera interna dependerá del ion adsorbido, así los complejos serán monodentados y bidentados, los cuales presentan varias geometrías en la coordinación entre los adsorbatos y de los grupos hidroxilo presentes (Cornell y Schwertmann, 2003).

El complejo de la esfera externa se forma cuando hay agua presente entre el ion adsorbido y el grupo hidroxilo en la superficie del hierro (Fe-OH). Los iones con la capa de solvatación son atraídos por fuerzas no específicas como cargas electrostáticas y solvatación preferencial, aunque realizan una fisiorción estos no presentan cambios en la capa de solvatación, teniendo una mayor atracción por la superficie hidroxilada del sólido que por el agua. Este complejo se puede distinguir

porque el enlace es más débil que los complejos de la esfera interna, estos forman un enlace electrostático entre los iones y los grupos funcionales en la superficie (Cao y col., 2012; Jolivet y col., 2000).

El análisis de FTIR nos marca los cambios en el grupo  $\text{-FeOH}$  a  $1023\text{ cm}^{-1}$  y el grupo  $\text{-FeO}$  a  $601\text{ cm}^{-1}$  con una desaparición para CdRM y PbRM; para la muestra AsRM muestra un desplazamiento a  $1027\text{ cm}^{-1}$  y una reducción en su intensidad. La banda a  $1635\text{ cm}^{-1}$  en AsRM es exclusiva de As(V), por lo que esto confirma la presencia de As(V) tras la adsorción. Por lo tanto, a partir de la observación anterior, se confirma que los grupos de Fe-OH de la superficie del adsorbente participan en la adsorción de As(V). La intensidad de la banda del Fe-OH disminuyó después de la adsorción, principalmente debido a la formación de un enlace Fe-O-As asigna a la banda entre  $817$  a  $824\text{ cm}^{-1}$ . La banda de  $854$  a  $861\text{ cm}^{-1}$  correspondería a los enlaces As-O de los complejos de la especie As(V) adsorbida. En un estudio anterior de FTIR de arseniato adsorbido a goethita, se informó de una banda similar a  $834\text{ cm}^{-1}$  que se asignó a la vibración de As-OH correspondiente a los grupos As-O-Fe. Estos resultados son similares a los encontrados para la adsorción de As(V) sobre óxido de Fe amorfo (Goldberg y Johnston, 2001; Sahu y col., 2017; Pawar y col., 2018).

El proceso de adsorción de adsorción se realizó con rangos pH 5 y 6, dependiendo del ion a evaluar. Como se mencionó anteriormente, la carga superficial del adsorbente bajo estas condiciones presenta una carga predominantemente negativa debido a una mayor densidad de grupos ácidos presentes en la superficie del material ayudando a la adsorción de los cationes como Cd y Pb. Este resultado puede estar relacionado con el pKa de los grupos de Fe (hidróxidos y oxihidróxidos) en conjunto con los grupos carboxílicos, los OH tienden a desprotonarse favoreciendo su forma aniónica. Esto contribuye en la unión con los metales por sustitución de iones hidrógeno o por donación de un par de electrones de estos grupos para formar complejos esfera interna y/o externa (Rangel, 2011). Sin embargo, el proceso de adsorción de As estuvo controlado principalmente por la química superficial de las partículas de hierro ( $\text{FeOH}$  y  $\text{FeOH}^{2+}$ ) en la forma de complejos de esfera externa e interna. Con base a los valores de pKa de estas especies de hierro, se puede deducir que a pH 6, con el arsénico se llevó a cabo por un intercambio de ligandos entre la especie  $\text{FeOH}$  y los oxianiones de arsénico, aunque la contribución de grupos OH

en los grupos carboxílicos, sulfatos, etc. en el material no debe ser descartada. Mientras que el otro mecanismo se desarrolló por la atracción electrostática de la especie  $\text{FeOH}^{2+}$ . También se asume que la mayoría de los grupos funcionales polares provenientes de la celulosa han sido asociados directamente a la adsorción de metaloides (Rangel, 2011).

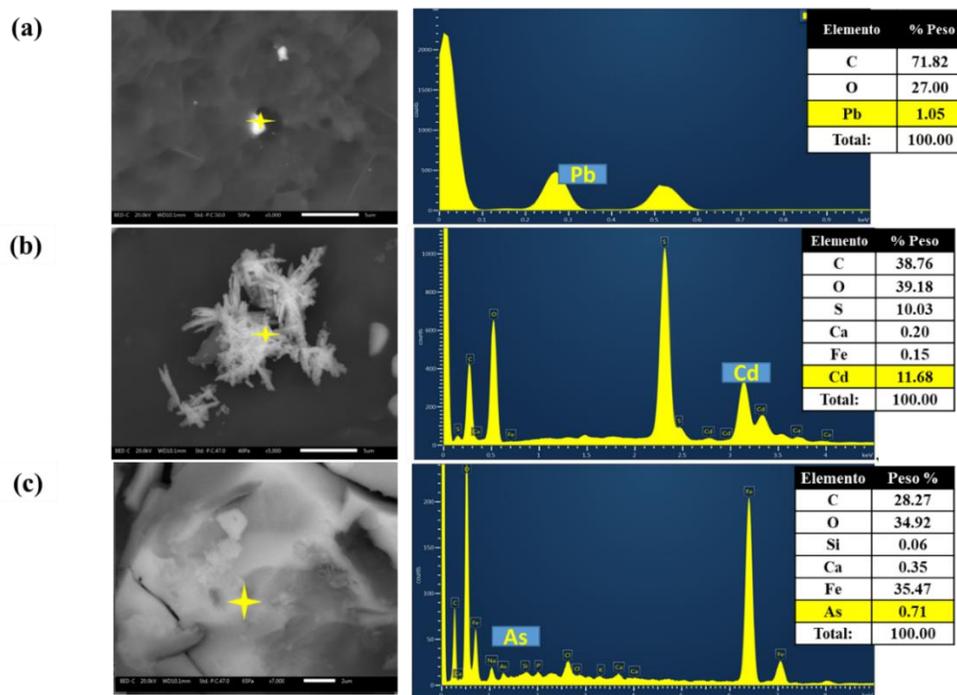
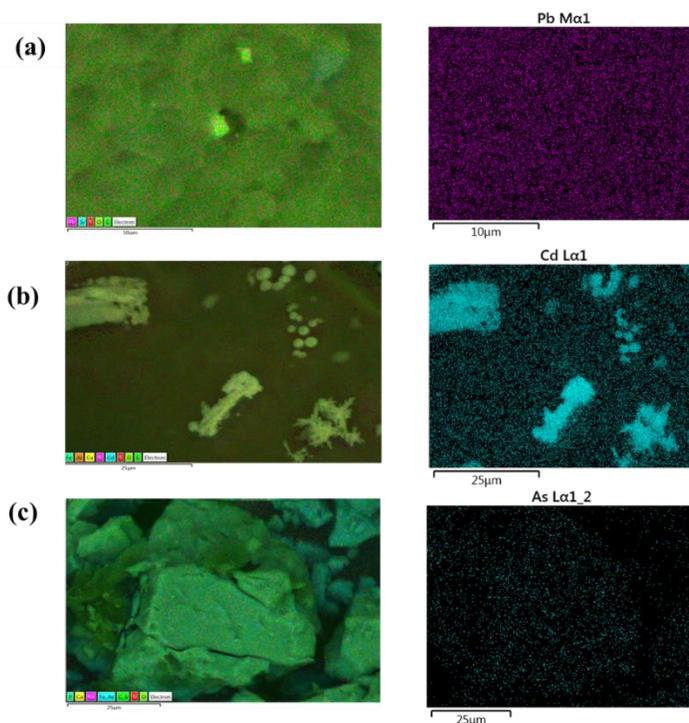


Figura 4.59 Análisis EDS después de proceso de adsorción: a) PbRM, b) CdRM, y c) AsRM.

Los resultados del análisis puntual de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) figura 4.59. Los principales elementos presentes en la superficie de los materiales son el carbono y el oxígeno en mayor proporción en peso, y bajas concentraciones de formas dispersas el As, Cd y Pb. Los compuestos de S, Na y Fe contribuyen varios sitios activos para la adsorción de los metales pesados y el metaloide en la superficie. El sodio procede de los licores de cocción del proceso de fabricación de pasta Kraft: NaOH, NaS y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El calcio y el potasio son los principales elementos presentes en la madera y en la pulpa kraft como se mencionó anteriormente. La composición de la muestra con partículas adheridas de Cd se observa en la figura 4.60 a, donde

se indican partículas sólidas de Cd y la figura 4.60 a nos muestra un agregado y en forma dispersa del Pb. En el caso del arsénico se localizaron partículas finas y dispersas, figura 4.60 c.



**Figura 4.60** Mapeo de elementos mayoritarios: a) PbRM, b) CdRM y c) AsRM.

La selectiva del As, Cd y Pb después del proceso de adsorción es evidente, donde se observa la formación de varias fases de los adsorbatos sobre la superficie NCRI-M-7. Sin embargo, es importante mencionar que algunas zonas tienen altas y bajas concentraciones de los elementos analizados debido a la diversidad de grupos funcionales presentes en las muestras, es decir, por su característica heterogénea. El análisis de las muestras AsRM, CdRM y PbRM indica una disminución de Fe (con valores <35% en peso) en comparación con NCRI-M-7, lo que confirma los mecanismos de adsorción (intercambio iónico, complejos internos y externos, interacción electrostática, etc.). Los complejos de Fe (hidróxidos y oxihidróxidos) en el adsorbente estarán protonados y/o desprotonados en la superficie polimérica, permitiendo la adsorción de los cationes y/o aniones presentes en los sistemas evaluados.

**CONCLUSIONES**

El nanoadsorbente (NCRI-M-7) sintetizado por celulosa (nanofibras) de la Moringa Oleífera Lam y NP's de Fe, permite concluir que la combinación y mejora de estos elementos proporcionaron propiedades fisicoquímicas de superficie (interacción iónica, área superficial, etc.); favoreciendo el proceso de adsorción para As (V), Cd (II) y Pb (II) en solución acuosa por sistemas simples discontinuos o de lote.

- La caracterización fisicoquímica de la madera y pulpa kraft de la Moringa oleífera Lam., se encuentra dentro de los rangos referidos a los árboles latifoliadas y a los porcentajes requeridos de celulosa, dentro de los intervalos establecidos en las normas TAPPI, para la extracción de nanofibra o microfibra de celulosa y la síntesis del nanocompuestos.
- El proceso de pulpeo Kraft se obtuvieron buenos rendimientos en el material <39% del material dentro de un tiempo de cocción óptimo de 20 minutos, las condiciones de operación y los reactivos (licores); dentro de las normas TAPPI. El grado de deslignificación al 28% es adecuado para el proceso de hidrólisis ácida.
- La hidrólisis ácida, tratamiento ultrasónico y el método mecánico *cryocrushing*; fueron adecuados para la obtención del material NCRI, obteniendo partículas de celulosa (nanofibras) con rangos de diámetros entre 60 a 170 nm.
- Los procesos de pulpeo Kraft y extracción de celulosa (tratamiento químico y mecánico) llevaron al material soporte a varios procesos de reacción química (carboximetilación, oxidación, hidrólisis y sulfonación) modificando y generando la superficie heterogénea del nanocompuesto. Los sitios de adsorción y coordinación dependerán de los grupos funcionales presentes hidróxidos, oxihidróxidos, fenólicos, carboxílicos, sulfatos, etc.
- La presencia de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el compuesto NCRI-M-7 mejoró la selectividad de los iones catiónicos (Cd y Pb) y los aniones (As) durante el proceso adsorción. Sus principales características otorgadas al material adsorbente son: su química superficial compleja (sitios de nucleación y coordinación), la presencia de

una fase cristalina estable dentro del material amorfo (celulosa) y alta área específica.

- La carga en el adsorbente NCRI-M-7 es negativo en todos los valores de pH investigados y se mantiene con una carga específica; por lo tanto, este material ayuda a eliminar algunas especies químicas de As, Cd y Pb presentes en la solución. Siendo la especiación de los iones en  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  en una solución acuosa a pH 5 y para  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  en pH 6; esto determinara la atracción a los grupos funcionales específicos por la cual se lleve la adsorción en el adsorbente.
- El modelo de pseudo-segundo orden describe bien la cinética de adsorción para los tres metales evaluados. Basándose en las velocidades de adsorción ( $K_2$ ), se concluye que la tasa de adsorción es mayor para Cd ( $K_2 = 0.4486$  1/ min) que para As ( $K_2 = 0.0017$  1/ min) y Pb ( $K_2 = 0.0170$  1/ min). Esto indica que la velocidad de reacción es alta para Cd por interacción en sitios específicos, mientras que la velocidad de reacción es lenta en As y Pb relacionados por los múltiples sitios activos heterogéneos.
- El material NCRI-M-7 es heterogéneo, ya que la mayoría de los resultados experimentales de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir-Freundlich, tiene una  $q_{\text{exp}}$  para As (V) > 12.50 mg/g, Cd (II) > 81.4 mg/g y Pb (II) > 67.40 mg/g; encontrándose entre los mejores nanocompuestos que se han estudiado.
- Los resultados termodinámicos indican que los procesos de adsorción para As (V), Cd (II) y Pb (II) tienen reacciones exotérmicas que son irreversibles y estables.
- Los mecanismos de adsorción de As (V), Cd (II) y Pb (II); están relacionados con las interacciones electrostáticas, los enlaces de hidrógeno, el intercambio de iones, complejos de esfera interna y externa. El alto contenido de minerales o sustancias inorgánicas no interfiere en el proceso de adsorción; por el contrario, ayudaron a unificar el material y a diversificar los mecanismos de adsorción.

### RECOMENDACIONES

- Evaluar la remoción de As (V), Cd (II) y Pb (II) en aguas residuales y naturales con el material NCRI-M-7.
- Realizar estudios de regeneración del nanocompuesto con hidróxido de potasio, para restaurar la capacidad de adsorción.
- Realizar estudios se sistemas múltiples (cationes y aniones) para evaluar la adsorción de As (V), Cd (II) y Pb (II).
- Evaluar el escalamiento de un proceso de adsorción a una columna de flujo continuo con el material NCRI-M-7.
- Realizar cromatografía líquida para determinar los compuestos mayoritarios presentes en los extraíbles o infusiones de hoja moringa.
- La utilización de los modelos matemáticos en los procesos de adsorción no se debe aplicar de manera indiscriminada.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Abdelghany, T. M., Al-rajhi, A. M. H., y Abboud, M. A. Al. (2017). Recent advances in green synthesis of silver nanoparticles and their applications about future directions. A Review. *BioNanoSci.* <https://doi.org/10.1007/s12668-017-0413-3>.
2. Abedini, R., Seyed, M. M., Reza, A. (2011). A novel cellulose acetate (CA) membrane using TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Preparation, characterization and permeation study *Desalination* 277, 40–45.
3. Acemioglu, B. (2004). Removal of Fe(II) Ions from Aqueous Solution by Calabrian Pine Bark Wastes. *Bioresour. Technol.*, 93, 99–102.
4. Adepoju-Bello, A., Jolayemi, O., Ehianeta, T., Ayoola, G. (2017). Preliminary phytochemical screening, antioxidant and antihyperglycaemic activity of *Moringa oleifera* leaf extracts. *Pak J Pharm Sci.* 30(6), 2217–22.
5. Agarwal, U. P. (2017). Raman Spectroscopy in the Analysis of Cellulose Nanomaterials. *ResearchGate*, 4,75-90 doi: 10.1021/bk-2017-1251.ch004
6. Agouborde, M. L. y Navia, D. R. (2008). Retención de zinc presente en aguas residuales mediante un adsorbente no convencional desarrollado a partir de residuos industriales. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*,1(4): ISSN 0718-378XPP.
7. Aguilar Ávila Dalia Samanta. (2010). Uso de Residuos de Naranja (*Citrus sinensis*) y Tamarindo (*Tamarindus indica*) como biosorbentes en la remoción de plomo, cadmio y zinc de aguas contaminadas. Tesis Licenciatura. Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 69 pp.
8. Ahmad, R. y Mirza, A. (2018). Facile one pot green synthesis of Chitosan-Iron oxide (CS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanocomposite: Removal of Pb(II) and Cd(II) from synthetic and industrial wastewater, *J. Clean Prod.* 186, 342–352. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.075>.
9. Ahmed, K.M., Bhattacharya, P., Hasan, M.A., Akhter, S.H., Alam, S.M., Bhuyian, M.H. (2004). Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview. *Appl Geochem.* 19, 181–200.

10. Aji P. M., Oksman K., Karim, Z., Liu P., Khan S.A., Naseri N. (2014). Process scale up and characterization of wood cellulose nanocrystalshydrolysed using bioethanol pilot plant. *Industrial Crops and Products*, 58, 212–219.
11. Akhtar, M.S., Panwar, J., Yun, Y.S. (2013) Biogenic Synthesis of Metallic Nanoparticles by Plant Extracts. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 1 (6), 591–602.
12. Alagumuthu, G., Veeraputhiran, V. y Venkataraman, R. (2010) Adsorption Isotherms on Fluoride Removal: Batch Techniques. *Scholars Research Library, Archives of Applied Science Research*, 2(4), 170-185.
13. Alemdar, A. y Sain, M. (2008) Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Comp. Sci. Technol.*, 68, 557-565.
14. Alqadami, A.A., Naushad, M., Alothman, Z.A., Alsuhybani, M., Algamdi M., (2019) Excellent adsorptive performance of a new nanocomposite for removal of toxic Pb(II) from aqueous environment: Adsorption mechanism and modeling analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 389, 121896. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121896>.
15. Alvarado Flores J. J. y Rutiaga Quiñones J. G. (2018). Study of kinetics in thermogravimetric processes of lignocellulosic materials, *Maderas. Ciencia y tecnología* 20(2), 221 – 238. DOI: 10.4067/S0718-221X2018005002601.
16. Andresen, M. y Stenius, P. (2007). Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose. *J. Disp. Sci. Technol.*, 28, 837-844.
17. Anwar, J., Shafique, U., Waheed-uz-Zaman, Salman, M., Dar A., Anwar S. (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology* 101, 1752–1755. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.021.
18. Araki, J., Wada, M., Kuga S. and Okano, T., (1999). Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *J. Wood Sci.*, 45, 258–261.
19. Asmaly, H.A., Abussaud, B., Ihsanullah, Saleh, T.A., Bukhari, A.A., Laoui, T., Shemsi, A.M., Gupta, V.K. y Atieh, M.A. (2015). Evaluation of micro- and nano-carbon-based adsorbents for the removal of phenol from aqueous solutions. *Toxicol. Environ. Chem.*, 97, 1164–1179. doi:10.1080/02772248.2015.1092543.
20. Asmaly, H.A., Abussaud, B., Ihsanullah, Saleh, T.A., Bukhari, A.A., Laoui, T., Shemsi, A.M., Gupta, V.K. y Atieh, M.A. (2015). Evaluation of Micro- and Nano-Carbon-Based Adsorbents for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions. *Toxicol. Environ. Chem.*, 97:9, 1164-1179. DOI: 10.1080/02772248.2015.1092543.

21. ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades). (2017). Fluoruros, Fluoruro de Hidrógeno y Flúor. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU. Revista Servicio de Salud Pública. Atlanta, Georgia, USA. (39, 41 y 49):76647782.
22. Avila Calderon, L. E. A., Rutiaga Quiñones, J. G. (2015). Wood chemical components of three species from a medium deciduous forest. *Wood research*, 60 (3), 463-470.
23. Balamurugan, M. (2014) Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles by Using Eucalyptus Globulus Plant Extract. *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, 12, 363–367
24. Bashir, A., Kwati, L., Shariful, I., Junichi, K, Manickavachagam, M., Takahiro, O., Yasushige, K.. (2013). Green synthesis of mesoporous hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles and their photocatalytic activity. *Adv. Powder Technol.*, 24 (1), 160–167.
25. Bernabé Santiago René. (2008). Composición química de la madera de cinco especies de pino del municipio de Morelia, Michoacán, México. Tesis Licenciatura. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 72 pp.
26. Bhawna Soni, El Barbary Hassan, Barakat Mahmoud. (2015). Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydrate Polymers*, 134: 581–589.
27. Bhupinder, S. (2011). Assessment of groundwater quality with respect to fluoride. *universal journal of environmental research and technology*, 1, 45-50.
28. Bolade, O.P., Akinsiku, A.A., Adeyemi, A.O., Williams, A.B., Benson, N.U. (2018). Dataset on phytochemical screening, FTIR and GC-MS characterisation of *Azadirachta indica* and *Cymbopogon citratus* as reducing and stabilising agents for nanoparticles synthesis. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.08.133>
29. Bolade, O.P.; Williams, A.B.; Benson, N.U. (2019). Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 13, 100279. doi:10.1016/j.enmm.2019.100279.
30. Bolio López, G.I., Valadez-González, A., Veleva, L. y Andreeva, A., (2011). Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: obtención y caracterización. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10(2), 291-299.
31. Bondeson, A. M. y Oksman, K. (2006). *Cellulose*, 13,171–180.

31. Cabrera, J., López, A., Vílchez, R. Alarcón, H., Rodríguez, J. (2014). Nanoestructuras mesoporosas de tio obtenidas por el método hidrotermal. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 80(4), 262-269.
33. Cai, Y., Shen, Y., Xie, A., Li, S. y Wanga, X. (2010). Green synthesis of soya beans prouts mediated super paramagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 2938-2943.
34. Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42, 131-143.
35. Cao, Chang-Yan, Qu J., Wei, F., Liu, H., and Song, Wei-Guo. (2012). Superb Adsorption Capacity and Mechanism of Flowerlike Magnesium Oxide nanostructures for Lead and Cadmium Ions. *American Chemical Society. Appl. Mater. Interfaces*, 4, 4283–4287. [dx.doi.org/10.1021/am300972z](https://doi.org/10.1021/am300972z).
36. Caprol, I., Rojas, O. J., Bordes, R. (2017). Behavior of nanocelluloses at interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*; Vol. 29: pp. 83–95.
37. Casey, J.P. (1991) *Pulpa y papel, química y tecnología química. Volumen 1. LIMUSA México*, 76-100.
38. Chen, T., Zhou, Z., Han, R., Meng, R., Wang, H. y Lu, W. (2015). Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 134, 286–293. [doi:10.1016/j.chemosphere.2015.04.052](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.052).
39. Chen Z., Zhang J., Huang L., Yuan Z., Li Z., y Liu M. (2019). Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature. *Journal of Integrative Agriculture*, 18(1), 201–210. [doi:10.1016/s2095-3119\(18\)61987-2](https://doi.org/10.1016/s2095-3119(18)61987-2).
40. Chen, K., He, J., Li, Y., Cai, X., Zhang, K., Liu, T., Hu, Y., Lin, D., Kong, L. y Liu, J. (2017) Removal of Cadmium and Lead Ions from Water by Sulfonated Magnetic Nanoparticle Adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.*, 494, 307–316.
41. Cintil, C. J., Lovely, M. y Sabu, T. (2014) Review of recent research in nanocellulose preparation from different lignocellulosic fibers, *Rev.Adv.Mater. Sci.* vol. 37, pp. 20-28.
42. Cornell, R. M. and Schwertmann, U., (2003) *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*, 2nd, completely and extended ed ed. Weinheim: Wiley-VCH.
43. Cortés Martínez, R. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctorado en Ingeniería en Ciencias del Agua.

- Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México Centro Interamericano de Recursos del Agua. Toluca, Estado de México, México. 182 pp.
44. Crittenden, J., Trussel, R.R., H y D. W., Howe, K. J. and Tchobanoglous, G. (2005) Water treatment principles and design. Hoboken, N.J. J. Wiley.
45. O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F.. (2008) Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresour. Technol.*, 99, 6709-6724.
46. Da Silva Lima, R. J. (2013) Efecto de agentes quelantes en proceso de crecimiento de nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tesis para obtener Grado de Doctor en Física. Universidad Federal de Sergipe. San Cristóbal SE. Brasil, 136 pp.
47. Deng, L., Young, R.J., Kinloch, I.A., Zhu, Y., Eichhorn, S.J.. (2013). Carbon nanofibres produced from electrospun cellulose Nanofibres. *Journal Carbon*, 58, 66 –75.
48. Devatha, C.P., Jagadeesh, K. y Patil, M. (2018) Effect of Green synthesized iron nanoparticles by Azadirachta Indica in different proportions on antibacterial activity. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 9, 85–94, <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.11.007>.
49. Dong, F., Xu, X., Shaghaleh, H. y col. (2019). Factors influencing the morphology and adsorption performance of cellulose nanocrystal/iron oxide nanorod composites for the removal of arsenic during water treatment, *International Journal of Biological Macromolecules*, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.182>.
50. Durán, N., Lemes, A.P., Seabra, A.B. (2012). Review of cellulose nanocrystals patents: preparation, composites and general applications. *Recent Pat Nanotechnol* 6(1):16-28. doi: 10.2174/187221012798109255. PMID: 21875405.
51. Dwivedi Amarendra Dhar, Naresh D. Sanandiya, Jitendra Pal Singh, Syed M. Husnain, Keun Hwa Chae, Dong Soo Hwang y Yoon-Seok Chang. (2017). Tuning and Characterizing Nanocellulose Interface for Enhanced Removal of Dual-Sorbate (As V and Cr VI) from Water Matrices. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5 (1), 518–528. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01874.
52. Dzombak, D. A. y Morel, F. M. (1987). Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems, *J. Hydraul. Eng.*, 113(4), 430–475.
53. Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J. L., Heux L., Dubreuil F. y Rochas C. (2008). *Biomacromolecules*, 9, 57–65.

54. Elimelech, M.; Chen, W.H.; Waypa, J.J. (1994) Measuring the Zeta (Electrokinetic) Potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer. *Desalination*, 95, 269–286.
55. Espitia Sibaja H. M.. (2010). Aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Escuela de Química, Sede Medellín.
56. Eugenia Rodríguez Liz María.. (2005). Determinación de los componentes químicos de la madera de pino blanco (*Pinus pseudostrobus Lindl*) proveniente de la finca las Victorias, Patzún, Chimaltenango. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala. 90 pp.
57. Falowo, A. B., Mukumbo, F. E., Idamokoro, E. M., Lorenzo, J. M., Afolayan, A. J., Voster M. (2018). Multi-functional application of *Moringa oleifera Lam.* in nutrition and animal food products: A review. *Food Research International*, 106, 317–334.
58. Faria, M. C. S., Rosemberg, R. S., Bomfeti, C. A., Monteiro, D. S., Barbosa, F., Oliveira, L. C. A., Rodrigues, J. L. (2014). Arsenic removal from contaminated water by ultrafine  $\delta$ -FeOOH adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 237, 47–54. doi:10.1016/j.cej.2013.10.006
59. Fawcett, D., Verduin, J.J., Shah, M., Sharma, S.B., Eddy, G. and Poinern, J. (2017). A Review of Current Research into the Biogenic Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles via Marine Algae and Seagrasses. *Journal of Nanoscience*, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2017/8013850>
60. Fazlzadeh, M., Ansarizadeh, M., and Leili, M. (2018). Data of furfural adsorption on nano zero valent iron (NZVI) synthesized from Nettle extract. *Data in Brief*, 16, 341–345. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.11.035>
61. Fengel, D. y Wegener. G. (1984). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*; Walter de Gruyter: Berlin, Alemania; 613 pp. ISBN 978-3-11-083965-4.
62. Figueruelo, J. E. y Dávila Martín, M. (2004). *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Editorial Reverté. Barcelona, España. 591 pp.
63. Foidl N., Mayorga L y Vásquez W. (2011). Utilización del marango (*Moringa oleifera*) como forraje fresco para ganado. Proyecto Biomasa. Managua Nicaragua. Conferencia electrónica de la FAO sobre "Agroforestería para la producción animal en Latinoamérica"

64. Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.*, 156, 2–10.
65. Fu, J., Zhang, A., Wang, T., Qu, G., Shao, J., Yuan, B., Wang, G., Jiang, Y.. (2013). Influence of e-waste dismantling and its regulations: temporal trend, spatial distribution of heavy metals in rice grains, and its potential health risk. *Environ. Sci. Technol.* 47, (2013) 7437-7445.
66. FUSDA. (2008). El agua en México. Medio ambiente y desarrollo: hacia un manejo sustentable del agua. Vol. 11 (5): 43-55. <http://www.fusda.org/revista11pdf/Revista11%20-5ELAGUA ENMEXICO%20.pdf>. Consultado Diciembre 2016.
67. Gao, S., Shi, Y., Zhang, S., Jiang, K., Yang, S., Li, Z., Takayama-Muromachi. (2008) E. Biopolymer assisted green synthesis of iron oxide nanoparticles and their magnetic properties. *J. Phys. Chem. C*, 112, 10398–10401.
68. Ge, F., Li, M., Ye, H., Zhao, Bao-Xiang. (2012). Effective removal of heavy metal ions  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 211– 212; 366– 372.
69. Geankoplis C.J. (2004). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Tercera Edición. Prentice-Hall, Inc. México, 992 pp.
70. Gérente, C., Andrès, Y., McKay, G., & Le Cloirec, P. (2010). Removal of arsenic(V) onto chitosan: From sorption mechanism explanation to dynamic water treatment process. *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 593–598. doi:10.1016/j.cej.2010.02.005
71. Ghani, W.A.A.K., Mohd, A., Da Silva, G., Bachmann, R.T., Taufiq-Yape, Y.H., Rashid, U., Al-Muhtaseb, A.H. (2013). Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Ind. Crops Prod.* 44, 18–24.
72. Ghosh Aniruddha, Mukherjee Kakali y ..... (2012). Sources and toxicity of fluoride in the environment. *Res. Chem. Intermed.* DOI 10.1007/s11164-012-0841-1
73. Gil, M.F. (1995) *Elementos de fisiología vegetal*. Madrid, España: Ediciones Mundi-Prensa.
74. Gilbertson, L. M., Zimmerman, J.B., Plata, D.L., Hutchison, J.E. y Anastas, P.T. (2015). Designing nanomaterials to maximize performance and minimize undesirable implications guided by the Principles of Green Chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 44(16), 5758–5777. <https://doi.org/10.1039/C4CS00445K>

75. Giles, C.H., D'Silva, A.P. y Easton, I.A. (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *J. Colloid Interface Sci.*, 47, 766–778. doi:10.1016/0021-9797(74)90253-7.
76. Giles, C.H., Smith, D. y Huitson, A. (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, 47, 755–765. doi:10.1016/0021-9797(74)90252-5.
77. Goldberg, S. y Johnston, C. T. (2001). Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234(1), 204–216. doi:10.1006/jcis.2000.7295
78. González del Campo Rodríguez-Barbero María Del Mar. (2017). Desarrollo de materiales biohíbridos funcionales mediante ensamblado de nanofibras de celulosa y sepiolita. Tesis Doctoral. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC Dpto. de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales, pp. 196.
79. González Pimentel M. R. (2005). Determinación de la composición química de la madera del pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*) procedente de plantación en Cucanjá, Tukurú, Alta Verapaz. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala. 111 pp.
80. Grágeda Z. M. y Montesinos S. (2011). Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido y análisis de fractura de una aleación de Cu-Al. Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería de los Materiales, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile.
81. Grover, P., Rekhadevi, P. V., Danadevi, K., Vuyyuri, S. B., Mahboob, M. y Rahman M. F. (2010). Genotoxicity evaluation in workers occupationally exposed to lead. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 213(2), 99-106. DOI: 10.1016/j.ijheh.2010.01.005.
82. Gupta, V.K. y Nayak, A. (2012). Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 180, 81–90. doi:10.1016/j.cej.2011.11.006.
83. Gutiérrez Martínez J.J. (2016). Efecto del Mn en el hábito cristalino de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en carbón activado: adsorción de As(V). Tesis Maestría en Ciencia Ambientales. Posgrado en Ciencias Ambientales. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. San Luis Potosí, México. 101 pp.
84. Habibi, Y., Hoeger I., Kelley, S. S. y Rojas, O. J. (2010) *Langmuir*, Vol. 26, 990–1001.

85. Hamza A. Asmaly, Basim Abussaud, Ihsanullah, Tawfik A. Saleh, Alaadin A. Bukhari, Tahar Laoui, Ahsan M. Shemsi, Vinod K. Gupta & Muataz Ali Atieh. (2015). Evaluation of micro and nano carbon-based adsorbents for the removal of Phenol from aqueous solutions. *Toxicological and Environmental Chemistry*, DOI: 10.1080/02772248.2015.1092543.
86. Hao, L., Zheng, T., Jiang, J., Hu, Q., Li, X., Wang, P., (2015). Removal of As (III) from water using modified jute fibers as a hybrid adsorbent, *RSC Adv.* 5, 10723–10732.
87. Harshiny, M., Matheswaran, M., Arthanareeswaran, G., Kumaran, S., Rajasree, S. (2015) Enhancement of antibacterial properties of silver nanoparticles-ceftriaxone conjugate through *Mukia maderaspatana* leaf extract mediated synthesis. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 121, 135–141.
88. Herrera Fernández A. C. (2013). Determinación de la densidad en madera, poder calorífico y composición química en corteza y madera de seis especies. Tesis Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 162 pp.
89. Hidalgo Vázquez A. R. (2010). Biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio). Tesis Licenciatura. Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 80 pp.
90. Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 681-689.
91. Ho, Y.S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: comparison of linear and non-linear methods. *Water Research.* 40, 119-125.
92. Hokkanen, S., Repo, E., Suopajarvi, T., Liimatainen, H., Niinimaa, J., Sillanpää, M. (2014) Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by amino modified nanostructured microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 21, 1471–1487, doi:10.1007/s10570-014-0240-4.
93. Hon, D.; Shiraichi, N. (2001). *Wood and Cellulosic Chemistry*, Segunda Edición.; Merce Dekker: New York, USA, pp. 914.
94. Hubbe, M. A., Azizian, S. and Douven, S. (2019). Implications of apparent pseudo-second-order. *Adsorption Kinetics onto Cellulosic Materials: A Review. BioResources*, 14(3), 7582-7626.
95. Hussain, I., Singh, N. B., Singh, A., Singh, H., Singh, S. C. (2016). Green synthesis of nanoparticles and its potential application, *Biotechnol Lett*, vol. 38, pp. 545–560,

96. IARC (Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans). (2012). Arsenic, Metals, Fibres, and Dust. Vol. 100 C. In: International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 46–53 ISBN 978 92 832 1320 8.
97. Ida Idayu Muhamad, Mohd Harfiz Salehudin y Eraricar Salleh. (2015). Cellulose Nanofiber for Eco-friendly Polymer Nanocomposites. *Eco-friendly Polymer Nanocomposites, Advanced Structured Materials* 75, DOI 10.1007/978-81-322-2470-9\_11.
98. Indika Herath, Meththika Vithanage, Jochen Bundschuh, Jyoti Prakash Maity y Prosun Bhattacharya. (2016) Natural Arsenic in Global Groundwaters: Distribution and Geochemical Triggers for Mobilization. *Water pollution. Curr. Pollution Rep.*, 2, 68–89. DOI 10.1007/s40726-016-0028-2.
99. Iruretagoyena Marcelo Alberto. (2012). *Salud Dental, para todos. El fluoruro en el agua: Una apreciación global.* Buenos Aires, Argentina. [http://www.sdpt.net/SAP/fluoruro\\_en\\_el\\_agua.htm](http://www.sdpt.net/SAP/fluoruro_en_el_agua.htm). Consulta Junio 2016.
100. IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition. (1997). Specific surface area (in surface chemistry). <http://goldbook.c60.kiev.ua/S05806.pdf> . Consulta Junio 2016.
101. Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B. y Beeregowda, K. N., (2007) Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdiscip. Toxicol.*, 7, (2014) 60–72, DOI: 10.2478/intox-2014-0009.
102. Jang, M., Shin, E.W., Park, J.K., Choi, A.S.I., (2003). Mechanisms of arsenate adsorption by highly-ordered nano-structured silicate media impregnated with metal oxides. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5062-5070.
103. Jiang Yingnan, Hua Ming, Wu Bian, Ma Hongrui, Pan Bingcai, Zhang Quanxing. (2014). Enhanced removal of arsenic from a highly laden industrial effluent using a combined. *Environ Sci Pollut Res*, vol. 21, pp. 6729–6735. DOI 10.1007/s11356-014-2590-8
104. Jolivet, J. P., Henry, M., Livag, J., (2000). *Metal oxide chemistry and synthesis.* N.Y. John Wiley and Sons.
105. Juacida, P. R., Rodriguez, S. S., Torres, U. M. (2002). Composición química, obtención de pulpa kraft y su evaluación papelera en castaño, ciprés y encino. *Nota técnica. Bosque*, 23(1): 125-130.
106. Kalia, S., Avérous, L., Njuguna, J., Dufresne, A. y Cherian, B. M., (2011). Natural Fibers, Bio-and Nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*. doi:10.1155/2011/735932, 2011.

107. Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B.M., Kaith, B.S., Avérous, L., Njuguna y J., Nassiopoulos, E. (2011). Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. Available online: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2011/837875/>
108. Kataria, N. y Garg, V.K. (2018). Green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded sawdust carbon for cadmium (II) removal from water: Regeneration and mechanism. *Chemosphere*, 208, 818–828. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.022.
109. Keshvardoostchokami, M., Babaei, L., Zamani, A.A., Parizanganeh, A.H. y Piri, F. (2017). Synthesized chitosan/iron oxide nanocomposite and shrimp shell in removal of nickel, cadmium and lead from aqueous solution. *Global J. Environ. Sci. Manag.*, 3, 267–278.
110. Khalil, H.P.S., Davoudpoura, A., Nazrul, Y., Islama, M., Mustaphaa, A., Sudeshd, K., Dunganiana, R. y Jawaidb, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649–665.
111. Khan, M. N. y Ravikumar, A. (2013) Role of Alkalinity for the Release of Fluoride in the Groundwater of Tiruchengode Taluk, Namakkal District, Tamilnadu, India. *Chemical Science Transactions*. DOI:10.7598/cst2013.037
113. Kharissova, O. V., Dias, H.V. R., Kharisov, B. I., Olvera, B. y Jiménez, V. M. (2013). The greener synthesis of nanoparticles, *Trends in Biotechnology*, 31(4), 240-248.
114. Klemm, D., Heublein B., Fink H. P. and Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 30;44(22), 3358-93. doi: 10.1002/anie.200460587. PMID: 15861454.
115. Kollmann, F. 1959: Tecnología de maderas y sus aplicaciones. 359–484 pp. Madrid, Editorial IFIESM.
116. Kumar, S. N. y Bhattacharyya, K. G.. (2015) Adsorption of Arsenite and Fluoride on Untreated and Treated Bamboo Dust. *Management of Natural Resources in a Changing Environment*, DOI 10.1007/978-3-319-12559-6\_12.
117. Kumar, U.S., Snkar M. S. y Kishore P. R. (2017). Synthesis and characterization of an eco-friendly composite of jute fiber and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and its application as an adsorbent for removal of As (V) from water. *Journal of Molecular Liquids*, 237: 313-321.
118. Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., y Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agrowaste. *J. Mater. Phys. Chem.*, 2(1), 1-8.

- 
119. Kumari, M., Pittman, C. U., and Mohan, D. (2015). Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 120–132. doi:10.1016/j.jcis.2014.09.012
120. Lagergren, S. Zur (1898) Theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
121. Lata Sneh y Samadder S.R. (2016). Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management*, 166, 387-406.
122. Latha N, Gowri M. (2014). Bio-Synthesis and characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles using *Caricaya* papaya leaves extract. *International J Sci Res* 3:1551– 1556
123. Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.*, 90, 735–764, doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
124. Lee, H.J., Lee, G., Jang, N.R., Yun, J.M., Song, J.Y., Kim, B.S. (2011). Biological synthesis of copper nanoparticles using plant extract. *Nanotechnology* 1:371–374
125. Levis, R. and Deasy, P. B. (2001) *Int. J. Pharm.*, 213, 13–24.
126. Li, J., Hu, J., Xiao, L., Wang, Y. and Wang, X. (2018) Interaction mechanisms between  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and *Citrus maxima* seedlings. *Science of the Total Environment*, 625, 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.276>
127. Li, Q., y Rennekar, S. (2011). Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticle. *Biomacromolecules*, 12, 650–659.
128. Lito Patricia, F., Aniceto José, P. S. y Silva, C. M. (2012). Removal of anionic pollutants from waters and wastewaters and materials perspective for their selective sorption. *Water Air Soil Pollution*, DOI 10.1007/s11270-012-1346-7.
129. Liu, L., y Fan, S. (2018). Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(9), 8688–8700. doi:10.1007/s11356-017-1189-2.
130. 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 Licenciatura. Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 64 pp.

131. Lu, J.; Wang, T.; Drzal, L.T. (2008). Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, 39, 738-746.
132. Macdonald, R. G. y Franklin, J. N. (1969). The pulping of wood. *Pulp and paper manufacture*, 1, 34-35.
133. Mager, E. M., Brix, K. V., Gerdes, K. R. M., Ryan, A. C. y Grosell, M., (2011). Effects of water chemistry on the chronic toxicity of lead to the cladoceran, *Ceriodaphnia dubia*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 74(3):238-243. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2010.11.005.
134. Mahdavi, M., Namvar, F., Ahmad, M.B., Mohamad, R., (2013). Green Biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using seaweed *Sargassum muticum* aqueous extract.” *Molecules*, vol. 18: pp.5954–5964.,
135. Mahdavinia A. y Mosallanezhad G. R., (2016). Facile and green rout to prepare magnetic and chitosan-crosslinked-carrageenan bionanocomposites for removal of methylene blue, *Journal of Water Process Engineering*, 10, 143–155,
136. Majidi Sima, Fatemeh Zeinali Sehrig, Samad Mussa Farkhani , Mehdi Soleymani Goloujeh y Abolfazl Akbarzadeh. (2014). Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 1–13. DOI: 10.3109/21691401.2014.982802.
137. Makarov, V.V, Makarova, S.S., Love, A.J., Sinitsyna, O.V. y Dudnik, A.O.. (2014). Biosynthesis of Stable Iron Oxide Nanoparticles in Aqueous Extracts of *Hordeum vulgare* and *Rumex acetosa* Plants. *Langmuir*, 30 (20), 5982–5988.
138. Malana, M.A., Qureshi, R.B., Ashiq, M.N., (2011). Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 172, 721-727.
139. Manahan, Stanley E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. Reimpresión. Editorial Reverté. España. 725 pp.
140. Marín Rangel V. M. (2011). Biosorción de arsénico (V) en biomasa de *Trichoderma atroviride* Cultivada sobre residuos de limón criollo (*Citrus aurantifolia* var. *swingle*). Tesis Maestría Ciencias Biológicas. Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 86 pp.
141. Martínez Pérez, R., Pedraza Bucio, F. E., Orihuela Equihua, R., López Albarrán, P., Rutiaga Quiñones, J. G. (2015) Calorific value and inorganic material of ten mexican wood species, *Wood Research*, 60(2): 281-292.

- 
142. Martinson, C.A. y Reddy, K.J. (2009). Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) by cupric oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 336, 406-411.
143. Metcalf y Eddy. (2004). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Cuarta Edición. Mac Graw Hill. Singapur. 1820 pp.
144. Mohan, D., Pittman, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez, S. V., Gong H. (2007). Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production., *J. Colloid Interface Sci.*, 310, 57–73.
145. Mondal, P.; Purkait, M.K. (2018). Green synthesized iron nanoparticles supported on pH responsive polymeric membrane for nitrobenzene reduction and fluoride rejection study: Optimization approach. *J. Clean. Prod.* 170, 1111–1123, doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.222.
146. Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. y Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3941–3994.
147. Mörseburg, K.; Chinga-Carrasco, G. (2009). Assessing the combined benefits of clay and nanofibrillated cellulose in layered TMP-based sheets. *Cellulose*, 16, 795-806.
148. Muthukumar, H. y Matheswaran, M., (2015). *Amaranthus spinosus* Leaf Extract Mediated FeO Nanoparticles: Physicochemical Traits, Photocatalytic and Antioxidant Activity”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 3149–3156.
149. Muthukumar, H., Chandrasekaran, N. I., Matheswaran, M., (2015). Biogenic synthesis of iron nanoparticles using *Amaranthus dubius* leaf extract as a reducing agent, *Powder Technology*, vol. 286, pp. 744–749.
150. Nagappan, S., Ha, H.M., Park, S.S., Jo, N.J., Ha, C.S. (2017) One-pot synthesis of multi-functional magnetite–polysilsesquioxane hybrid nanoparticles for the selective Fe<sup>3+</sup> and some heavy metal ions adsorption. *RSC Adv.*, 7, 19106–19116, doi:10.1039/C7RA00159B.
151. Naheed, S., Paridah, M. T., y Mohammad, J. (2014). A Review on Potentiality of Nano Filler/Natural Fiber Filled Polymer Hybrid Composites. *Polymers*, 6,2247-2273. Doi: 10.3390/polym6082247.
152. Ngah, W. W., y Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, 99(10), 3935-3948.

153. Ngangyo-Heya, M., Foroughbahchk-Pournavab R., Carrillo-Parra, A., Rutiaga-Quiñones J.G., Zelinski V, y Pintor-Ibarra L.F. (2016) Calorific Value and Chemical Composition of Five Semi-Arid Mexican Tree Species. *Forests*, 7(58). doi:10.3390/f7030058.
154. Nielsen, F., Hill, B. y Jongh, J. (2011). Castor (*Ricinus communis*): potential of castor for bio-fuel production. FACT Foundation. Second Edition. 15 p.
155. Njagi H. H., Stafford L., Genuino H., Galindo H.M., Collins J.B. y col., (2011). “Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts Eric C. Langmuir “, 27,264–271.
156. NMX-AA-036-SCFI-2001. Análisis de Agua- Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- Método de prueba (Cancela la NMX-AA-036-1980). Secretaria de economía. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta febrero 2018.
157. NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua-medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- método de prueba (cancela a la NMX-AA-051-SCFI-2001). Consulta enero 2019.
158. NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales para quedar como proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta diciembre 2019.
159. NOM-002-SEMARNAT-1996. Los limites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta diciembre 2019.
160. NOM-127-SSA1-1994 y PROY-NOM-127-SSA1-2017. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someterse el agua para su potabilización. Secretaria de Salud. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta diciembre 2017.
161. NOM-201-SSA1-2015. Productos y servicios. Agua y hielo para consume humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta diciembre 2019.
162. Novosadova, E., Belous, A., Pashkova, E., Antishko, A., Ukr. Khim. Zh. (1986) Óxido de Hierro (PDF 00-040-1139) hexagonal. Russ. Ed. 52, 704

163. O'Connell, D.W.; Birkinshaw, C.; O'Dwyer, T.F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresour. Technol.*, 99, 6709–6724, doi:10.1016/j.biortech.2008.01.036.
164. Olson, Mark E. y Alvarado Cárdenas, L.O. (2016). ¿Dónde cultivar el árbol milagro, *Moringa Oleifera*, en México?, Un análisis de su distribución potencial. *Revista Mexicana de Biodiversidad*, 87: 1089-1102.
165. Olson, Mark E. y Fahey, Jed W. (2011). *Moringa oleifera*: un árbol multiusos para las zonas tropicales secas. *Revista Mexicana de Biodiversidad* 82: 1071-1082.
166. Orisakwe, O. E., (2014). The role of lead and cadmium in psychiatry. *N. Am. J. Med. Sci.*, 6, 370–376, DOI: 10.4103/1947- 2714.139283.
167. Ortega Guerrero M. A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26 (1): 143-161.
168. Paakko M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykanen A., Ahola S., Osterberg M., Ruokolainen J., Laine J., Larsson P. T., Ikkala O. y Lindstrom T. (2007). Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules*, 8 (6), 1934–1941. <https://doi.org/10.1021/bm061215p>.
169. Palme A., Theliander H. y Brelid H. (2016) Acid hydrolysis of cellulosic fibers: Comparasion of bleached Kraft Pulp, dissolving pulps and cotton textile cellulose. *Carbohydrate Polymers* 136: 1281-1287.
170. Papageorgiou, S.K., Kouvelos, E.P. y Katsaros, F.K. (2008). Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Cd}^{+2}$  from dilute aqueous metal solutions. *Desalination*, 224, 293–306, doi:10.1016/j.desal.2007.06.011.
171. Pawar, R.R., Lalmunsiama, Kim, M., Kim, J.G., Hong, S.M., Sawant, S.Y., Lee, S.M. (2018). Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads. *Appl. Clay Sci.*, 162, 339–350, doi:10.1016/j.clay.2018.06.014.
172. Pérez, A., Sánchez, T., Armengol, N. y Reyes, F. (2010). Características y potencialidades de *Moringa oleifera Lamark*. Una alternativa para la alimentación animal. *Pastos y Forrajes*, 33(4), 1-16.

- 
173. Pérez, C. (2012). Trabajo de Fin de Carrera: *Moringa oleifera Lam.*, especie forestal de usos múltiples. Revisión bibliográfica. E.U.I.T. Forestal (U.P.M.) Madrid.
174. Pintor Ibarra, L. F. (2016). Obtención de Pulpa Celulósica Kraft A partir de *Eichhornia crassipes Kunth*. Tesis obtención de grado Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera. UMSNH Facultad Ingeniería en Tecnología de la Madera.
175. Prasher, S.O., Beaugeard, M., Hawari, J., Bera, P., Patel, R.M., Kim, S.H., (2004). Biosorption of heavy metals by red algae (*Palmaria palmata*). Environ. Technol. 25 (10), 1097–1106. doi:10.1080/0959333250861837.
176. Qin, X., Jierong, Z., Aimin, Huang, Jialin, G., Qinglong, Z., Zuqiang, H., Huayu, H., Yanjuan, Z., Mei, Y., Juan, W., Yuben, Q. y Zhenfei, F. (2016). A green technology for the synthesis of cellulose succinate for efficient adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions. RSC Adv., 6, 26817. doi:10.1039/C5RA27280G.
173. Radovic, L. R., (2001). Chemistry and the physics of carbon: a series of advances. New York: M. Dekker.
174. Rahmani, A., Mousavi, H.Z., Fazli, M. (2010). Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. Desalination 253, 94-100.
175. Rajput, S., Singh, L. P., Pittman, C. U., y Mohan, D. (2017). Lead (Pb<sup>2+</sup>) and copper (Cu<sup>2+</sup>) remediation from water using superparamagnetic maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP). Journal of Colloid and Interface Science, 492, 176–190. doi:10.1016/j.jcis.2016.11.095
176. Ramalho, R.S. (1996). Tratamiento de Aguas Residuales. Reimpresión 2003. Editorial Reverté. España 705 pp.
177. Rambo Magale K. D., and Ferreira Márcia M. C. (2015). Determination of Cellulose Crystallinity of Banana Residues Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 26, No. 7, 1491-1499. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150118>.
178. Ramos, S. V., Huirache, R. A.; Rutiaga, J.G.Q. y Cortés, R.M. (2020). Effective lead removal from aqueous solutions using cellulose nanofibers obtained from water hyacinth. Water Supply, 20 (7): 2715–2736. <https://doi.org/10.2166/ws.2020.173>.
179. Rashid, M., Gafur, M.A., Sharafat, M.K., Minami, H., Jalil Miah, M.A., Ahmad, H. (2017). Biocompatible microcrystalline cellulose particles from cotton wooland magnetization via a simple in situ co-precipitation method. Carbohydrate Polymers; Vol. 170: 72–79.

- 
180. Rauwel, P., Küünal, S., Ferdov, S. y Rauwel, E. (2015). A Review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM, *Advances in Materials Science and Engineering*, 1, Article ID 682749, 9. <https://doi.org/10.1155/2015/682749>.
181. Rico Ponce, H. R., Tapia Vargas, L.M., y .... (2011). Guía para cultivar higuerilla (*Ricinus communis* L. ) en Michoacán. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias Centro de Investigación Regional del Pacífico Centro Campo Experimental Valle de Apatzingán. Folleto Técnico No 1, 43 pp.
182. Rico Somohano, Ángel Dionisio. (2013). Efecto de la intensidad de podas sobre la producción de biomasa en hojas de *Moringa oleífera*. Tesis Especialidad de Ingeniería de invernaderos. Universidad Autónoma de Querétaro. Facultad de Ingeniería.
183. Rodríguez Olalde Nancy Eloísa. (2006). Obtención de pulpa por proceso kraft y a la sosa y su blanqueo, a partir de madera de *Eucalyptus citriodora* Hook. Tesis Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 162 pp.
184. Rodríguez, T.W. y Dufresne A. (2006) *Cellulose*, 13, 261–270.
185. Romero Velázquez, L. (2017). Desarrollo de membranas constituidas por materiales con contenido de óxidos e hidróxidos de hierro para la disminución de arsénico en agua. Tesis Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental. Facultad de Química. Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, México. 67pp.
186. Rondeau-Mouro, B., Bouchet, B., Pontoire, B., Robert, P., Mazoyer J. y Buleon A. (2003) *Carbohydr. Polym.*, 53, 241–252.
187. Rossman, T. (2003). Mechanism of arsenic carcinogenesis: an integrated approach. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533 (1–2), 37–65.
188. Safari, S., Sheikhi, A. y Van de Ven T.G.M. (2014). Electroacoustic characterization of conventional and electrosterically stabilized nanocrystalline celluloses. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 151–157.
189. Saha, S., Sarkar, P. (2012). Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *J. Hazard. Mater.*, 227-228, 68-78.
190. Sahu, U.K., Mahapatra, S.S. y Patel, R.K. (2017). Synthesis and characterization of an eco-friendly composite of jute fiber and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and its application as an adsorbent for removal of As (V) from water. *Journal of Molecular Liquids* 237, 313–321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.092>.

191. Saito, S.K., Nishiyama Y. and Isogai A. (2007). *Biomacromolecules*, Vol. 8, 2485–2491.
192. Sajithkumar, K. J., Visakh, P. M. y Ramasamy, E. V. (2016). *Moringa oleifera* (Drum Stick Vegetable Fibre) Based Nanocomposites with Natural Rubber: Preparation and Characterizations. *Waste Biomass Valor.* DOI 10.1007/s12649-016-9499-z.
193. Sala Luis Federico, Silvia Isabel García, Juan Carlos González, María Inés Frascaroli, Sebastián Bellú, Florencia Mangiameli, Patricia Blanes, María Herminia Mogetta, Verónica Andreu, Ana María Atria, Juan Manuel Salas Peregrin. (2010). Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho”. *Química y Medio Ambiente*, 17 (49), pp. 114.
194. Salehian, P., Karimi, K., Zilouei, H., Jeihanipour, A., (2013). Improvement of biogasproduction from pine wood by alkali pretreatment. *Fuel* 106, 484–489.
195. Sankar, R., Rizwana, K., Shivashangari, K.S. y Ravikumar, V. (2014). Ultra-rapid photocatalytic activity of *Azadirachta indica* engineered colloidal titanium dioxide nanoparticles. *Appl Nanosci* 5:731–736.
196. Saratale, R.G., Saratale, G.D., Shin, H.S., Jacob, J.M., Pugazhendhi, A., Bhaisare, M., y Kumar, G. (2017). New insights on the green synthesis of metallic nanoparticles using plant and waste biomaterials: current knowledge, their agricultural and environmental applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 1–20. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9912-6>.
197. Saravanan Nagappan, Hyung Min Ha, Sung Soo Park, Nam-Ju Jo y Chang-Sik Ha. (2017). One-pot synthesis of multi-functional magnetite– polysilsesquioxane hybrid nanoparticles for the selective Fe<sup>3+</sup> and some heavy metal ions adsorption. *RSC Adv.*, 7. DOI: 10.1039/c7ra00159b.
198. Sharma, R., Sarswat, A., Pittman, C.U. y Mohan, D. (2017). Cadmium and lead remediation using magnetic and non-magnetic sustainable biosorbents derived from *Bauhinia purpurea* pods, *RSC Adv.* 7, 8606-8624 10.1039/C6RA25295H.
200. Sharma, A., Verma, N., Sharma, A., Deva, D. y Sankararamakrishnan, N., (2010). Iron doped phenolic resin based activated carbon micro and nanoparticles by milling: synthesis, characterization and application in arsenic removal. *Chem. Eng. Sci.* 65, 3591-3601.
201. Sharma, R., Sarswat, A., Pittman, C.U., Mohan, D. (2017). Cadmium and Lead Remediation Using Magnetic and Non-Magnetic Sustainable Biosorbents Derived from *Bauhinia Purpurea* Pods. *RSC Adv.* 7, 8606-8624. DOI10.1039/C6RA25295H.

202. Shi Yu y Gan Moog Chow. (2004). Carboxyl group ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) functionalized ferrimagnetic iron oxide nanoparticles for potential bio-applications The Royal Society of Chemistry; *J. Mater. Chem.*, 14, 2781–2786. DOI: 10.1039/b404964k.
203. Singh, M., Kaushik A., Ahuja D. (2016). Surface functionalization of nanofibrillated cellulose extracted from wheat straw: Effect of process parameters. *Carbohydrate Polymers*, 150, 48–56.
204. Sivarathnakumar, S., Baskar, G., Praveen Kumar, R., Bharathiraja, B. (2016). Bioethanol production by the utilization of *Moringa oleifera* stem with sono-assisted acid/alkali hydrolysis approach. *Int. J. Environment and Sustainable Development*, Vol. 15, No. 4. 97, 1164–1179.
205. Sol Benitez Anibal. (2013). Evaluación de la calidad del agua potable en Acámbaro y Jerécuaro, Guanajuato. Tesis para obtención de grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Facultad Biología. Facultad de Ingeniería Civil. Facultad de Ingeniería Química. Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 121 pp.
206. Soliemanzadeh, A., y Fekri, M. (2017b). The application of green tea extract to prepare bentonitesupported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr (VI): Effect of relative parameters and soil experiments. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.050>
207. Sousa, F.L., Daniel-da-Silva, A.L., Silva, N.J.O. y Trindade, T. (2015). Bionanocomposites for Magnetic Removal of Water Pollutants. *Eco-friendly Polymer Nanocomposites, Advanced Structured Materials*, vol.74, pp. 279-310. DOI 10.1007/978-81-322-2473-0\_9.
208. Spence, K., Habibi, Y., y Dufresne, A. (2011). Chapter 7 Nanocellulose-Based Composites. *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, DOI 10.1007/978-3-642-17370-7\_7.
209. Srivastava, S. K., Senapati S., Singh S.B. y Prasanta K.R. (2016). Magnetic Ni/PPy nanocomposite as effective reusable adsorbent for removal of arsenite and fluoride from contaminated wáter. *RSC Adv.*, 6. 113424.
210. Sun, S., Murray, C., Weller, D., Folks, L., Moser, A. (2000). Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* 287, 1989–1992.
211. Sun, J., Chen, Y., Yu, H., Yan, L., Du, B., & Pei, Z. (2018). Removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions by magnetic alginate microsphere based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}$ -layered double hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 474–484. doi:10.1016/j.jcis.2018.07.132

- 
212. Szymańska-Chargot, M., Chylińska, M., Pieczywek, P. M., & Zdunek, A. (2019). Tailored nanocellulose structure depending on the origin. Example of apple parenchyma and carrot root celluloses. *Carbohydrate Polymers*. doi:10.1016/j.carbpol.2019.01.070
213. Taipale, T., Osterberg, M., Nykanen, A., Ruokolainen, J., Laine, J. (2010) Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*; Vol. 17:1005–1020. DOI 10.1007/s10570-010-9431-9.
214. Tajik, E., Naeimi, A. y Amiri, A. (2018). Fabrication of iron oxide nanoparticles, and green catalytic application of an immobilized novel iron Schiff on wood cellulose. *Cellulose*, 25, 915–923. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1615-0>.
215. Tandy, S., Healey, J.R., Nason, M.A., Williamson, J.C., Jones, D.L., Thain, S.C. (2010). FT-IR as an alternative method for measuring chemical properties during composting. *Bioresour. Technol.*, 101 (14), 5431–5436.
216. Tang, J., Sisler, J., Grishkewich, N., Tam, K.C. (2017). Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 494, 397–409.
217. Tanga Chuyang Y., Kwon Young-Nam, Leckie James O. (2009). Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes II. Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers. *Desalination*, 242, 168–182.
218. TAPPI. (2000). Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Test Methods (2000-2001). TAPPI Press. Atlanta, USA. TAPPI 203 CM-99 Alpha, Beta and Gamma-Cellulose in Pulp; D 1103-60 (ASTM 1990) Method of Test for Alpha-Cellulose in Wood; T 240 OM-12. Consistency (Concentration) of Pulp Suspensions; T 236 om -13. Kappa Number of Pulp; T 264 CM-07 Preparation of Wood for Chemical Analysis; T 265 CM-09 Natural Dirt in Wood Chips; T 18 wd- 76 Specific Gravity (Density) and Moisture Content of Pulpwood; T 21 wd-82 (2000). Bulk Density of Wood Chips; T 7 wd -85 . (2000). Weight -Volume Measurement of Pulpwood; T 201 Wd-76. (2000). Cellulose in Pulp; T 262 sp-12. (2000). Preparation of Mechanical Pulps for Testing; T210 CM-13. (2000). Sampling and testing wood pulp shipments for moisture; T224 wd-77 y T 225 wd-82 Laboratory processing of pulp, T 204 cm-97 TAPPI Solvent extractives of Wood and Pulp; T 14 wd-82 Natural dirt in wood chips for sulfite pulping; T 625 cm-14 Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor; T 624 cm-11 Analysis of Soda and Sulfate White and Green Liquor; T 650 om-99. Solid Content of Black Liquor.
219. Tchomgui-Kamga Eric, Alonzo Véronique, P. Nanseu-Njiki Charles, Audebrand Nathalie, Ngameni Emmanuel, Darchen André. (2010). Preparation and characterization of charcoals tht contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal. *Journal of Carbon*, 48: 333343.

220. Tenorio Rivas Germán. (2006). Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 309 pp.
221. Tonoli, G.H.D., Teixeira, E.M., Corrêa, A.C., Marconcini, J.M., Caixeta, L.A., Pereira-da-Silva, M.A., Mattoso, L.H.C. (2012) Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, 89, 80–88. doi:10.1016/j.carbpol.2012.02.052
222. Trakal, L., Veselská, V., Šafařík, I., Vítková, M., Číhalová, S., & Komárek, M. (2016). Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource Technology*, 203, 318–324.
223. Trotte, N. S. F., Aben-Athar, M. T. G. y Carvalho N. M. F., (2016) Yerba Mate Tea Extract: a Green Approach for the Synthesis of Silica Supported Iron Nanoparticles for Dye Degradation”, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1-12.
224. Turbak, F., Snyder W. y Sandberg, K. R. (1983). *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, 37, 815–827.
225. Valdéz Rodríguez, Palacios Wassenaar, Ruíz Hernández y Pérez Vásquez. (2014). *Moringa* and *Ricinus* association potential in the sub-tropics of Veracruz. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 9, 1673-1686.
226. Valencia Leal Selene A. (2012). Aprovechamiento de los residuos de guayaba (*Psidium guajava*) para la disminución de los niveles de fluoruro en agua. Tesis Licenciatura. Facultad Biología. Facultad de Químico Farmacobiología. Instituto de investigaciones QuímicoBiológicas. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 56 pp.
227. Vázquez-Guerrero, A., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Rutiaga-Quñones, J. G., y Cortés-Martínez, R. (2016). Fluoride removal by aluminum-modified pine sawdust: Effect of competitive ions. *Ecological Engineering*, 94, 365-379.
228. Visakh, P.M., Mathew, A.P., Oksman, K. and Thomas, S. (2012). Starch-Based Bionanocomposites: Processing and Properties. In *Polysaccharide Building Blocks* (eds Y. Habibi and L.A. Lucia). <https://doi.org/10.1002/9781118229484.ch11>
229. Viswanathana, N., y Meenakshib, S., (2010). Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite. *J. Hazard. Mater.* 178, 226–232.

230. Wahab, M.A., Salah, J. y Jedidi, N. (2010). Amonium biosorption onto sawdust, FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresour. Technol.* 101(14), 5070–5075.
231. Walpole, R. E., Myers, R. H., Myers, S. L., y Ye, K. (2007). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. Octava edición. L. M. Castillo, Ed., México: Pearson, Prentice Hall.
232. Wang, T., Jiajiang L., Chen, Z., Megharaj M. y Naidu, R. (2014). Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production* 83,413–419. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.07.006
233. Wang, B. y Mohini, S. (2007). Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Comp. Sci. Technol*, 67, 2521-2527.
234. Wang, F., Lu, X. y Li, X. (2016) Selective removals of heavy metals ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery. *J. Hazard. Mater.*, 308, 75–83. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.01.021.
235. Wang, X., Le, L., Alvarez, P.J.J., Li, F., Liu, K. (2015). Synthesis and characterization of green agents coated Pd/Fe bimetallic nanoparticles. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 50, 297–305. doi:10.1016/j.jtice.2014.12.030.
236. Waterman, C., Cheng, D.M., Rojas-Silva, P., Poulev, A., Dreifus, J., Lila, M.A. y Raskin, I. (2014). Stable, water extractable isothiocyanates from *Moringa oleifera* leaves attenuate inflammation in vitro. *Phytochemistry*, 103, 114–122.
237. Wensheng, L., Yuhua, S., Anjian, X. y Weiqiang, Z. (2010). Green Synthesis and characterization of superparamagnetic  $Fe_3O_4$  nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 1828–1833.
238. Wilson, J.L., Poddar, P., Frey, N.A., Srikanth, H., Mohomed, K., Harmon, J.P., Kotha, S. y Wachsmuth, J. (2004). Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 95, 1439.
239. Xiang, W., Zhang, G., Zhang, Y., Tang, D., Wang, J. (2014). Synthesis and characterization of cotton-like Ca-Al-La composite as an adsorbent for fluoride removal. *Chem. Eng. J.* 250, 423–430.
240. Xiantao Wang, Yifei Guo, Li Yang, Meihua Han, Jing Zhao y Xialiang Cheng (2012). Nanomaterials as Sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment. *Environ Anal Toxicol* 2,7.

- 
241. Xie, Y., Krause, A., Mai, C., Militz, H., Richter, K., Urban, K. y Evans, P.D. (2005). Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4, 5-dihydroxyethyleneurea. *Polym. Degrad. Stab.* 89, 189–199.
242. Xu, Q. y Jiang, L. (2006). Infrared Spectra of the  $M(NO)_n$  ( $M = Sn, Pb; n = 1, 2$ ) and  $PbNO$ -Molecules. *Inorg. Chem.*, 45, 8648–8654.
243. Yap, M.W., Mubarak, N.M., Sahu, J.N. y Abdullah, E.C., (2017). Microwave induced synthesis of magnetic biochar from agricultural biomass for removal of lead and cadmium from wastewater. *J. Ind. Eng. Chem.* 45, 287–295.
244. Yong, L. N., Mohammad A., Choe Peng L., Hilal N. (2013). Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. *Desalination* 308, 15–33.
245. Zhang, G., Ren, Z., Zhang, X. y Chen, J. (2013). Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: a novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions. *Water Res.*, 47, 4022–4031.
246. Zhang, S., Niu, H., Cai, Y., Zhao, X. y Shi, Y. (2010). Arsenite and arsenate adsorption on co-precipitated bimetal oxide magnetic nano materials:  $MnFe_2O_4$  and  $CoFe_2O_4$ . *Chem. Eng. J.* 158, 599-607.
247. Zhao, H., Ja Hun, Kwak, Conrad Z., Brown H. M., Arey B.W y Holladay J.E. (2007). Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 68, 235–241.
248. Zhao Yuqing Y., Xu C., Xing C., Shi X., Matuana L.M., Zhou H. y Ma X. (2015) Fabrication and characteristics of cellulose nanofibril films from coconut palm petiole prepared by different mechanical processing. *Industrial Crops and Products*, 65 ,96-101.<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.057>.
249. Zhao, G., Ren, X., Gao, X., Tan, X., Li, J., Chen, C. y Wang, X. (2011). Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalton Transactions*, 40(41), 10945. doi:10.1039/c1dt11005e
250. Zhao, T. y Feng, T. (2016). Application of Modified Chitosan Microspheres for Nitrate and Phosphate Adsorption from Aqueous Solution. *RSC Adv.*, 6, 90878–90886.
251. Zhu, F., Ma, S., Liu, T. y Deng, X. (2018) Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater. *J. Clean. Prod.*, 174, 184–190, doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.302.

252. Zhu, H., Jia, Y., Wua, X. y Wanga, H., (2009). Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 172, 1591-1596.
253. Zhua, X., Songb, T., Lu, Z. y Jia, G. (2016). High-efficiency and low-cost  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles-coated volcanic rock for Cd(II)removal from wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 373–381. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.019>.
254. Zimmermann, T., Pohler, E. y Geiger, T. (2004). Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Adv. Eng. Mat.*, 6, 754-761.
255. Zirino, A. y Yamamoto, S. (1972) A pH-Dependent Model for The Chemical Speciation of Copper, Zinc, Cadmium, and Lead in Seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 17, 661–671.

## APÉNDICES

### 8.1 Análisis de parámetros en Pulpeo Kraft

#### 8.1.1 Determinación de % Rendimiento de Pulpeo Kraft.

##### Humedad astilla

$$\%H_A = \frac{B-C}{B-A} \times 100 \quad (8.1)$$

A= peso de vaso de precipitado de 1L a peso constante

B= peso húmedo (muestra astillas de madera) con el vaso de precipitado

C= peso total de vaso de precipitado con muestra seca a peso constante

$\%H_A$ = porcentaje de humedad astilla

##### Peso volumétrico

$$P_V = F \left( 1 - \frac{\%H_A}{100} \right) W_H \quad (8.2)$$

$$W_H = B - A$$

F= densidad del agua (1000 kg/m<sup>3</sup>)

$\%H_A$ = porcentaje de humedad astilla

$W_H$ = peso húmedo de la astilla Diferencia entre Peso húmedo de la astilla con vaso de precipitado (B) y Peso de vaso de precipitado (A)

Pv= peso volumétrico (kg/m<sup>3</sup>)

##### Humedad pulpa

$$\% H_P = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (8.3)$$

a = peso húmedo de la pulpa en 1 gramo.

b = peso seco de la pulpa en 1 gramo.

$\%H_P$ = porcentaje de humedad pulpa

##### Peso seco de la pulpa

$$P_s = \left( 1 - \frac{\%H_P}{100} \right) W_P \quad (8.4)$$

$\%H_P$ = porcentaje de humedad pulpa

P<sub>s</sub>= peso seco de la pulpa

W<sub>P</sub>= peso total de la pulpa húmeda (bolsa de pulpa después del pulpeo)

**Rendimiento**

$$R = \frac{P_s}{M_s} \tag{8.5}$$

$$M_s = (100 - \%H_A) 200 \text{ gr}$$

P<sub>s</sub>= peso seco de la pulpa

M<sub>s</sub>= peso seco de la astilla usados en el pulpeo (200 gr)

%H<sub>A</sub>= porcentaje de humedad astilla

**8.1.2 Determinación de Número de Kappa.**

1. Pesar 1 gr +/- 0.001 gr de pulpa húmeda y determinar el porcentaje de humedad en pulpa.
2. Pesar 3 muestras de 3 gramos de pulpa húmeda y desfibrar cada una de las muestras en un vaso de 1 L con 400 ml de agua destilada y agitar por 3 minutos.
3. Agregar 50 ml de permanganato de potasio y 50 ml de Ácido sulfúrico, a las 3 muestras de pulpa en solución, y agitar por 10 para homogenizar.
4. Agregar 10 ml de Yoduro de potasio y unas gotas de almidón hidratado.
5. Titular con tiosulfato de sodio hasta el viere de azul a incoloro, registrar los ml de Tiosulfato consumidos como T.
6. Realizar una corrida en blanco, efectuando el mismo análisis, pero sin pulpa y anotar los ml de Tiosulfato consumidos.
7. Realizar los cálculos correspondientes.

$$No. Kappa = \frac{C_B - T}{W_s} \tag{8.6}$$

$$W_s = \left(1 - \frac{\%H_p}{100}\right) W_p$$

C<sub>B</sub>= ml de Tiosulfato gastado en corrida en blanco

T= ml de muestra promedio gastado en 3 titulaciones con Tiosulfato de las 3 muestras de pulpa húmeda

W<sub>p</sub>= promedio del peso seco de 3 muestras con 3 gramos de pulpa húmeda.

W<sub>s</sub>= peso seco de la pulpa

**8.1.3 Determinación de licores de cocción.**

**Licores blancos y negros del proceso al sulfato y a la sosa utilizando el método potenciométrico.**

1. Pipetear 10.0 ml de licor blanco al matraz volumétrico y aforar con agua destilada a 100 ml.
2. Tomar una alícuota de 10.0 ml y llevarlo al matraz Erlenmeyer.

3. Agregar 5.0 ml de agua destilada.
4. Agregar 2.5 ml de cloruro de bario al 10 %, y agitar, adicionar de 3 a 5 gotas de indicador fenolftaleína.
5. Titular con ácido clorhídrico 0.322 N, al cambio de vire anotar la lectura A del ácido consumido.
6. Agregar 3.0 ml. De formaldehído al 40 %, apareciendo nuevamente el color rosado, después de 30 segundos continuar titulado hasta que de nuevo desaparezca el color rosado, anotar la lectura B.
7. Agregar de 3 a 5 gotas de naranja de metilo y seguir titulado hasta la aparición de las primeras huellas de color rojo ladrillo, luego tomar la lectura C.

**Concentración de Sosa (g/L como Na<sub>2</sub>O):**

$$NaOH = [B - 2(B - A)] 10$$

**Concentración de sulfuro de sodio (g/L como Na<sub>2</sub>O):**

$$[Na_2S] = (B - A) * 20$$

**Concentración de carbonato de sodio (g/L como Na<sub>2</sub>O):**

$$[Na_2CO_3] = (C - B) * 10$$

**Álcali activo (g/L como Na<sub>2</sub>O):**

$$[A. A.] = Na_2S + NaOH \tag{8.7}$$

**Álcali total (g/L como Na<sub>2</sub>O):**

$$[A. T.] = [NaOH] + [Na_2S] + [Na_2CO_3]$$

**Álcali efectivo (g/L como Na<sub>2</sub>O):**

$$[A. E.] = [NaOH] + \frac{1}{2} [Na_2S]$$

**% de Sulfidez:**

$$\% \text{ de Sulfidez} = \left( \frac{Na_2S}{A. A.} \right) X 100$$

**Sólidos totales en licor negro**

1. Colocar arena de rio previamente lavado y calcinado en cápsula de porcelana, se registra el peso como lectura A.
2. Agregar, gota a gota, una muestra de aproximadamente 0.5 gr de licor negro y pesara inmediatamente, lectura B.
3. Secar la muestra en un horno de secado a 105 +/- 3°C durante 24 horas.
4. Enfriar la cápsula y su contenido en un desecador y pesar, lectura C.

$$\% \text{ Sólidos Totales} = \left( \frac{C-A}{B-A} \right) \times 100 \quad (8.8)$$

## 8.2 Análisis de caracterización fisicoquímica de madera y Pulpa Kraft

### Preparación de muestra

Las astillas se secaron a ambiente y se molieron en un molino marca MICRON® MK-20, de acuerdo con la norma T 257 om-85 (TAPPI, 2000) para obtener harina de madera. La muestra se molió la pulpa kraft libre de humedad (secada a 100 °C) se tamizaron con tamices Mont inox. Los análisis químicos se utilizaron únicamente con la harina que pasó por la malla 40 (abertura de 420 μm de diámetro) recolectándose la fracción que pasó por ella. La harina fue almacenada en envases pet debidamente cerrados para evitar cualquier tipo de contaminación y absorción de humedad. Cada una de las determinaciones se realizó por triplicado.



Figura 8.1 Obtención de harina y tamizado

### Humedad

$$\%H = \frac{Ph - Ps}{Ph} \times 100 \quad (8.9)$$

$$Ps = Pt - Pc \quad (8.10)$$

*Ph*= peso húmedo (muestra de harina madera)

*Pc*= peso de placa cristal a peso constante

*Pt*= peso total de placa con muestra seca a peso constante

*Ps*= Diferencia entre Peso total (*Pt*) y Peso de placa de cristal (*Pc*)

### Ceniza

En el trabajo realizado por Aguilar-Ávila (2010) y Bernabé Santiago (2008) por la norma T 211 om-93 y T413 om-93 (TAPPI 200); indican el procedimiento para la obtención de cenizas. Realizarlo de manera gravimétrica, quemar cuidadosamente las muestras de aserrín, y calcinar en una mufla 3h a 525°C (+ 2)

utilizando crisoles de níquel, dejar enfriar para transferir los crisoles a un desecador para atemperarse hasta 25°C (+ 2), y pesar después de 30 minutos. Calcular los resultados:

Obtención de resultados, ecuación:

$$\%Cenizas = \frac{W_{residuo}}{P_{sc}} \times 100$$

$$W_{residuo} = P_t - P_c \quad (8.11)$$

$$P_{sc} = \left(1 - \frac{\%H}{100}\right) \times P_h$$

$P_h$ = peso húmedo (muestra de harina madera)

$P_c$ = peso del crisol a peso constante

$P_t$ = peso total de crisol con cenizas a peso constante

$P_c$ = peso seco calculado

$\%H$ = porcentaje de humedad

### Determinación de celulosa, hemicelulosa, lignina y sustancias extraíbles

**Lignina.** El contenido de lignina presente en la madera se desarrolla siguiendo el método correspondiente a la norma TAPPI 222, donde se agrega 72% de ácido sulfúrico y ácido bromhídrico al 40 %, donde se hidrolizan los polisacáridos en oligosacáridos y en la segunda se rompen los oligómeros en monosacáridos. Posteriormente se deja reposar por 2 horas, y se agregaran 100 ml de agua destilada y se deja hervir por 5 minutos y se filtra en embudos Buchner. Se realiza un lavado de muestra y se deja a peso constante en una estufa a 103°C.

**Holocelulosa.** Se desarrolla por el método de Wise, desarrollado en 1946, que consiste en tratar el material con una disolución de clorito sódico, para tratar de determinar los hidratos de carbono, sin distinguir entre los provenientes de la celulosa y de la hemicelulosa, adicionar ácido acético, mantener matraces tapados y realizar en baño de agua a 75 °C. Añadir en cada hora clorito de sodio y ácido acético, por un periodo de 4 horas. Después verter las muestras en filtros de fondo poroso con vacío para facilitar filtrado, proceder a lavar con agua destilada y acetona, y llevar la muestra a una estufa a 40 °C hasta peso constante.

**Sustancias extraíbles.** Se aplica para una extracción sucesiva sólido-líquido en equipo Soxhlet con los siguientes solventes: ciclohexano (CH), cloroformo (CF), acetona (ACE) y metanol (MET), finalmente agua caliente bajo reflujo (AC). Para los solventes orgánicos la extracción es de cuatro horas y para la extracción en agua caliente de tres horas. Los solventes fueron recuperados en un rotavapor aplicando vacío y el extracto respectivo fue colocado en un desecador hasta peso constante (Bernabé-Santiago, 2008; Herrera-Fernández, 2011). La secuencia para la extracción con Soxhlet es: a) Equipo Soxhlet, b) Extractos en solución, c) Rotavapor, d) Extractos desecados, e) Pesado de extraíbles, f) Recuperación de solventes. El cálculo para el porcentaje es presentado en las siguientes ecuaciones:

$$\% RESIDUOS = \frac{W_{residuo}}{P_{SCsolvente}} \times 100$$

$$W_{residuo} = P_t - P_c \quad (8.12)$$

$$P_{sc} = \left(1 - \frac{\% H}{100}\right) \times P_h$$

$P_h$ = peso húmedo (muestra de harina madera inicial colocado en dedal o para el caso del agua harina libre de solventes)

$P_c$ = peso del matraz a peso constante

$P_t$ = peso total de matraz con residuo a peso constante

$P_{sc}$ = peso seco calculado

$\%H$ = porcentaje de humedad (muestra de harina madera inicial y/o harina libre de solventes).

**Celulosa.** Se desarrolla a partir del método que sugiere la norma TAPPI 203 CM-99 y la metodología sugerida por González Pimentel y Eugenia Rodríguez en el 2005:

$$\%Celulosa = \left( \frac{[P.M. (P.P.F. + P.L.)] P.L.E.}{P.T.M.} \right) 100 \quad (8.13)$$

Donde:

$P.M.$  = Peso anhidro de muestra tratada + tarar del papel filtro.

$P.P.F.$  = Peso papel filtro

$P.L.$  = Peso de lignina obtenido en la muestra

$P.L.E.$  = Peso de harina libre de extraíbles

$P.T.M.$  = Peso de harina total, antes de extracción de sustancias extraíbles.

8.2.1 Estadístico de caracterización fisicoquímica de madera y pulpa kraft.

Tabla 8.1 Anova caracterización fisicoquímica de MD y PKS.

ANOVA						
<b>% HUMEDAD INICIAL</b>	<b>Fuente</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Promedio de Cuadrados</b>	<b>F Ratio</b>	<b>Prob &gt; F</b>
	PARÁMETRO	2	0.2803	0.1401	5.1818	0.0493
	Error	6	0.1623	0.027		
	C. Total	8	0.4427			
<b>% HUMEDAD LIBRE EXTRAIBLES</b>	<b>Fuente</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Promedio de Cuadrados</b>	<b>F Ratio</b>	<b>Prob &gt; F</b>
	PARÁMETRO	1	28.9562	28.9563	1660.137	<0.0001
	Error	4	0.069768	0.0174		
	C. Total	5	29.02602			
<b>% CENIZAS</b>	<b>Fuente</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Promedio de Cuadrados</b>	<b>F Ratio</b>	<b>Prob &gt; F</b>
	PARÁMETRO	1	0.8728	0.87289	16.4033	0.0155
	Error	4	0.21285	0.05321		
	C. Total	5	1.0857			
<b>pH</b>	<b>Fuente</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Promedio de Cuadrados</b>	<b>F Ratio</b>	<b>Prob &gt; F</b>
	PARÁMETRO	1	15.0426	15.0426	510.2794	<0.0001
	Error	6	0.17681	0.0295		
	C. Total	7	15.2194			
<b>% SOLVENTE EXTRAIBLE ACETONA</b>	<b>Fuente</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Promedio de Cuadrados</b>	<b>F Ratio</b>	<b>Prob &gt; F</b>
	PARÁMETRO	1	0.22126	0.2212	16.1523	0.0159
	Error	4	0.05479	0.0136		
	C. Total	5	0.276054			

% EXTRAIBLE AGUA CALIENTE	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	PARÁMETRO	1	0.15044417	0.150444	6.5683	0.1245
	Error	2	0.04580882	0.022904		
	C. Total	3	0.19625298			
% SOLVENTE EXTRAIBLE CICLOHEXANO	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	PARÁMETRO	1	0.13313	0.1331	8.5673	0.0429
	Error	4	0.0621	0.01553		
	C. Total	5	0.19528			
% SOLVENTE EXTRAIBLE METANOL	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	PARÁMETRO	1	31.23109	31.2311	547.5857	<0.0001
	Error	4	0.228137	0.057		
	C. Total	5	31.45923			
% LIGNINA	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	PARÁMETRO	1	525.0185	525.19	1104.851	<0.0001
	Error	4	1.9007	0.475		
	C. Total	5	526.9193			
% HOLOCELULOSA	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	PARÁMETRO	1	351.2283	351.228	9.34.1191	<0.0001
	Error	4	1.504	0.376		
	C. Total	5	352.7323			
% CELULOSA	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	PARÁMETRO	1	1103.687	1103.69	1592.693	<.0001*
	Error	4	2.7719	0.69		
	C. Total	5	1106.4589			

**Tabla 8.2 Comparación de medias (Tukey-Kramer) para parámetros fisicoquímicos de MD y PKS.**

<b>COMPARACION DE MEDIAS EN PARAMETROS FISICOQUÍMICOS TUKEY-KRAMER</b>					
	<b>q*</b>	<b>Alfa (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Nivel</b>	<b>Grupo</b>	<b>Promedio</b>
<b>% HUMEDAD INICIAL</b>	2.7764	0.05	% PKS	A	5.0165
			% MD	A	4.6678
<b>% HUMEDAD LIBRE EXTRAIBLES</b>	2.7764	0.05	% PKS	A	9.2785
			% MD	B	4.8849
<b>% CENIZAS</b>	2.7764	0.05	% PKS	A	5.3279
			% MD	B	4.5651
<b>pH</b>	2.44691	0.05	% PKS	A	8.56
			% MD	B	5.8175
<b>% SOLVENTE EXTRAIBLE ACETONA</b>	2.77645	0.05	% MD	A	0.935529
			% PKS	B	0.551463

% EXTRAIBLE AGUA CALIENTE	<b>q*</b>	<b>Alfa (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Nivel</b>	<b>Grupo</b>	<b>Promedio</b>
		0.05	% MD	A	2.3804629
			% PKS	A	1.9925916
% SOLVENTE EXTRAIBLE CICLOHEXANO	<b>q*</b>	<b>Alfa (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Nivel</b>	<b>Grupo</b>	<b>Promedio</b>
	2.77645	0.05	% PKS	A	0.82058
			% MD	B	0.52266
% SOLVENTE EXTRAIBLE METANOL	<b>q*</b>	<b>Alfa (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Nivel</b>	<b>Grupo</b>	<b>Promedio</b>
	2.7765	0.05	% MD	A	3.5007624
			% PKS	B	1.0546708
% LIGNINA	<b>q*</b>	<b>Alfa (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Nivel</b>	<b>Grupo</b>	<b>Promedio</b>
	2.7764	0.05	% MD	A	5.86873
			% PKS	B	1.30576
% HOLOCELULOSA	<b>q*</b>	<b>Alfa (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Nivel</b>	<b>Grupo</b>	<b>Promedio</b>
	2.77645	0.05	% MD	A	87.3533
			% PKS	B	72.0513
% CELULOSA	<b>q*</b>	<b>Alfa (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Nivel</b>	<b>Grupo</b>	<b>Promedio</b>
	2.77645	0.05	% PKS	A	80.9792
			% MD	B	53.8537

8.2.2 Estadístico evaluación de diferentes tiempos de cocción de pulpa kraft.

Tabla 8.3 Anova pulpa kraft diferentes tiempos de cocción.

ANOVA PULPA KRAFT EN DIFERENTES TIEMPOS DE COCCIÓN						
% RENDIMIENTO	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	PARÁMETRO	2	39.4	19.7	8.067	0.0199
	Error	6	14.6523	2.4421		
	C. Total	8	54.0524			
No. DE KAPPA	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	PARÁMETRO	2	532.5162	266.258	81.3289	<.0001*
	Error	6	19.643	3.274		
	C. Total	8	552.1593			
% CENIZAS	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	PARÁMETRO	2	241.1822	120.591	2.3308	0.1782
	Error	6	310.435	51.739		
	C. Total	8	551.6172			

Tabla 8.4 Comparación de medias (Tukey-Kramer) en pulpa kraft diferentes tiempos de cocción.

COMPARACION DE MEDIAS TUKEY-KRAMER EN PULPA KRAFT DIFERENTES TIEMPOS DE COCCIÓN					
% RENDIMIENTO	q*	Alfa ( $\alpha$ )	Nivel	Grupo	Promedio
	3.06815	0.05	10	B	32.5254
			20	A	37.01963
			30	B	32.639
No. DE KAPPA	q*	Alfa ( $\alpha$ )	Nivel	Grupo	Promedio
	3.06815	0.05	10	A	28.06
			20	A	26.7566
			30	B	11.13
% CENIZAS	q*	Alfa ( $\alpha$ )	Nivel	Grupo	Promedio
	3.06815	0.05	10	B	5.89
			20	B	4.99
			30	A	6.97

8.3 Caracterización

Tabla 8.5 Longitudes de onda en análisis de espectroscopia infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) y sus grupos funcionales.

Número de onda $\text{cm}^{-1}$				Rango No. onda $\text{cm}^{-1}$ (4000-1500)	Grupo funcional		Relación compuestos de madera y derivados
MD	NPKS	NCRI	NCRI-M-7				
3724	3722	3724	3725	3748-2947	O-H	Hidroxilo	H <sub>2</sub> O (presencia de puentes de H)~
3418	3395	3396	3360	3420-3310	O-H y N-H	Alcoholes y fenoles (Unidos por puentes de Hidrógeno), Aminas y Amidas, ácido carboxílico	Celulosa y Lignina
2914	2903	2918	2922	2920- 2850	C-H y C-H <sub>3</sub>	Alquenos, metil , metoxilo (O-CH <sub>3</sub> )	Celulosa (Aromáticos y alifáticos)
2349	2348	2344	2347	2340-2350	N-H	Ion Amonio	~
2152	~	~	2248	2100-2260	C=C y N-H	Alquinos	~
~	2136	2134	2170	2170-2100	R-S-C $\equiv$ N y R-N=C=S	Tiocianato Isotiocianato	Hidrólisis química en PKS y CRI
~	1658	1662	~	1650-1670	C-O-C	Piranosas anillo asimétrico	Celulosa
1739	~	~	~	1730- 1640	C= O	Carbonilo de aldehídos alifáticos, Ácido Carboxílico y Acetil	Hemicelulosa y Lignina
1643	1640	1637	~	1630-1640	N-H H <sub>2</sub> O	Amina y Cetona Agua	Celulosa
1510	1512	~	~	1510-1512	C=C y -NH <sub>2</sub>	Alquenos	Lignina

Número de onda $\text{cm}^{-1}$				Rango No. onda $\text{cm}^{-1}$ (1500-400)	Grupo funcional		Relación compuestos de madera y derivados
MD	NPKS	NCRI	NCRI-M-7				
1460	~	~	~	1460-1340	O-H, C-H y C-H <sub>3</sub>	Alcanos, alcoholes y fenoles	Lignina
~	1428	1426	1422	1420-1430	C-H, O-H, y C-H <sub>2</sub>		Nanocelulosa
1403	1402	1410	1406	1430-1100	Si-O	Óxido de Si	Sustancias inorganicas
1378	1377	1380	1376	1380-1360	C-H, C-H <sub>3</sub> , C-O, S-H y SO <sub>2</sub>	Alcanos, Tiol ( grupo sulfhidrido) y Ésteres	Celulosa
~	1202	1202	1205	1210-1200	C-O-C	Ésteres	Celulosa (aminas y amidas)
1159	1162	1159	1161	1150-1080	C-O-C y C-OH	Éter o éster y Alcohol	Celulosa, Polisacáridos y Carbohidratos simples.
1110	1110	1108	1107	1100-1110	Si-CH	~	Sustancias inorganicas y Celulosa
895	897	900	899	880-900	C-H	Enlace $\beta$ -glucosídico, $\beta$ - galactosa,	Nanocelulosa y Hemicelulosa
~	~	800	808	810-800	-COOH , -COO <sup>-</sup>	Carboxilo y Carboxilato	Nanocelulosa
515	515	509	516	500-670	MgO	Óxido de Mg	Sustancias inorganicas

8.4 Ajuste de Modelos Isotherma.

8.4.1 Modelos de Arsénico

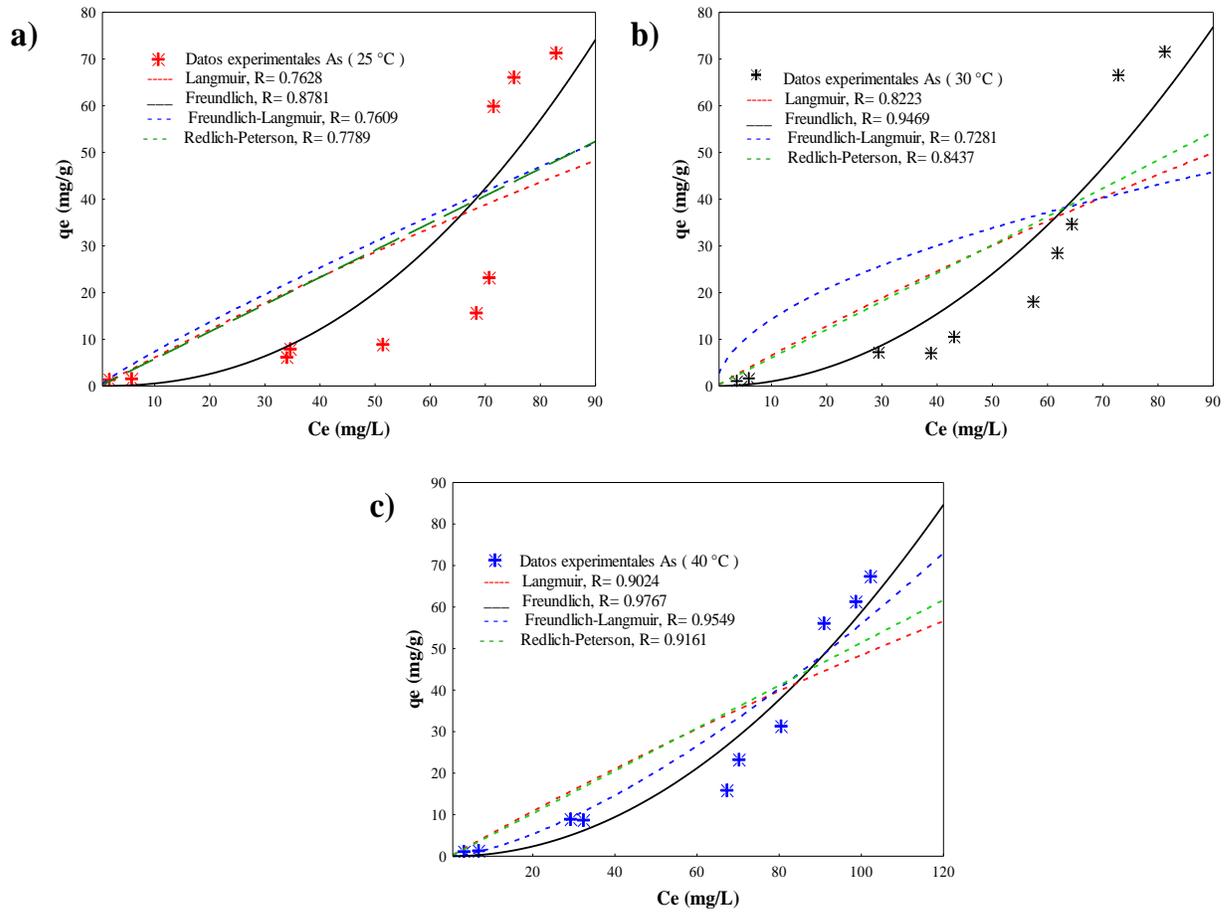


Figura 8.2 Gráfico de ajuste modelos de isothermas de Adsorción para As (V): a) 25°C, b) 30°C y c) 40°C.

8.4.2 Modelos Cinéticos de Cadmio

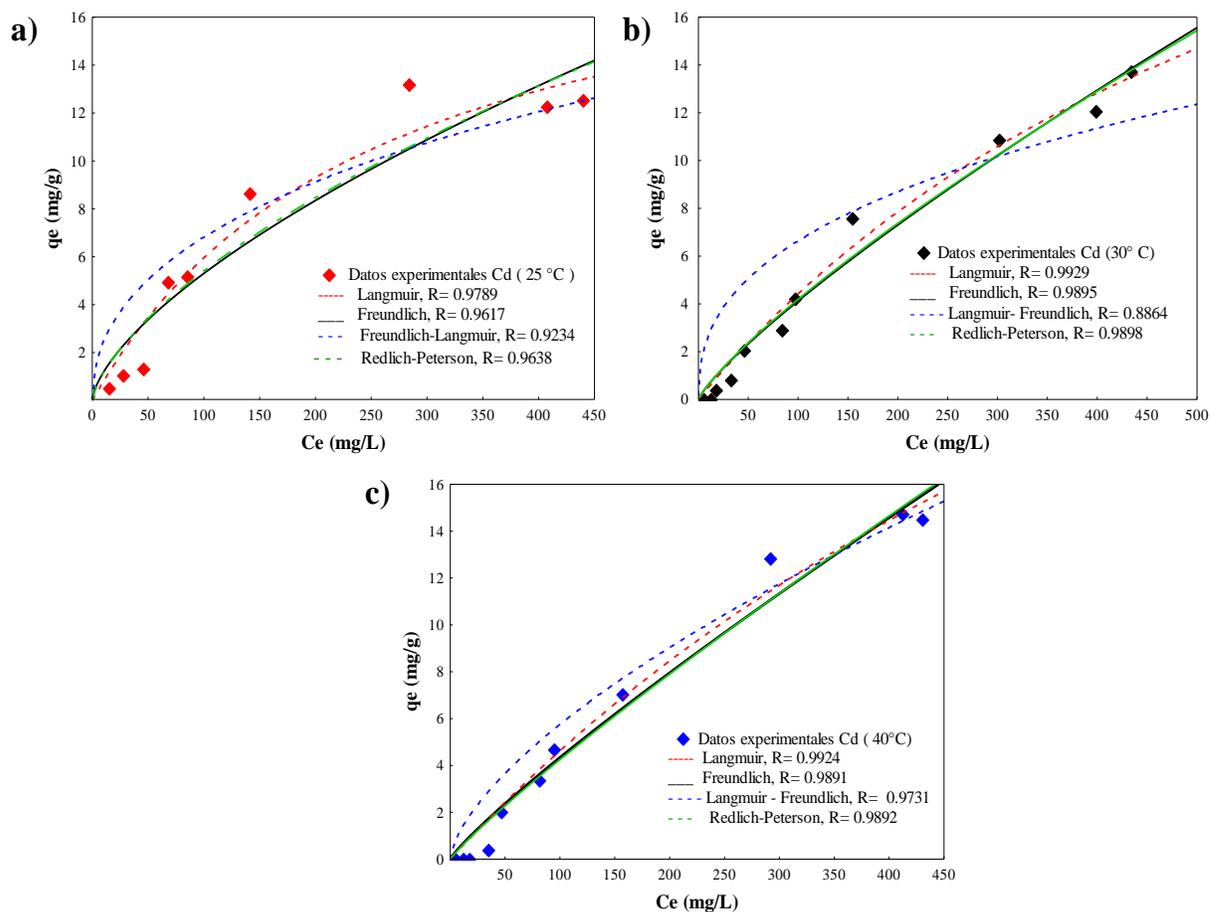


Figura 8.3 Gráfico de ajuste modelos de isothermas de Adsorción para Cd (II): a) 25°C, b) 30°C y c) 40°C.

8.4.3 Modelos Cinéticos de Plomo

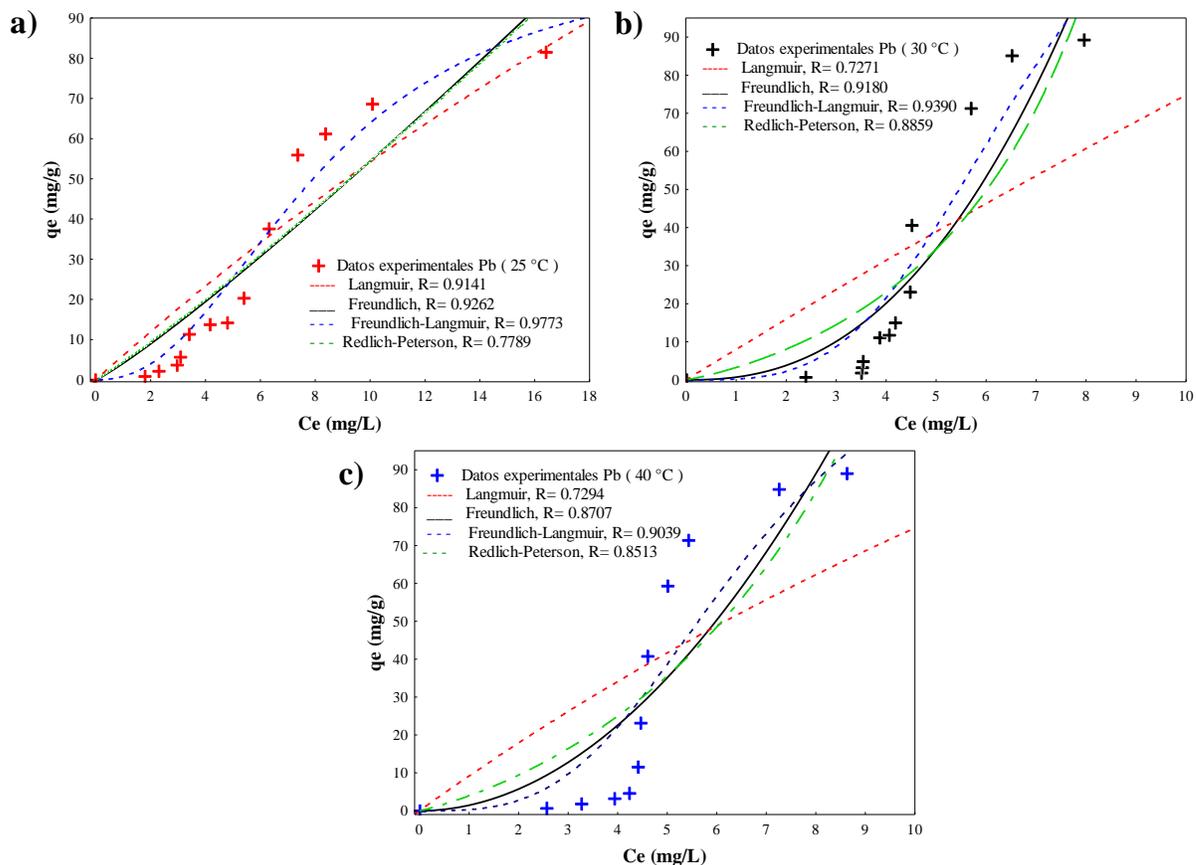


Figura 8.4 Gráfico de ajuste modelos de isothermas de Adsorción para Pb (II): a) 25°C, b) 30°C y c) 40°C.