



UNIVERSIDAD  
MICHUACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS

ADSORCIÓN DE CADMIO (II) POR MICROFIBRILLA DE CELULOSA  
DERIVADA DE MORINGA OLEIFERA LAM CON NANOPARTICULAS  
DE Fe EN SOLUCIÓN ACUOSA.

Para obtener el grado de  
INGENIERO QUÍMICO

Presenta

MAYRA ALEJANDRA FIGUEROA GARCÍA.

Pasante de Ingeniería Química.

Asesor de Tesis:

Dr. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA.

Co-asesor de Tesis:

M.C.I.A. ADRIANA VÁZQUEZ GUERRERO.

Morelia, Michoacán, Octubre del 2019.



## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio anexo de Posgrado de Ingeniería Química, agradezco por el apoyo a la Coordinación de la Investigación Científica (CIC) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), en colaboración con Dra. Ruth Alfaro Cuevas-Villanueva (Instituto de investigaciones en ciencias de la Tierra) y Dr. Raúl Cortés Martínez (Facultad de Químico Farmacobiología, UMSNH) en el análisis de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X (XRD) por Dra. Beatriz Marcela Millán Malo (CFATA, UNAM), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) por el Dr. Francisco Paraguay Delgado (FÍSICA DE MATERIALES, CIMAV), Microscopia electrónica de Barrido (SEM) por el Dr. Orlando Hernández Cristóbal (ENES MORELIA, UNAM).



Centro de Investigación en  
Materiales Avanzados, S.C.





---

## DEDICATORIA

Con mucho cariño y gran admiración para mis asesores de tesis Dr. Rafael Huirache Acuña y M.C.I.A. Adriana Vázquez Guerrero, por brindarme todo su apoyo para la realización de este trabajo, por compartirme de sus conocimientos, por su paciencia, su confianza, mis más sincero respeto hacía ustedes.

A mis maestros, compañeros y amigos de la Facultad de Ingeniería Química, gracias por ser parte de una de las etapas más importantes de mi vida, en especial a Maggi por ser un gran apoyo en la realización de este proyecto, Alexis, Manny, Geovas, Paco, Carmen, Xaté, Yunuel, Lulú, Hirepan, Alejandro y Alonso, gracias por su amistad y todas las experiencias inolvidables. A mis amigos fuera de la institución Jenny, Nefer, Wendy y Leo que han sido un pilar importante en mi vida, los quiero mucho.

A mis queridos padres, Teresa y Miguel por darme todo su apoyo, ayuda, amor y confianza, este logro es totalmente de ellos. Mis hermanos Alberto, Sol y Jacqueline, así mismo, a mí cuñada y mis sobrinas Patty, Renata y Regina por ser un gran apoyo incondicional.

Gracias Berny, por tu amor, confianza, comprensión y por estar a mi lado en cada momento, por las ganas que me has dado para seguir soñando y perseguir mis metas.



---

**“El hombre es dueño de su destino y su destino es la tierra y él mismo la está destruyendo hasta quedarse sin destino”**

FRIDA KAHLO

*(1907-1954, pintora mexicana)*



## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>12</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>14</b>
<b>CAPITULO I</b> .....	<b>16</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPITULO II</b> .....	<b>18</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>18</b>
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>19</b>
<b>CAPITULO III</b> .....	<b>20</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
3.1 OBJETIVO GENERAL .....	20
3.2 OBJETIVOS PARTICULARES .....	20
<b>CAPITULO IV</b> .....	<b>21</b>
<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>21</b>
4.1. ANTECEDENTES DE ADSORCIÓN DE CADMIO.....	21
4.2. ADSORCION DE CADMIO EN MEDIO ACUATICO .....	23
<b>CAPITULO V</b> .....	<b>25</b>
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>25</b>
5.1 EL AGUA EN MÉXICO Y SU CONTAMINACIÓN.....	25
5.2 CONTAMINACIÓN DE AGUAS POR METALES PESADOS .....	27
5.3 CADMIO (II).....	29
5.4 APLICACIONES DEL CADMIO.....	30
5.5 ADSORCIÓN.....	31
5.5.1 PROCESO DE ADSORCIÓN.....	32
5.5.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN .....	33
5.6 MODELOS DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN.....	33
5.6.1. MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR.....	35
5.6.2. MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	36
5.6.3. MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR-FREUNDLICH .....	36



---

5.6.4. <i>MODELO CINETICO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN</i> .....	37
5.6.5. <i>MODELO CINETICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN</i> .....	38
5.6.6. <i>MODELO CINETICO DE ELOVICH</i> .....	38
5.7. <i>UNIÓN Y CONCENTRACIÓN</i> .....	39
5.8. <i>MICROFIBRILLAS</i> .....	39
5.8.1 <i>QUÍMICA DE LA CELULOSA</i> .....	40
5.8.2 <i>REACTIVIDAD DE LA CELULOSA</i> .....	43
5.8.3 <i>HEMICELULOSA</i> .....	44
5.8.4 <i>LIGNINA</i> .....	44
5.8.5. <i>EXTRACCIÓN DE CELULOSA Y SUBPRODUCTOS</i> .....	45
5.8.6. <i>MADERA</i> .....	45
5.9. <i>MORINGA OLEFEIRA LAM.</i> .....	46
5.10. <i>NANOPARTICULAS</i> .....	49
5.10.1. <i>QUÍMICA VERDE</i> .....	50
5.10.2. <i>PROCEDIMIENTOS MECÁNICOS</i> .....	53
5.10.3. <i>PROCEDIMIENTOS QUÍMICOS</i> .....	54
<b>CAPITULO VI</b> .....	<b>57</b>
<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>57</b>
6.1 <i>PULPA KRAFT</i> .....	57
6.2 <i>EXTRACCIÓN DE MICROFIBRILLA DE CELULOSA MODIFICADA (CMM)</i> .....	58
6.3 <i>PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FE.</i> .....	59
6.4 <i>CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES</i> .....	60
6.4.1. <i>MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.</i> .....	60
6.4.2. <i>ESPECTROSCOPIA DE INFLARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.</i> .....	61
6.4.3. <i>DIFRACCIÓN DE RAYOS X.</i> .....	61
6.5. <i>CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE CADMIO (Cd)</i> .....	62
6.5.1. <i>INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA</i> .....	62
6.5.2. <i>INFLUENCIA DE pH</i> .....	62
6.6. <i>ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE Cd.</i> .....	63
6.7. <i>DETERMINACIÓN DE CADMIO</i> .....	64
<b>CAPITULO VII</b> .....	<b>65</b>
<b>RESULTADOS</b> .....	<b>65</b>



---

7.1. COLECTA DE MATERIA PRIMA Y MÉTODO (PULPEO KRAFT) .....	65
7.2. CARACTERIZACIÓN .....	68
7.2.1. FTIR .....	68
7.2.2. SEM.....	72
7.2.3 XRD.....	75
7.2.4 CINÉTICAS.....	77
7.2.5 ISOTERMAS.....	81
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>87</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>88</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. APLICACIONES DE CADMIO .....	30
FIGURA 2. PROCESOS DE SORCIÓN .....	32
FIGURA 3. CELULOSA .....	41
FIGURA 4. TIPOS DE CELULOSA (JYOTI & RAMESHWAR, 2012).....	42
FIGURA 5. REACCIONES DE CELULOSA (CARCHI M, 2014).....	44
FIGURA 6. MORINGA OLEIFERA LAM .....	46
FIGURA 7. SEMILLAS DE MORINGA OLEIFERA LAM.....	47
FIGURA 8. DIAGRAMA DE PROPIEDADES DE MORINGA OLEIFERA LAM (CASANOVA LUGO, 2018) .	48
FIGURA 9. HIDRÓLISIS ÁCIDA (BOLIO Y COL., 2011).....	56
FIGURA 10. PROCESO DE PULPA KRAFT.....	57
FIGURA 11. ESQUEMA DEL EFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO EN LA BIOMASA (RAGAUSKAS, ARTHUR & HUANG, FANF, 2013).....	59
FIGURA 12. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE CADMIO.....	63
FIGURA 13. ESTADO DE MICHOACÁN .....	65
FIGURA 14. MUNICIPIO FRANCISCO J. MÚJICA .....	66
FIGURA 15. FTIR (CMM vs MC-CD).....	68
FIGURA 16. FTIR (CMM vs MC).....	69
FIGURA 17. MICROGRAFÍA DE MICROFIBRILLA.....	72
FIGURA 18. MAPEO ELEMENTAL DE MICROFIBRILLA A 100MM.....	73
FIGURA 19. ELEMENTOS ENCONTRADOS EN MICROGRAFÍA A 100MM .....	74
FIGURA 20. GRÁFICA DE CONTEO DE ELEMENTOS .....	74
FIGURA 21. DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA CELULOSA.....	75
FIGURA 22. CURVA DE CALIBRACIÓN DE CINÉTICA .....	77
FIGURA 23. PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CADMIO (II) .....	78
FIGURA 24. CINÉTICA DE CADMIO.....	79
FIGURA 25. ISOTERMA PH5 (25°C) .....	81
FIGURA 26. ISOTERMA PH5 (30°C) .....	82
FIGURA 27. ISOTERMA PH5 (40°C) .....	83





---

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. ECUACIONES DE ISOTERMAS Y CINÉTICAS .....	34
TABLA 2. CONDICIONES DE OPERACIÓN DE PULPEO KRAFT .....	67
TABLA 3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA PULPA KRAFT DE MORINGA OLEIFERA LAM .....	67
TABLA 4. NÚMERO DE ONDA .....	<b>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.</b>
TABLA 5. CUANTIFICACIÓN DE ELEMENTOS .....	73
TABLA 6. MODELACIÓN CINÉTICA Y PARÁMETROS. ....	80
TABLA 7. MODELOS DE ISOTERMAS.....	85
TABLA 8. COMPARACIÓN DE MORINGA OLEIFERA LAMA VS. MATERIALES ORGÁNICOS.....	86



## ABREVIATURAS

<b>•C</b>	Grados Centigrados.
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	Micrómetro
<b>Å</b>	Angstrom
<b>C</b>	Carbono
<b>Ca</b>	Calcio
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de Calcio
<b>Cd(II)</b>	Cadmio
<b>Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*4H<sub>2</sub>O</b>	Nitrato de Cadmio Tetrahidratado
<b>Ce</b>	Concentración de soluto en equilibrio
<b>cm/día</b>	Centímetros por día
<b>CMM</b>	Celulosa Microfibrilla Modificada.
<b>Cr</b>	Cristalinas
<b>Cr(II)</b>	Cromo
<b>Cu(II)</b>	Cobre
<b>Fe</b>	Hierro
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Cloruro de Hierro (III)
<b>FTIR</b>	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.
<b>g</b>	Gramos.
<b>g/L</b>	Gramos por Litros
<b>g/ml</b>	Gramos por Mililitros
<b>h</b>	horas
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido Sulfúrico
<b>HCl</b>	Ácido Clorhídrico
<b>Hg(II)</b>	Mercurio
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido Nítrico
<b>I<sub>am</sub></b>	Índice amorfa
<b>I<sub>c</sub></b>	Índice cristalina
<b>K+</b>	Potasio
<b>kg/cm<sub>3</sub></b>	Kilogramo por centímetro cúbico
<b>kHz</b>	Kilo-Hertzios
<b>km</b>	Kilometro
<b>kW</b>	Kilo-Watt



---

<i>L</i>	Litro.
<i>L/min</i>	Litros por minuto
<i>m</i>	Metros
<i>M</i>	Molaridad
<i>MC</i>	Micrifibrilla Celulosa.
<i>MC-Cd</i>	Microfibrilla Celulosa con Cadmio (II)
<i>mg</i>	Microgramos.
<i>mg/g</i>	Microgramos por gramos.
<i>mg/L</i>	Microgramos por litros.
<i>Mg+</i>	Magnesio.
<i>min</i>	Minutos.
<i>ml</i>	Mililitros.
<i>mm</i>	Milímetro.
<i>N</i>	Normalidad.
<i>Na+</i>	Sodio.
<i>NaOH</i>	Hidróxido de sodio.
<i>Ni (II)</i>	Níquel.
<i>nm</i>	Nanómetro.
<i>NMX</i>	Normas Mexicanas
<i>NOM</i>	Normas Oficiales Mexicanas
<i>O</i>	Oxígeno
<i>OMS</i>	Organización Mundial de la Salud
<i>Pb(II)</i>	Plomo.
<i>qe</i>	Canidad retenido en el sorbente.
<i>rpm</i>	Revoluciones por minuto.
<i>s</i>	Especies Sólidas
<i>S</i>	Azufre
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de Barrido.
<i>SEMARNAT</i>	Secretaría de medio ambiente y recursos naturales.
<i>Ton</i>	Toneladas.
<i>US EPA</i>	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.
<i>XRD</i>	Difracción de Rayos X
<i>Zn(II)</i>	Zinc



La contaminación del agua, aire y suelo por metales pesados es uno de los problemas ambientales más severos. Las fuentes más comunes de contaminación por dichos metales son: los procesos de petróleo, las plantas generadoras de energía y los procesos metalúrgicos. De éstos, el Cadmio es un metal pesado que alcanza el medio ambiente entre otras razones por acción antrópica. Su eliminación del medio ambiente es prioritaria debido a su elevada toxicidad, ya que es carcinogénico, embriotóxico, teratogénico y mutagénico.

En la adsorción se ha estudiado diferentes materiales naturales como posibles adsorbentes para la eliminación de metales pesados, siendo uno de ellos la *Moringa oleífera Lam.* El método de fisicoquímica verde es una técnica ecológica de síntesis. Por este método sintetizamos nanopartículas metálicas con tamaños controlados y a bajas temperaturas. Es un método no convencional y amigable que nos puede brindar la posibilidad de preparar nanopartículas en solución acuosa a temperatura bajas en comparación con los métodos tradicionales, usando extractos de plantas que actúan como agentes reductores, el cual es muy abundante en las plantas y estabilizadores naturales.

En el presente trabajo se utilizó microfibrilla de celulosa (MC) obtenida de residuos de *Moringa oleífera Lam* por el método de hidrólisis ácida, utilizando técnica de ultrasónico de alta intensidad combinada con cryocrushing. Las nanopartículas de hierro se formaron usando extracto de hoja de té de *Moringa oleífera Lam* a pH 7, y se agregaron a la superficie de MC para obtener celulosa microfibrilada modificada (CMM) de nanopartículas modificadas.

En este proyecto se realizaron experimentos de adsorción tipo lote para determinar la remoción de cadmio en la cinética de equilibrio. Para estos experimentos fueron utilizados 15 ml de solución a una concentración 0.6086 mg/L de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a un pH 2, la



---

solución se acidificó con  $\text{HNO}_3$  concentrado, se puso en contacto 0.1 g microfibrilla de celulosa (CMM).

La caracterización de CMM se realizó mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Los resultados de los experimentos cinéticos indican un tiempo de equilibrio de 180 min con una remoción de Cadmio de 71.2%. Los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) revelan una superficie amorfa y heterogénea atribuida a sus características fisicoquímicas como lo indica la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), FTIR confirma la funcionalización de la superficie para remover metales pesados.

Palabras clave: **remoción, metales pesados, pulpa kraft, nanofibrilla, biosorción.**



---

## ABSTRACT

The pollution of water, air and soil by heavy metals is one of the most severe environmental problems. The most common sources of contamination by these metals are: oil processes, power generating plants, and metallurgical processes. Of these, cadmium is a heavy metal that reaches the environment due to human action, among other reasons. Cadmium removal from the environment is a priority because of its high toxicity, it is carcinogenic, embryo-toxic, teratogenic and mutagenic.

Different materials have been studied as possible natural adsorbents for the removal of heavy metals, like the seeds and leaves from *Moringa oleifera Lam*. The method of green chemistry to obtain this type of biosorbents is an organic synthesis technique. It is a non-conventional and eco-friendly method that can give us the possibility of preparing nanoparticles in aqueous solution at low temperatures, compared to the traditional methods, using plant extracts that act as reducing agents, which are abundant in natural stabilizers.

In this study, microfibrillated cellulose (MC) was obtained from the waste of *Moringa oleifera Lam*. using the pulping kraft and mechanical methods. The iron nanoparticles were formed using tea leaf extract of *Moringa oleifera Lam* at pH 7, and they were added to the surface of MC to obtain de nanoparticle modified microfibrillated cellulose (CMM).

Batch-type experiments were performed to determine cadmium removal kinetic and equilibrium parameters of the system. For these experiments, 15 mL aliquots of 0.6086 mg/L  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  solution were used, the solution pattern was prepared with concentrated  $\text{HNO}_3$  solution, and they were put in contact with 0.100 g of CMM in order to determine the adsorption capacity.



---

The characterization of CMM was carried out by X-ray Powder Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The results of the kinetic experiments indicate an equilibrium time of 180 minutes with a cadmium removal of 71.2%. Scanning electron microscopy (SEM) results showed an amorphous and heterogeneous surface attributed to physicochemical characteristics, as indicated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). FTIR confirms the functionalization of surface that can be helpful to remove heavy metals.



---

## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN

El agua cubre más del 70 % de la superficie del planeta, se encuentra en océanos, lagos, ríos, en el aire, y en el suelo. Es la fuente y el sustento de la vida, contribuye a regular el clima del mundo y con su fuerza formidable modela la Tierra. Posee propiedades únicas que la hacen esencial para la vida. Es un material flexible: un solvente extraordinario, un reactivo ideal en muchos procesos metabólicos, tiene una gran capacidad calorífica y tiene la propiedad de expandirse cuando se congela. Con su movimiento puede modelar el paisaje y/o afectar el clima.

La contaminación del agua por compuestos químicos orgánicos tóxicos y metales pesados procedentes de los vertidos de efluentes residuales industriales se ha convertido en un problema medioambiental a escala global. Su naturaleza no biodegradable y la larga vida media biológica de la mayoría de los metales provocan su acumulación en el medio acuático y representan un peligro potencial para los seres humanos, especialmente si se ingieren a través del agua o alimentos (Sharma y col., 2006).

Se denomina metales pesados a aquellos elementos químicos que presentan un peso específico superior a 4 g/ml. Cabe destacar que en esta categoría entran prácticamente todos los elementos metálicos de interés económico, por tanto, de interés minero. Lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino el tipo de especie que forman en un determinado medio y las concentraciones en las que pueden presentarse. (Fernández Cirelli, 2012).

En el tratamiento primario de aguas residuales, la coagulación-floculación suele ayudar a remover estas sustancias tóxicas (Gonçalves y col., 2013). Sin embargo, en los procesos terciarios se pueden incluir métodos para la eliminación de metales. Entre estos se incluyen la precipitación química, el intercambio iónico, coagulación química, ultrafiltración, uso de zeolita, uso de carbón activado, entre otros (Wan Ngh & Hanafiah,





2008). Algunos de estos son muy eficientes, pueden remover diversos metales pesados e incluso algunos son más selectivos para cierto metal, pero suelen ser mucho más costosos y pueden requerir equipos avanzados para su funcionamiento (Azizi y col., 2016). Adicionalmente, se pueden generar subproductos contaminantes, por lo que se requiere un post-tratamiento.

En la adsorción se ha estudiado diferentes materiales naturales como posibles adsorbentes para la eliminación de metales pesados, siendo uno de ellos la *Moringa oleífera Lam*. El método de fisicoquímica verde es una técnica ecológica de síntesis. Por este método sintetizamos nanopartículas metálicas con tamaños controlados y a bajas temperaturas. Es un método no convencional y amigable que nos puede brindar la posibilidad de preparar nanopartículas en solución acuosa a temperatura bajas en comparación con los métodos tradicionales, usando extractos de plantas que actúan como agentes reductores, el cual es muy abundante en las plantas y estabilizadores naturales. Su aplicación en el campo del tratamiento del agua es ampliamente conocida, puesto que las semillas poseen un compuesto activo coagulante capaz de reducir la turbidez del agua y la contaminación microbiológica de la misma (García y col., 2012).

En el presente trabajo se propone el uso de microfibrilla de celulosa (MC) para la eliminación de contaminantes en el agua, específicamente cadmio (metal pesado), comparando la capacidad máxima de adsorción y afinidad por dicho contaminante con la finalidad de proporcionar las bases para la obtención de nuevos materiales de bajo costo, alta eficiencia, la minimización de lodos químicos y biológicos, la regeneración de los biosorbentes y la capacidad de recuperar metales después de la adsorción. Se evaluará la remoción de Cadmio (II) mediante adsorción, a partir de Nanopartículas de Fe que se formarán usando extracto de hoja de té de *Moringa oleífera Lam* soportadas por MC de *Moringa oleífera Lam* siendo materia orgánica con alta biodisponibilidad, fácil accesibilidad y alta tasa de reproducción, que se puede encontrar en diferentes partes del mundo. Así mismo, se obtendrá celulosa microfibrilada modificada (CMM) de nanopartículas modificadas.



---

## CAPITULO II

### JUSTIFICACIÓN

La microfibrilla de celulosa (MC) es un nuevo biomaterial que tiene sorprendentes propiedades intrínsecas. Fue utilizado por primera vez en nanocompuestos por su naturaleza ecológica y su refuerzo mecánico. Sin embargo, debido a sus otras propiedades, se ha encontrado otros usos y se utiliza particularmente en aplicaciones de alto valor. Su capacidad para formar películas transparentes fuertes, densas y porosas.

Además, la combinación de su estructura nanoporosa y de superficie específica ofrece nuevas posibilidades. La MC podría ser la respuesta a los requerimientos de la sociedad para un mejor empaque. Su renovabilidad lo convierte en un tema de interés como alternativa, así mismo, su biodegradabilidad es una respuesta a las leyes ambientales y problemas de gestión de residuos (Lavoine y col., 2012)

Existen diferentes métodos para la separación o eliminación de diferentes moléculas o contaminantes en solución acuosa pero la mayoría de ellos son costosos y requieren de un gasto energético alto; la adsorción es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia se transfiere desde la fase líquida a la superficie de un sólido. El proceso de sorción describe en realidad un grupo de procesos, que incluyen la adsorción y las reacciones de precipitación. Recientemente, se ha convertido en una de las técnicas alternativas de tratamiento para las aguas residuales cargadas con metales pesados. Se emplea un amplio espectro de materiales biológicos, especialmente las bacterias, algas, levaduras y hongos han recibido una atención creciente para la eliminación y recuperación de metales pesados (Vargas Ramos, 2015).

En los últimos años, la biosíntesis de nanopartículas metálicas se ha estudiado como una alternativa de síntesis frente a los procesos convencionales. Esta alternativa no sólo constituye un método sostenible y respetuoso con el medio ambiente sino que también es más económico con respecto a los procesos químicos y físicos. En algunos de los procesos



---

se emplean materiales inocuos para el medio ambiente como son las hojas o la corteza de árboles y plantas. Los extractos obtenidos a partir de esta biomasa contienen antioxidantes, entre los cuales los más importantes son los compuestos polifenólicos, y en menor medida azúcares reductores, bases nitrogenadas y aminoácidos (Casal y col., 2015).

Las nanopartículas se forman por contacto directo extracto-disolución del metal, produciéndose la reducción de los cationes metálicos en disolución, actuando el extracto con capacidad antioxidante como un sustituto. Esta alternativa de síntesis presenta varias ventajas destacables como niveles de toxicidad mucho menores, no genera reactivos agresivos, ni genera subproductos nocivos para el medioambiente y constituye una alternativa de bajo coste. Por otro lado, la matriz de los extractos actúa en ocasiones como estabilizante, que disminuye la agregación de las partículas metálicas formadas sin necesidad de añadir algún otro agente dispersante. Otra ventaja a destacar es la posible valorización de biomasa que pueda ser considerada material de desecho. (Casal y col., 2015).

Es por eso que en el presente trabajo aprovechando los beneficios de la microfibrilla celulosa (MC) como un sorbente, se extraerá celulosa a partir de hoja de *Moringa oleífera Lam* considerado como una planta sin valor económico industrial, y considerado su existencia por algunas naciones. A partir de la celulosa obtenida se sintetizarán nanopartículas de Fe y microfibrilla celulosa aprovechando este material como un promotor biosorbente, útil en la remoción de contaminantes en solución acuosa como el Cadmio (II) que tiene un gran impacto ambiental por su persistencia y toxicidad como uno de los metales más peligrosos (Pérez García & Azcona Cruz, 2012).

## HIPÓTESIS

Las nanopartículas de Fe soportados en microfibrilla de celulosa (MC) de *Moringa oleífera Lam* tienen características superficiales que propiciará las condiciones adecuadas para la adsorción del Cadmio (II) en soluciones acuosas a escala laboratorio en un sistema por lote.



---

## CAPITULO III

### OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el proceso para la remoción de Cadmio (II) mediante adsorción, a partir de Nanoparticulas de Fe soportadas por microfibrilla de celulosa de residuos *Moringa oleífera Lam* en un sistema por lote.

#### 3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Crear la síntesis de nanoparticulas de Fe mediante métodos fisicoquímicos y métodos mecánicos.
- Caracterizar el material para obtener información de sus propiedades fisicoquímicas y de superficie.
- Determinar las cinéticas de equilibrio e isothermas de adsorción de Cadmio (II) con el material obtenido.



---

## CAPITULO IV

### ANTECEDENTES

#### 4.1. ANTECEDENTES DE ADSORCIÓN DE CADMIO

Los problemas de contaminación han adquirido tal magnitud y diversidad que la sociedad ha ido tomando cada vez mayor conciencia de los riesgos actuales y potenciales. Como resultado de la presión social generada, es necesario que especialistas sólidamente formados les ofrezcan soluciones realistas. Se encuentran diversos estudios que explican los fundamentos teóricos de la contaminación y la tecnología para resolver algunos de ellos. (Jiménez Cisneros, 2001)

(Cacelín, 2016). La *Moringa oleífera Lam* contiene péptidos catiónicos con la capacidad de facilitar la remoción de partículas suspendidas en el agua, los cuales se ha demostrado, a través de otros estudios, pueden sustituir los coagulantes químicos ocupados en las plantas de tratamiento, pues estos podrían representar un peligro para la salud humana. “Ayuda en la remoción de partículas, es decir, quita la turbidez del agua, eliminando también algunos microorganismos, reduce la dureza y algunas sales de calcio o magnesio; sin embargo, es solamente una etapa en el tratamiento de agua, ya sea agua residual o de agua que se pretende potabilizar. Por esta razón, la *Moringa oleífera Lam* se coloca como un potencial sustituto de estos químicos de manera amigable con el medio ambiente y con la salud.

(Plaza C., 2012) Estudio de remoción de metales pesados (mercurio, zinc, cadmio, cromo y níquel) de soluciones acuosas empleando algas marinas *Macrocystis pyrifera* y *Undaria pinnatifida*, provenientes de la Patagonia Argentina. Dicho trabajo consistió en determinar el tiempo de adsorción de metales, encontrado un menor tiempo para Ni (II) (1h), luego Zn(II) (2 h), Cd(II) (2h), Cr(III) (6h) y finalmente Hg(II) (24 h), además reportó que el pH es un factor clave para la adsorción de metales pesados.



(Vizcano M. & Fuentes M., 2015) Se propusieron disminuir la concentración de metales (Cd, Pb y Zn) evaluando su remoción con algas rojas, cáscaras de naranja y tuna guajira; para ello estudiaron la influencia del pretratamiento y empaquetamiento en un sistema batch, empleando soluciones de sodio y calcio. Obteniendo una mayor capacidad de sorción cuando las algas fueron tratadas con NaOH 0.1 N, naranja y la tuna con NaOH y  $\text{CaCl}_2$  0.2 M y una eficiencia mayor de 95% de las tres biomásas para remover Cd y Pb, en tanto que el Zn fue removido con una eficiencia (62%) al emplear tuna modificada como sorbente.

(Cuizano y col., 2009) Evaluaron la adsorción de distintos iones metálicos, entre ellos cadmio con las algas marinas pardas *Lessonia Nigrescens Bory* y *Macrocystis integrifolia Bory*. Encontrando un fuerte efecto del pH en la química acuosa del ion metálico dominado hidroxocomplejos, lo cual es condicionado por la propia acidez del catión; también que ambas algas adsorben preferentemente el ion Pb (II) y Cd (II), siendo la afinidad de estas algas con los iones estudiados como indica la tendencia:  $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn}$  y Cu.

(Cabanillas R., 2016) Estudió el efecto del pH y el tamaño de partícula de *Chondracanthus chamissoi* en adsorción de cromo del efluente de curtiembre “Chimú SAC; las variables de pH fueron 3, 4, 5 y 6 y de tamaño de partícula del alga de 0.850, 0.430, 0.25 y 0.1509 mm respectivamente; se trabajó a una velocidad de agitación 200 rpm y tiempo de agitación de 1 hora y una concentración (40g/L), el volumen de muestra fue de 100 mL. Encontró que el tamaño de partícula de *Chondracanthus chamissoi* influye en la adsorción de cromo, siendo el pH óptimo 3 y el tamaño de partículas del alga de 0.250 mm que permitieron una mayor adsorción obteniendo un 56.33 % de adsorción.

(Ponce y col., 2018) Evaluaron la remoción de iones de cadmio Cd (II) a partir de una disolución acuosa sobre cantera Blanco Cancún y Tezontle rojo, para ello utilizaron una fracción menor a 2000  $\mu\text{m}$ , a 23 °C en condiciones dinámicas de lecho empacado; se investigó el porcentaje de extracción de cadmio mediante cinéticas de adsorción, y ese dato se calculó la capacidad de adsorción total y el tiempo de vida útil de la columna de sorción.



El flujo volumétrico fue de 0.018 L/min y una concentración inicial de 861.75 mg/L a pH 7.5. Se encontró que con cantera Blanco Cancún se obtiene un porcentaje máximo de extracción de 99.59 al primer minuto de contacto, en comparación con 5 tezontle de 83.78. Sin embargo, obtuvo una mayor capacidad de adsorción total de 3.60 mg y 6.62 mg respectivamente.

(Patrón P., 2012) Evaluó la factibilidad del uso de un sistema de flujo continuo para la remoción de iones de cadmio y cobre de soluciones acuosas utilizando bacterias, hongos, plantas y algas con capacidad de asimilar metales de manera activa (bioacumulación) y/o pasiva (biosorción). Encontró que las especies de *Sargassum sp poseen* una alta capacidad de remoción de metales y gran rapidez, siendo para *Sargassum lapazeanum* y *S. sinicola* de 71.2 y 62.4 mg/g de Cd (II) y 62.50 y 49.62 mg/g de Cu (II) respectivamente.

(Quiroz V., 2017) Evaluó la eficiencia de la biosorción del alga marina parda *Macrocystis Pyrifera* en la reducción de cobre en soluciones acuosas a nivel de laboratorio, para ello se preparó una solución con una concentración de 1.97 mg/L, a diferentes pH 5, 6 y 7 y masas del alga distintita de 0.25, 0.75, 1.25 y 1.75g, respectivamente. Encontrando que la masa y pH óptimos fueron de 1.25 g y de 5 que permitieron una eficiencia del 95.01 % y una máxima capacidad de absorción de 6.67 mg/g.

(Navarro y col., 2006) Reportaron la utilización de masa algal (*Ascophyllum nodosum*) muerta como biosorbente en la remoción de cadmio (II) de soluciones acuosas; encontrando que a pH 5.6, con una masa de 10mg de adsorbente, de diámetro de partícula menor de 75mm y a condiciones ambientales se obtuvo la máxima capacidad de adsorción de 529.4 mg/g además el mecanismo de adsorción está basado en la geometría del polímero, la acidez del metal y la estabilidad del quelato cadmio-polímero.

#### 4.2. ADSORCION DE CADMIO EN MEDIO ACUATICO

Los metales pesados incluyen a elementos esenciales como el hierro y también a metales tóxicos como el cadmio y el mercurio. La mayoría de ellos tiene una marcada



---

afinidad por el azufre evitando la función de las enzimas y formando enlaces con ellas a través de sus grupos con azufre. (Meza & Mallaupoma, 2018).

Los iones de cadmio, cobre, plomo y mercurio se unen a las membranas celulares, impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular. Los metales pesados también pueden precipitar biocompuestos de fosfato o catalizar su descomposición. Las altas concentraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociados a sulfuros tales como el arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), plomo (Pb) y zinc (Zn) pueden atribuirse a la minería lo cual son causa del fuerte impacto en el medio ambiente (Meza & Mallaupoma, 2018).





---

## CAPITULO V

### MARCO TEÓRICO

#### 5.1 EL AGUA EN MÉXICO Y SU CONTAMINACIÓN

El agua tiene grandes diferencias en su distribución espacial y temporal que limitan su disponibilidad, además de las presiones ejercidas al sistema hidrológico. Actualmente la cantidad disponible para todos los usos están escaseando. En el Informe Global de Riesgos en 2018 la crisis por el agua se ubica en la quinta posición. Ante esta situación se plantean nuevos retos frente a la falta progresiva del vital líquido. El agua, como activo económico no producido, es un recurso renovable, toda se recicla y se vuelve a disponer de ella a través del ciclo natural, esto sucede en el largo plazo, pero en el corto plazo no es reutilizable: Para que pueda ser reutilizable debe ser depurada y regenerada. Las aguas depuradas son las aguas residuales que pasan por un tratamiento que permite adecuar su calidad a las normas establecidas y las aguas regeneradas son las aguas residuales depuradas que han pasado por un procedimiento de tratamiento complementario de depuración que permite ajustar su calidad al uso al cual se destinara. Los posibles usos para esa agua regenerada serían aquellos en los que la calidad y las propiedades del agua no requieren un control tan estricto (no son aptas para el consumo humano) (Cruz y col., 2018).

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



La problemática de acceso a fuentes de agua con la calidad y disponibilidad adecuada para abastecimiento humano es un tema de vital importancia tanto para las autoridades como para la sociedad en general. En México, la cobertura nacional de agua potable es del 92.5 %, (95.7 % en zonas urbanas y 81.6 % en zonas rurales). En sistemas de alcantarillado, la cobertura nacional es de 91.0 % (96.6 % en zonas urbanas y 74.2 % en zonas rurales) (CONAGUA, 2015).

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

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) divide la contaminación del agua en las siguientes seis categorías:

1. Los residuos biodegradables se componen principalmente de desechos humanos y animales. Cuando residuos biodegradables entran en el suministro de agua, los residuos constituyen una fuente de energía (carbono orgánico) para bacterias. El carbono orgánico se convierte en dióxido de carbono y agua, que puede causar la contaminación atmosférica y la lluvia ácida; Si hay un gran suministro de materia orgánica en el agua, las bacterias (aeróbicas) consumidoras de oxígeno se multiplican rápidamente, consumen todo el oxígeno disponible, y matan a toda la vida acuática.
2. Los nutrientes vegetales, tales como fosfatos y nitratos, entran en el agua a través de las aguas residuales, la ganadería y la escorrentía de fertilizantes. Los fosfatos y nitratos también se encuentran en la industria. Cuando hay demasiado nitrógeno o



---

fósforo en un suministro de agua (0.3 mg/L para el nitrógeno y 0.01 mg/L para fósforo), las algas empiezan a desarrollarse tornándose el agua verde y turbia, viscosa, y con mal olor.

3. El calor puede ser una fuente de contaminación en el agua. Como la temperatura del agua aumenta, el oxígeno disuelto disminuye. Peces y plantas requieren ciertas temperaturas y los niveles de oxígeno para sobrevivir, así que la contaminación térmica a menudo reduce la diversidad de vida acuática en el agua.
4. El sedimento es una de las fuentes más comunes de contaminación del agua. El sedimento se compone de mineral o materia sólida orgánica que se lava o se sale por la tierra en las fuentes de agua. Los sedimentos pueden causar grandes problemas, ya que puede obstruir los sistemas municipales de agua, sofocar la vida acuática, y hacer que el agua sea cada vez más turbia. Y, el agua turbia puede causar contaminación térmica, porque absorbe más radiación solar.
5. Los productos químicos peligrosos y tóxicos son generalmente materiales hechos por el hombre que no se utilizan o se eliminan adecuadamente. Las fuentes puntuales de contaminación química incluyen los vertidos industriales y los derrames de petróleo. Las 10 fuentes no puntuales de contaminación química incluyen la escorrentía de las calles pavimentadas y el escurrimiento de plaguicidas.
6. Contaminantes radiactivos incluyen descargas de aguas residuales de las fábricas, hospitales y las minas de uranio. Estos contaminantes también pueden provenir de isótopos naturales, tales como el radón. Los contaminantes radiactivos pueden ser peligrosos, y tardan muchos años hasta que estas sustancias ya no se consideren peligrosas (Vargas Ramos, 2015)

## 5.2 CONTAMINACIÓN DE AGUAS POR METALES PESADOS

La contaminación del agua, aire y suelo por metales pesados es uno de los problemas ambientales más severos, además de ser muy difícil de resolver. Las fuentes más comunes



de contaminación por dichos metales son: los procesos de petróleo, las plantas generadoras de energía y los procesos metalúrgicos. De éstos, el Cadmio (II) es un metal pesado que alcanza el medio ambiente entre otras razones por acción antrópica, ya que es utilizado en galvanoplastia, como protector contra la corrosión, estabilizador de plásticos, etc. Su eliminación del medio ambiente es prioritaria debido a su elevada toxicidad, ya que es carcinogénico, embriotóxico, teratogénico y mutagénico, puede causar hiperglicemia, reducir el sistema inmunológico y anemia, debido a que interfiere con el metabolismo del hierro (Acosta y col., 2007).

La mayoría de 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 (Guixia y col., 2011). 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 (Fazil y col., 2012). Las aguas procedentes de las industrias contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y el arsénico son muy tóxicas para la flora y la fauna terrestre y acuáticas.

Las normas oficiales mexicanas contra la contaminación ambiental (publicadas en el diario oficial del 18 de octubre de 1993) consideran metales contaminantes del agua en orden de importancia por su abundancia empezando con Aluminio, Plata, Cadmio, Arsénico, Cobre, Hierro, Mercurio, Cobalto, Vanadio, Manganeso, Níquel, Zinc, Magnesio, Antimonio, Cromo, Selenio, Titanio, Berilio, Estaño, Boro, Molibdeno, Tugsteno, Germanio, Bismuto, Plomo y Telurio.

La aplicación de la adsorción en la purificación de aguas residuales presenta un gran potencial, pues las biomasa de celulosa son naturales, se pueden obtener fácilmente en grandes cantidades, son económicas, reutilizables, emplear dos o más de manera simultánea



y remover selectivamente diferentes iones metálicos de soluciones acuosas, los cuales pueden ser fácilmente liberados y recuperados (Acosta y col., 2007).

### 5.3 CADMIO (II)

Uno de los mayores agentes tóxicos asociado a contaminación ambiental e industrial es el cadmio (II), pues reúne cuatro de las características más temidas de un tóxico:

- Efectos adversos para el hombre y el medio ambiente.
- Bioacumulación.
- Persistencia en el medio ambiente.
- “Viaja” grandes distancias con el viento y en los cursos de agua.

El cadmio (II) no es biodegradable y conduce a la bioacumulación. Los metales pesados no se metabolizan fácilmente, por lo que pasan al corriente sanguíneo causando daño a diversos órganos durante el tiempo. Entre los efectos de salud que presentan ambos contaminantes se encuentran problemas en la gestación y reproducción, alta presión sanguínea, trastornos agudos y crónico, problemas digestivos, desórdenes nerviosos, problemas neurológicos, dolores musculares y articulares. (Ramirez, 2002).

Este mismo tiene relación estrecha con el zinc, con el que se encuentra asociado en la naturaleza. Es un metal dúctil, de color blanco con un ligero matiz azulado. Es más blando y maleable que el zinc, pero poco más duro que el estaño. El cadmio (II) se obtiene principalmente por la fabricación de pilas de níquel-cadmio y subproducto de la extracción, fundición y refinamiento de zinc, plomo y cobre (Ramirez, 2002).

Los límites máximos permisibles de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Norma Oficial Mexicana; han establecido un límite máximo de descarga en cuerpo de agua de 0.5 mg/L de Cd, en promedio mensual. Y la normatividad mexicana para aguas residuales industriales de efluentes y para consumo humano (NMX-AA-051-SCFI-2016; NOM-201-SSA1-2015;



NOM 01, 02 y 03 SEMARNAT) ha establecido un límite máximo de 0.003 mg/L de Cd (Chitpong & Husson, 2017).

#### 5.4 APLICACIONES DEL CADMIO

La producción anual de cadmio ronda las 20 000 toneladas aproximadamente tres cuartas partes del cadmio producido se emplea en la fabricación de baterías (especialmente en las baterías de níquel-cadmio). Otra parte importante se emplea en galvanoplastia (como recubrimiento). También algunas sales se emplean como pigmentos, por ejemplo, el sulfuro de cadmio se emplea como pigmento amarillo. Otro uso tiene lugar en aleaciones para rodamientos debido a su bajo coeficiente de fricción y muy buena resistencia a la fatiga.

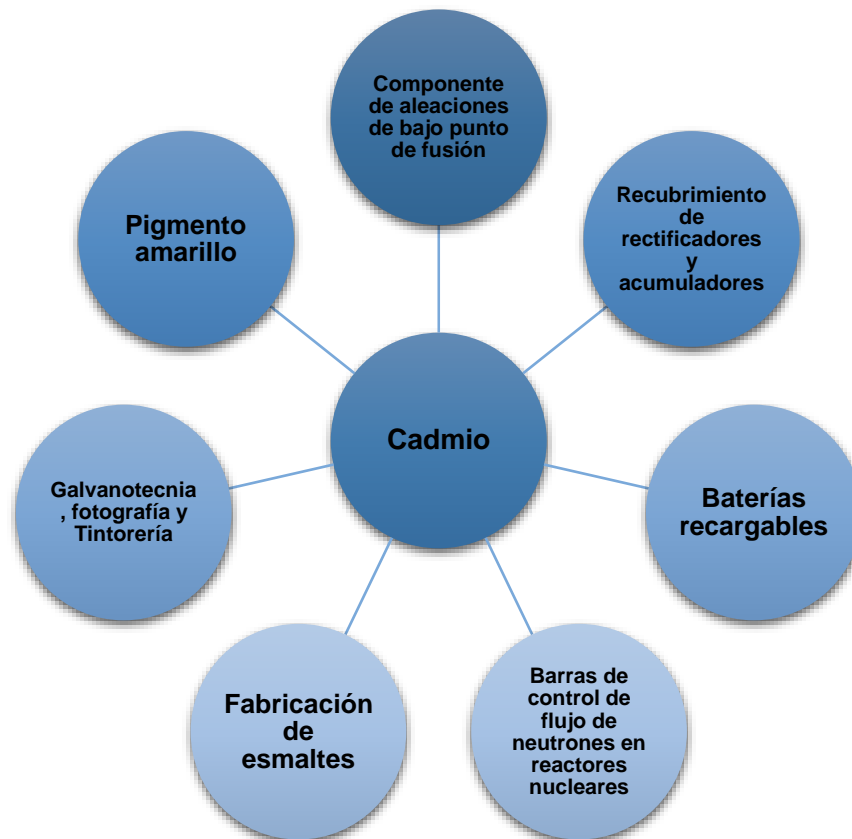


Figura 1. Aplicaciones de Cadmio



---

## 5.5 ADSORCIÓN

Los procesos de adsorción e intercambio iónico son los más utilizados para la eliminación de contaminantes tipo inorgánico en soluciones acuosas, sobre todo para aquellas aguas que contienen metales pesados u otras especies químicas inorgánicas. El desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología ha mostrado un notable potencial para la solución de los problemas ambientales. Para resolver los defectos de sorbentes 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 nanoestructuras que han mostrado una eficiencia mucho más alta y las tasas de remoción más rápidas en el tratamiento del agua. (Cañizares V., 2000).

La selección del método de tratamiento para este tipo de contaminantes depende de la concentración del contaminante en el efluente y del costo del tratamiento (Safoniuk, 2004). El proceso de adsorción se utiliza para referirse a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa completa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso (Cañizares V., 2000).

La adsorción es uno de los procesos de tratamiento físico-químico más eficaz en la eliminación de metales. Un adsorbente puede ser considerado como de bajo costo o abundante en la naturaleza, requiere poco procesamiento y es un subproducto de los residuos de la industria sin valor económico (Wan Ngah & Hanafiah, 2008)

El proceso involucra una fase sólida y una fase líquida que contienen las especies disueltas que van a ser sorbidas. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La calidad del sorbente está dada por la cantidad del sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada (Cañizares V., 2000), es decir, es un proceso de transferencia



de masa por el cual una sustancia se transfiere desde la fase líquida a la superficie de un sólido.

### 5.5.1 PROCESO DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción se presenta en 4 etapas cinéticas principales:

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

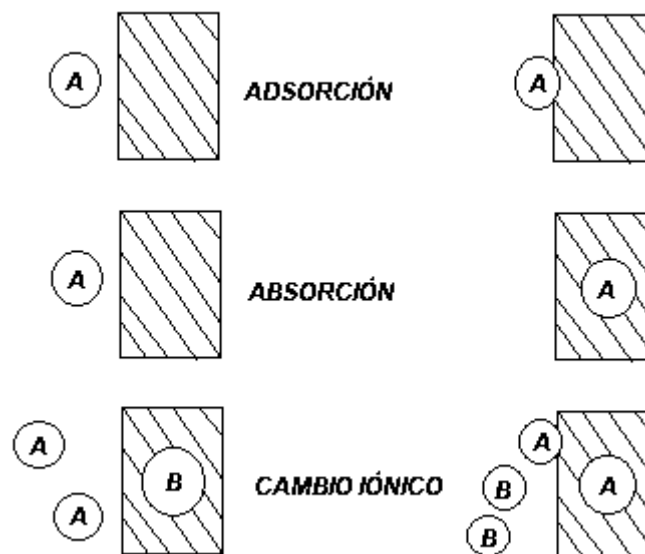


Figura 2. Procesos de Sorción





---

## 5.5.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN

La eliminación de diferentes contaminantes en agua depende de diferentes parámetros importantes como lo que existen diferentes factores que pueden intervenir de forma positiva y negativamente en los procesos de adsorción. En el caso de los procesos de biosorción por lotes para la eliminación de contaminantes de adsorción tales como metales iónicos o colorantes, los factores, más importantes incluyen pH de la solución, temperatura, fuerza iónica, concentración inicial de contaminantes, la dosis del biosorbente, tamaño del biosorbente, velocidad de agitación, y también la coexistencia de otros contaminantes (Vargas Ramos, 2015)

## 5.6 MODELOS DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN.

Un gran número de modelos con diferentes grados de complejidad se han desarrollado para investigar el mecanismo de bioadsorción de metales. Algunos de estos modelos permiten describir la dinámica de la tasa de adsorción de soluto, así como el tiempo de morada de adsorción de adsorbato en la interfase solución sólida (Lara y col., 2017).

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 M., 2017). 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 la cinética y las condiciones de equilibrio de adsorción utilizando modelos matemáticos, tabla 1. Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones.

Entre los modelos o ecuaciones más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir, Freundlich y Freundlich-Langmuir.

*Tabla 1. Ecuaciones de Isotermas y Cinéticas*

MODELOS DE ISOTERMAS		MODELOS DE CINÉTICAS	
<b>LANGMUIR</b>	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	<b>PSEUDO-PRIMER ORDEN</b>	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
<b>FREUNDLICH</b>	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	<b>PSEUDO-SEGUNDO ORDEN</b>	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$
<b>FREUNDLICH-LANGMUIR</b>	$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n_{LF}}}{1 + A C_e^{1/n_{LF}}}$	<b>ELOVICH</b>	$q_t = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt)$
q <sub>t</sub> = Capacidad de adsorción (mg/g)		q <sub>e</sub> = Cantidad de cadmio retenido en el sorbente (mg/g)	
q <sub>m</sub> = Máxima capacidad de adsorción (mg/g)		A y B= Constantes (mg/g*min) y (g/mg)	
t = Tiempo de adsorción (min)		k <sub>1</sub> = Constante pseudo-primer orden (min <sup>-1</sup> )	
C <sub>e</sub> = Concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L)		k <sub>2</sub> = Constante pseudo-segundo orden (g/mg*min)	
K <sub>F</sub> y n <sub>F</sub> = Constante de Freundlich (mg/g)*(L/mg) <sup>1/n</sup>		K <sub>L</sub> = Constante de equilibrio de Langmuir (min <sup>-1</sup> )	



### 5.6.1. MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR

Los modelos lineales más sencillos, se desarrollaron para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa de moléculas de adsorbatos, en la superficie del adsorbente. El cual se asume que la energía de adsorción se produce solamente en determinados lugares y no tiene una interacción entre las moléculas retenidas

Las consideraciones básicas del modelo de Langmuir son (Marín, 2011):

1. Las moléculas son adsorbidas en sitios definidos en la superficie del adsorbente.
2. Cada sitio puede acomodar solamente a una molécula (monocapa).
3. El área de cada sitio es una cantidad fija determinada solamente por la geometría de la superficie.
4. La energía de adsorción es la misma en todos los sitios.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Donde:

$q_e$  = Cantidad de cadmio retenido en el sorbente (mg/g)

$C_e$  = Concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L)

$q_m$  = Máxima capacidad de adsorción (mg/g)

$K_L$  = Constante de equilibrio de Langmuir ( $\text{min}^{-1}$ ), se refiere a la energía de adsorción.



### 5.6.2. MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH

Es el modelo más ampliamente utilizado como modelo de isoterma no lineal. Es una expresión empírica que implica la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios de adsorción y sus energías (Marín, 2011). La ecuación de Freundlich se rige por la fórmula general:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

Donde:

$q_e$  = Cantidad de cadmio retenido en el sorbente (mg/g)

$C_e$  = Concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L)

$K_F$  = Constantes de Freundlich (mg/g)\*(L/mg)<sup>1/n</sup>

$n_F$  = Intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente

### 5.6.3. MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR-FREUNDLICH

La ecuación de Langmuir escribe una adsorción fuerte sobre superficies homogéneas, por lo que se considera el exponente n que da la heterogeneidad, y como resultado de la ecuación de Langmuir-Freundlich (Marín, 2011):

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n_{LF}}}{1 + A C_e^{1/n_{LF}}}$$



Donde:

$q_e$  = Cantidad de cadmio retenido en el sorbente (mg/g)

$C_e$  = Concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L)

$K_{LF}$  y  $n_{LF}$  = Constante de Freundlich-Langmuir empíricas.

$A$  = Constante de Freundlich-Langmuir empíricas (mg/g\*min)

#### 5.6.4. MODELO CINETICO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

Estudios numerosos han reportado que la cinética Lagergren es válida para evaluar la adsorción de metales. La ecuación de velocidad Lagergren fue la primer ecuación de velocidad para el sistema de adsorción de líquido/sólido basado en la capacidad del sólido; y es una de las ecuaciones más utilizadas, representando la tasa de adsorción para la adsorción de un soluto en una solución líquida (Marín, 2011). Siendo el modelo matemático el siguiente:

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

Donde:

$q_t$  = Capacidad de adsorción (mg/g)

$q_e$  = Cantidad de cadmio retenido en el sorbente (mg/g)

$k_1$  = Constante pseudo-primer orden (min<sup>-1</sup>)

$t$  = Tiempo de adsorción (min)

$K_L$  = Constante de equilibrio de Lagergren (min<sup>-1</sup>)



### 5.6.5. MODELO CINETICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

Este modelo supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. Muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados (Marín, 2011). En este caso, la ecuación de velocidad de adsorción se expresa como:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

Donde:

$q_t$  = Capacidad de adsorción (mg/g)

$q_e$  = Cantidad de cadmio retenido en el sorbente (mg/g)

$k_2$  = Constante Pseudo-segundo orden (g/mg\*min)

$t$  = Tiempo de adsorción (min)

### 5.6.6. MODELO CINETICO DE ELOVICH

La ecuación de Elovich ha sido utilizada comúnmente en la cinética de quimisorción de gases en sólidos; sin embargo, algunos investigadores han empleado también este modelo en sistemas de sorción de sólido-liquido, especialmente en la sorción de metales pesados. Y supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea (Marín, 2011). Este modelo es representado por la ecuación siguiente:

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt)$$



Donde:

$q_t$  = Capacidad de adsorción (mg/g)

A y B= Constante Elovich (mg/g\*min) y (g/mg)

t = Tiempo de adsorción (min)

## 5.7 UNIÓN Y CONCENTRACIÓN

En el biosorbente se identifican diferentes grupos químicos que contribuyen al proceso de retención; entre los que se pueden citar los hidroxilos, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, y fosfodiéster. Es importante tener en cuenta los siguientes factores: cantidad de sitios en el material, accesibilidad del sitio, estado químico del sitio (disponibilidad), afinidad entre el sitio y el adsorbato (fuerza de unión). Sin embargo, en biosorción, la mayoría de los sitios de unión son ácidos (Vargas Ramos, 2015).

Cantidades mayores del material generan un decremento en la cantidad de sorbato por unidad de peso del biosorbente, pero incrementa la eficiencia de remoción. El corto tiempo de contacto con la biomasa sugiere que la adsorción en la superficie externa del biosorbente es el principal mecanismo de retención (Vargas Ramos, 2015).

## 5.8 MICROFIBRILLAS

Existen dos tipos principales de extracción de celulosa el primero se inicia en el propio material lignocelulósico, mientras que el segundo inicia en el tratamiento de la pulpa celulósica o de la celulosa con alto grado de pureza. En el proceso de extracción de celulosa se manejan varios métodos técnicos entre los que se encuentran: Mecánicos (cryocrushing, molienda), Alta presión por homogenización, Biológicos (hidrólisis enzimática), Ultrasónico y Químico (hidrólisis ácida).



---

Los materiales lignocelulósicos están integrados principalmente de tres constituyentes poliméricos: la celulosa, hemicelulosas (que en conjunto se les llama holocelulosa) y lignina los cuales están asociados los unos con los otros y son los que finalmente sirven de soporte estructural a la pared celular (Guarnizo y col., 2009)

Las microfibrillas son estructuras cristalinas formadas por cadenas lineales de celulosa con un diámetro de entre 20 y 30 nm y formadas por unas 2000 moléculas de celulosa entre las que se establecen enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las cadenas y expuestas, haciéndolas impenetrables al agua y originando unas fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales. Su longitud y espesor varía según la planta o árbol en el que se encuentre. (Guarnizo y col., 2009).

### 5.8.1 QUÍMICA DE LA CELULOSA

La celulosa es un polímero natural, formado por moléculas de  $\beta$ -D-Glucosas que se enlazan para formar las cadenas de celulosa. Las unidades de azúcar se unen cuando el agua es eliminada mediante la combinación del  $H^+$  y el grupo  $OH$ . La unión de dos azúcares produce un disacárido llamado celobiosa. En la cadena de celulosa, las unidades de glucosa están formadas por anillos de 6 miembros, llamado piranosas. A ellos se suman los átomos de oxígeno individuales (acetal) entre el C-1 del anillo de una piranosa y el C-4 del anillo siguiente. Dado que una molécula de agua se pierde debido a la reacción de un alcohol y un hemiacetal para formar un acetal, las unidades de glucosa en el polímero de celulosa se denominan como anhidroglucosa (Susheel y col., 2011)

La disposición espacial o estereoquímicas de estos enlaces acetal son muy importantes. Los anillos de piranosa de la molécula de celulosa tienen todos los grupos de hidrógeno orientados hacia fuera de la periferia de los anillos (posición ecuatorial). La estereoquímica en los carbonos 2, 3, 4 y 5 de la molécula de glucosa son fijas, pero en forma de piranosa, el hidroxilo en C-4 puede acercarse al carbonilo en C-1 del otro lado.





La unidad de celulosa nativa (celulosa I) es el nombre que se otorga al ordenamiento geométrico que se repite en los ejes principales de la estructura cristalina para formar el volumen total del cristal. En dependencia de la estructura cristalina existen diferentes tipos de celulosa que se denominan: celulosa I, celulosa II, celulosa III y celulosa IV, (Susheel y col., 2011).

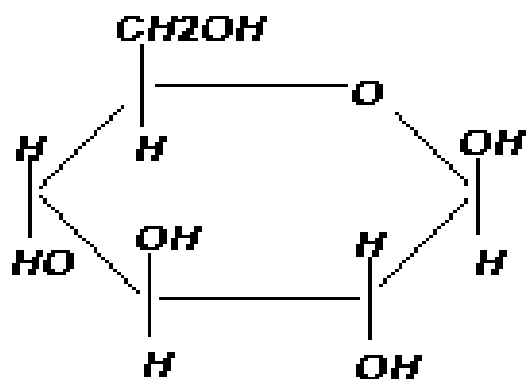
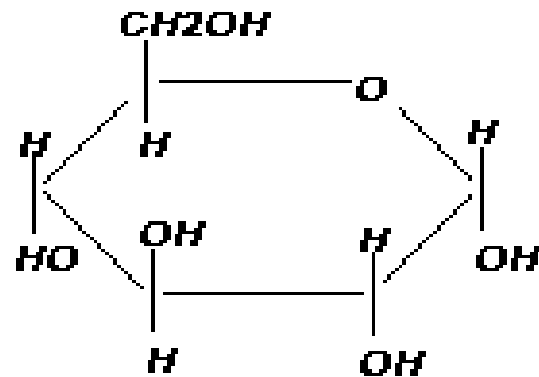


Figura 3. Celulosa

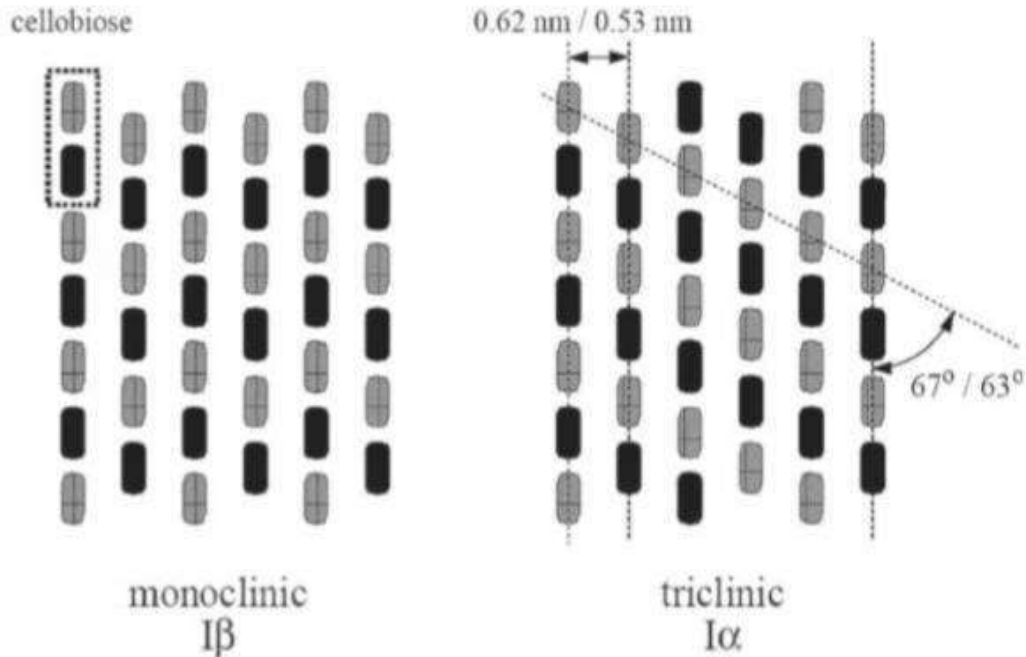


Figura 4. Tipos de Celulosa (Jyoti & Rameshwar, 2012).

La celulosa I presenta todas las cadenas de celulosa paralelas y ningún enlace de hidrógeno entre cadenas. En esta celulosa I coexisten dos fases: la celulosa I $\alpha$  (triclínico) y la celulosa I $\beta$  (monoclínico) en proporciones que varían dependiendo de su origen; I $\alpha$  es la celulosa que se encuentra en mayor cantidad en algas y bacterias mientras que la celulosa I $\beta$ , es la forma principal en plantas superiores (Jyoti & Rameshwar, 2012).

La molécula de celulosa contiene tres tipos diferentes de unidades de anhidroglucosa, el extremo reductor con un grupo hemiacetal libre (o aldehído) en C-1, el extremo no reductor con un hidroxilo libre en C-4 y los anillos internos se unen en C1 y C-4. Debido a la longitud de la cadena, predominan los grupos alcohol de las unidades internas (Susheel y col., 2011).

Los grupos OH libres en la cadena C-2, C-3, y C-6 tienen posibilidades mayores para formar enlaces de hidrógeno con otro polisacárido. Por lo tanto un número de nanofibras se unen a través de enlaces de hidrógeno intermolecular entre sí para formar microfibras y luego a fibras de celulosa microscópicas. Los grupos OH son también sitios activos para las



modificaciones químicas (Jyoti & Rameshwar, 2012). La reactividad del grupo hidroxilo en C-6 es mucho menor que los que están en C-2 y C-3 (Susheel y col., 2011).

Estos grupos hidroxilo y su capacidad para formar enlaces de hidrógeno juegan un papel importante en la dirección cristalina y también rige las propiedades físicas de celulosa (Siqueira y col., 2010). Su fórmula molecular general es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  y la densidad es  $1,50 \text{ g/cm}^3$  (Jyoti & Rameshwar, 2012).

Resumiendo se puede considerar que los cristales tienen diferentes enlaces en cada dimensión, estando en la primera dimensión los enlaces covalentes provocados por algunos puentes de hidrógeno a lo largo de las cadenas celulósicas, que nos daría la longitud y como consecuencia de un grado de polimerización muy alto, fibras muy largas. En la segunda dimensión están los enlaces de hidrógeno que mantienen a las cadenas juntas en láminas.

#### 5.8.2 REACTIVIDAD DE LA CELULOSA

La estructura de la celulosa se puede modificar para permitir su utilización en una amplia variedad de productos comerciales. Estas modificaciones de la celulosa suponen la conversión de los grupos hidroxilo en otros grupos funcionales. En el proceso la molécula de celulosa se degrada parcialmente y es mucho más soluble en disolventes orgánicos. En este estado soluble se transforma en láminas o en hilos finos, y cuando se adicionan otros disolventes para volverla a precipitar o se invierte la reacción química inicial, se genera la celulosa en una nueva forma más útil (Ege, 2004)

Las modificaciones típicas son esterificaciones y eterificaciones de los grupos hidroxilos, logrando cambios drásticos en las propiedades originales de la Celulosa. Además se puede insertar radicales e iones; alcanzar acetilaciones y oxidaciones. (Carchi M, 2014). La imagen muestra un amplio esquema de las diferentes reacciones que pueden llevarse en los diferentes grupos funcionales en la celulosa.

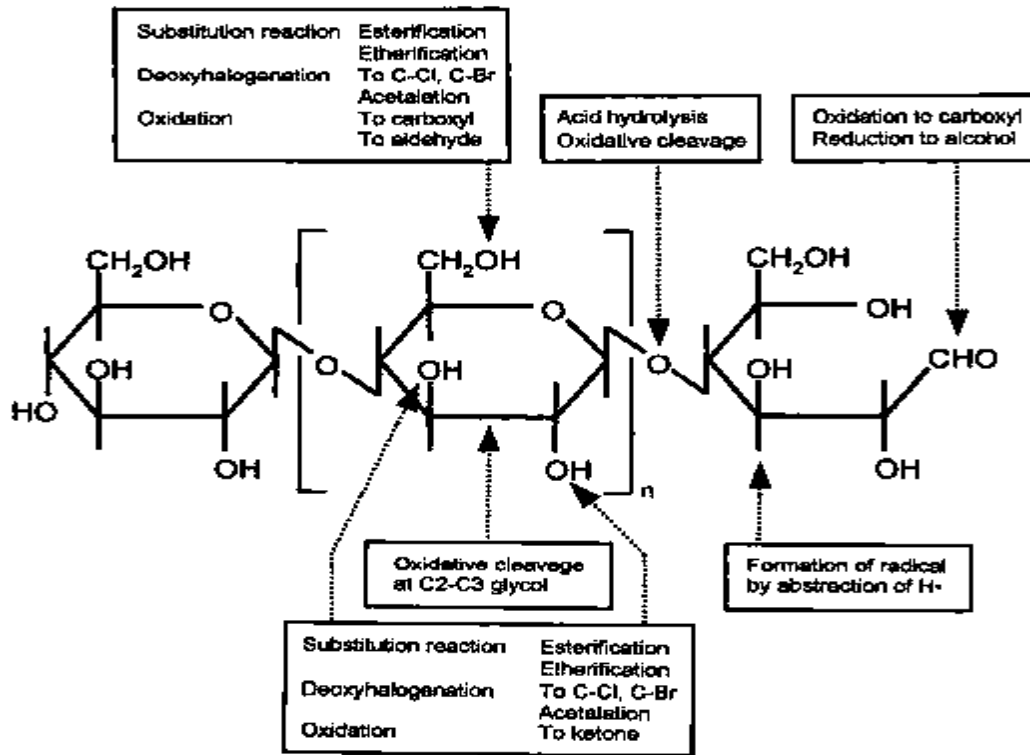


Figura 5. Reacciones de Celulosa (Carchi M, 2014)

### 5.8.3 HEMICELULOSA

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

### 5.8.4 LIGNINA

La lignina es una compleja red dendrítica de fenil propeno que actúa como aglutinante en las fibras de celulosa para dar la morfología exacta de la pared celular vegetal (Jyoti & Rameshwar, 2012). La unión entre las unidades básicas se realiza predominantemente a



través de enlaces éter, alquil-arílicos, y en menor proporción por enlaces carbonocarbono alquil-arilo, siendo mucho menos abundantes las uniones de ambos tipos alquil-alquílicas y aril-arílicas (Espitia S., 2010). La lignina puede considerarse una red polimérica tridimensional al azar formada por unidades de fenilpropano unidas entre sí en diferentes posiciones. No se ha podido, definir la estructura exacta de la lignina, pero lo que sí parece evidente, de todas las estructuras propuestas para las ligninas, es el gran contenido de núcleos aromáticos como se muestra en la figura 6 (Castillo y col., 2012).

#### 5.8.5. EXTRACCIÓN DE CELULOSA Y SUBPRODUCTOS

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

Las fibras de cultivos como el lino, cáñamo, sisal, cultivos de maíz, trigo, arroz, sorgo, cebada, caña de azúcar, piña, plátano y cultivos de coco y los demás, especialmente a partir de subproductos de estas diferentes plantas, pueden llegar a ser de interés creciente. Estas plantas no maderables generalmente contienen menos lignina que la madera y por lo tanto, los procesos de blanqueo son menos exigentes. (Siró & Plackett, 2010).

#### 5.8.6. MADERA.

Aunque la madera es sin duda la fuente industrial más importante de fibras celulósicas, la competencia de los distintos sectores, como los productos de la construcción y las industrias de muebles y la industria de pulpa y papel, así como la combustión de la madera para energía, hace que sea difícil para abastecer a todos los usuarios con las cantidades de madera necesarios a un costo razonable (Siró & Plackett, 2010).



Recientemente se descubrió que tanto las semillas como la corteza de *Moringa oleífera Lam* pueden ser utilizadas para la adsorción de metales pesados como el cadmio, el plomo y el níquel. Adicionalmente, la corteza de *Moringa oleífera Lam* permite un alto grado de recuperación de los metales adsorbidos, llegando a la desorción del 98 % del níquel adsorbido de soluciones acuosas. La efectividad del polvo de corteza de moringa para ser utilizado como biosorbente en varios ciclos de adsorción/desorción fue confirmada en un estudio cinético de la adsorción y una rigurosa caracterización fisico-química, utilizando microscopía electrónica, espectroscopia infrarroja, difusión de rayos X y análisis elemental. También se demostró la efectividad del material para la remoción de plomo, aun en presencia de otros cationes metálicos, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Martin y col., 2013)

#### 5.9. MORINGA OLEIFEIRA LAM.

*Moringa oleífera Lam*, perteneciente a la familia Moringaceae, está compuesta de un solo género con 14 especies conocidas. Originario del sur de Asia, crece cerca de las montañas. Himalaya desde el noroeste de Pakistán hasta el norte de India. Fue introducido en muchos partes del mundo, incluida América (desde México hasta Perú, las islas del Caribe, Paraguay y Brasil) Es un árbol perenne pero de corta duración que puede vivir un máximo de 20 años. Tiene un rápido crecimiento, alcanzando tasas de 1.50 cm / día, alcanzando de 7 a 12 m de altura con gran producción de hojas. (Schrage, 2018).



Figura 6. *Moringa oleífera Lam*



La propagación puede ser a través de semillas (sexuales), plántulas o esquejes (asexuales). Tiene hojas, flores blancas y fragantes y sus frutos largos y triclinados, que aparecen cerca de una vaina marrón (Schrage, 2018).



*Figura 7. Semillas de Moringa oleifera Lam*

Se caracteriza por su gran plasticidad ecológica, ya que se encuentra en diferentes condiciones del suelo, precipitación y temperatura. Tiene las ventajas del cultivo, tolerancia a suelos pobres, alta resistencia a la sequía y facilidad de cultivo. Capacidad de aceptar grandes podas y se adapta mejor a suelos ligeramente ácidos a neutros. (Schrage, 2018)

Esta planta se puede cultivar en muchos tipos diferentes de suelo, sin embargo, tiene limitaciones donde existe la posibilidad de remojo (suelo mal drenado). La temperatura ambiente óptima para su crecimiento es de alrededor de 25-35°C. Tolerar temperaturas momentáneas de hasta 48°C La planta no es muy tolerante frío, pero todavía hay producción de hojas a una temperatura de hasta 14°C. Incluso con la escasez de información sobre la respuesta de la planta a baja temperaturas, ya hay productores que cultivan. Cuando el período comienza con temperaturas más cálidas y la planta se recupera al entrar en la primavera. (Schrage, 2018)



Las diferentes partes de *Moringa oleífera* Lam se usan para el tratamiento de la inflamación, enfermedades cardiovasculares, gastrointestinales, hematológicas, hepáticas, renales, entre otros. Así como puede usarse como floculante natural para purificar, el cómo cortavientos, abono verde y para la producción de miel, etanol y caucho. Por lo tanto, la producción de esta especie de planta puede tener varias aplicaciones en diversos sectores de la economía, contribuyendo también a la sostenibilidad del ecosistema. (Schrage, 2018)

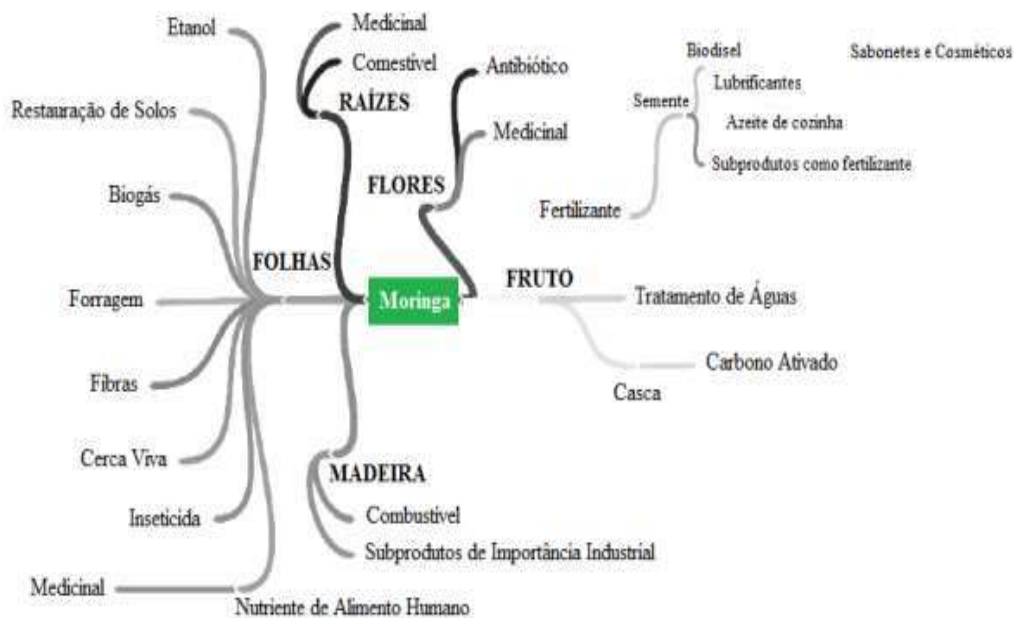


Figura 8. Diagrama de Propiedades de *Moringa oleífera* Lam (Casanova Lugo, 2018)

Un estudio realizado recientemente en Quintana Roo, México, muestra que la densidad de plantación tiene un efecto significativo en el crecimiento de *Moringa oleífera* Lam en suelos gleysoles en condiciones de trópico subhúmedo. Este mismo efecto ha sido registrado en Cuba por (Sosa Rodríguez, 2017), quienes evaluaron diferentes densidades de siembra, registrando que a menor distancia de siembra el aumento en altura total y en el rendimiento de biomasa es mayor, mientras que el número de brotes es significativamente menor (Casanova Lugo, 2018)





La *Moringa oleífera* Lam tolera podas regulares, su emisión de brotes es de 4 a 5 ramas por cada tallo en promedio, con mayor crecimiento de ramas cuando se poda el tallo entre 6 a 8 cm de diámetro. Es tolerante a la sequía debido a su raíz pivotante engrosada, con la capacidad de almacenar hormonas de crecimiento, nutrientes y agua, así como de generar nuevos brotes, incluso en etapas tempranas de su crecimiento como plántula; su potencial como agente promotor de enraizamiento ha sido probado en estacas de especies leñosas con resultados equiparables a enraizadores comerciales (Casanova Lugo, 2018).

También se ha determinado su potencial como fuente para elaborar tortas proteicas para abejas melíferas a partir de sus hojas, así mismo, se ha determinado que a nivel de plántula responde a la fertilización, incrementando su crecimiento (Casanova Lugo, 2018).

#### 5.10. NANOPARTICULAS

Las nanopartículas de celulosa son materiales prometedores que tienen diversas aplicaciones industriales como en plásticos estructurales, revestimientos inteligentes, cosméticos, productos farmacéuticos, materiales para captación de energía solar y muchos usos más que aún se están evaluando. Según (Thompson y col., 2014), hay básicamente dos familias de partículas de celulosa de tamaño nanométrico: nanocristales de celulosa y celulosa microfibrilada (microfibrillas). En la tabla 2.3 se explican los parámetros de dimensión de las nanopartículas de celulosa.

(Cherian y col., 2011) Mencionan que los nanocristales de celulosa también son llamados nanowhiskers (o solamente whiskers) e inclusive monocristales; en la literatura también se refieren como microcristales o microcristalitos a pesar de sus dimensiones nanométricas. El término “whiskers” es usado para designar nanopartículas cristalinas circularles alargadas mientras que las nanofibrillas se designan a nanopartículas largas y flexibles que constan de partes cristalinas y amorfas.



(Li y col., 2013) La obtención de nanopartículas de celulosa se clasifican en dos categorías generales: “Top – botton” y “botton – up “. En la primera se obtienen de diferentes fuentes e incluye métodos mecánicos y/o químicos. En la segunda se ensamblan las nanoestructuras de celulosa desde las moléculas de celulosa y utiliza procesos de biosíntesis. Los procesos y métodos de producción de nanopartículas de celulosa que son utilizados hoy en día son mecánicos, biológicos y químicos, así como combinados.

### 5.10.1. QUÍMICA VERDE

La química verde fue adoptada como una propuesta novedosa para reducir y/o eliminar los problemas ambientales derivados de actividades industriales. La química verde plantea 12 principios para conseguir sus objetivos (Pájaro, Nerlis & Olivero, Jesús, 2011):

1. Prevenir la creación de residuos. Resulta más útil evitar o reducir la producción de desechos que tratarlos o limpiarlos tras su formación.
2. Maximizar la economía atómica. Los métodos sintéticos deben maximizar la incorporación de cada material utilizado en el proceso.
3. Realizar síntesis química menos peligrosa. Consiste en elaborar procesos que generen la mínima toxicidad e impacto ambiental.
4. Diseñar productos y compuestos menos peligrosos. Los productos químicos se deben diseñar con una toxicidad mínima.
5. Utilizar disolventes y condiciones seguras de reacción. Las sustancias auxiliares de los procesos químicos (disolventes, tampones, aditivos de separación, entre otros), han de ser inocuas y reducirlas al mínimo.
6. Diseñar para la eficiencia energética. Debe minimizarse los requerimientos energéticos para los procesos químicos, los cuales serán evaluados por su impacto medioambiental y económico, y reducirlos al máximo, intentando llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.



7. Utilizar materias primas renovables. Los materiales de partida utilizados deben proceder de fuentes renovables, en la medida en que sea económica y técnicamente factible.
8. Evitar derivados químicos. La síntesis debe diseñarse con el uso mínimo de grupos protectores para evitar pasos extras y reducir los desechos.
9. Utilizar catalizadores. Debe emplearse catalizadores lo más selectivos y reutilizables posibles.
10. Diseñar productos fácilmente degradables al final de su vida útil. Los productos químicos han de ser diseñados de tal manera que al culminar su función no persistan en el ambiente y puedan degradarse a derivados inertes o biodegradables.
11. Monitorear los procesos químicos en tiempo real para evitar la contaminación. Debe crearse sistemas de control y monitorización continuos para prevenir la producción de sustancias peligrosas durante los procesos.
12. Prevenir accidentes. Diseñar los procesos químicos, utilizando métodos y sustancias que reduzcan los accidentes (emisiones, explosiones, incendios, entre otros), y minimizar los daños cuando se produzca un accidente.

Uno de los procesos que puede implementarse con base en la química verde, es la síntesis química por que puede optimizarla mediante condiciones adecuadas, reduciendo los requerimientos energéticos e incrementando la eficiencia de los procesos, con la catálisis y el diseño de sustancias químicas más seguras (Anastas, Paul & Kirchhoff, Mary, 2002)

El reto de la sostenibilidad del Planeta, está en encontrar nuevas tecnologías y procesos ambientales responsables, imprescindibles para la fabricación de productos que requiere la sociedad. Los procesos químicos industriales necesitan compuestos y materiales que intervienen en la vida cotidiana y que repercuten en el entorno. Recientemente, se ha demostrado que la química verde puede utilizar materiales compatibles con el entorno, desarrollando procesos innovadores que reduzcan y/o eliminen la generación de sustancias peligrosas, residuos y tóxicos persistentes provenientes de diversas actividades industriales (Anastas, Paul & Kirchhoff, Mary, 2002)



El uso de rutas alternativas para la síntesis de compuestos, incorporan procesos naturales como la síntesis fotoquímica y biomimética, el uso de materias primas inocuas y renovables, condiciones de reacción alternas, empleando solventes inofensivos para la salud y el ambiente, utilización de catalizadores que pueden ser fácilmente recuperados y reutilizados (Li y col., 2013).

Uno de los principios de la química verde propone el uso de solventes benignos, que no sean inflamables, tóxicos y no produzcan emisiones de compuestos orgánicos volátiles derivados de su uso como medio de reacción en la industria química y farmacéutica, con el fin de minimizar la producción de contaminantes y subproductos. Por otra parte, la aplicación de tecnologías catalíticas que reduzcan la producción de residuos líquidos o sólidos, o su purificación, proporciona una fácil separación del producto, eliminando la necesidad de utilizar métodos de separación como la destilación o la extracción (Folic y col., 2008)

El término química verde debe entenderse dentro del concepto fundamental de lo que es química y como tal, estudia la materia y todas sus transformaciones. Bajo este contexto, los químicos diseñadores de síntesis pueden elaborar sustancias químicas y transformaciones moleculares para modificar las propiedades fisicoquímicas indeseables de un compuesto peligroso (reacciones de adición, isomerización y transformaciones directas de la unión C-H y, mediante pequeños cambios en su estructura, de tal forma que puedan afectarse significativamente sus propiedades, como por ejemplo la biodegradabilidad, movilidad ambiental y toxicidad. El diseño verde busca generar productos muy efectivos y que además, tengan un mínimo impacto sobre el ambiente (Pájaro, Nerlis & Olivero, Jesús, 2011).



---

## 5.10.2. PROCEDIMIENTOS MECÁNICOS

Los procesos mecánicos para la producción de nanopartículas de celulosa se pueden dividir en refinación y homogeneización a alta presión, molienda, trituración a bajas temperaturas (cryocrushing) y ultrasonido (Khalil y col., 2012).

La trituración a bajas temperaturas (cryocrushing) consiste en que las fibras celulósicas hinchadas se sumergen en nitrógeno líquido y posteriormente se trituran con mortero y navaja. El aplicar fuerzas de alto impacto a la fibra celulósica congelada se rompe la pared celular por la presión ejercida por los cristales de hielo, liberando las microfibrillas. Es un método raramente usado ya que las fibras trituradas a bajas temperaturas se dispersan en agua usando un desintegrador (Janardhman & Sain, 2006)

Durante el proceso de ultrasonido las moléculas absorben energía ultrasónica y se produce una fuerte oscilación mecánica con olas de alta intensidad que consisten en la formación, expansión e implosión de burbujas microscópicas de gas que aísla las fibras de celulosa. El ultrasonido puede ejercer presión extrema y variaciones de temperatura. Este procedimiento induce cambios estructurales en la biomasa dependiendo de la energía del ultrasonido y la duración del mismo, además de ser un proceso intensivo de energía (Wang y col., 2013).

Los métodos mecánicos tienden a dañar la estructura de la celulosa al reducir la masa molar y el grado de cristalinidad, además de desintegrar parcialmente la fibra siendo un método no efectivo ya que no alcanza la escala nanométrica. El mayor obstáculo de estos procedimientos de obtención de nanopartículas de celulosa es el alto consumo de energía, que normalmente implica valores de 20,000 – 30,000 kWh/ton, además que disminuyen el rendimiento y longitud de las nanopartículas de celulosa (Henriksson y col., 2007).



### 5.10.3. PROCEDIMIENTOS QUÍMICOS

El método ampliamente utilizado y más conocido es la hidrólisis ácida. Este proceso rompe las partes desordenadas y amorfas de la celulosa, liberando solamente cristales bien definidos (Neto y col., 2013)

Las nanopartículas de celulosa producidas con hidrólisis ácida son estructuras de celulosa que se producen bajo condiciones controladas de temperatura, agitación y tiempo. Dependiendo de la fuente, las nanopartículas de celulosa tienen una variedad de aspecto (L/d, siendo L la longitud y d el diámetro), que van de 1 a 100 nm (Azizi y col., 2005)

Los pasos generales para obtener nanopartículas de celulosa mediante hidrólisis ácida según (Brinchi y col., 2013) son los siguientes:

1. Hidrólisis con ácido fuerte al material puro de celulosa controlando estrictamente la temperatura, tiempo, agitación y otras condiciones (naturaleza y concentración del ácido y proporción de ácido a celulosa).
2. Dilución con agua para detener la reacción y repetir el lavado con centrifugación.
3. Diálisis con agua destilada para remover todas las moléculas de ácido.
4. Tratamiento mecánico, usualmente sonicación para dispersar las nanopartículas de celulosa como una suspensión estable.
5. Secado de la suspensión para producir nanopartículas de celulosa sólidas.

(Dong y col., 1998) Fueron de los primeros investigadores en estudiar el efecto de las condiciones de la hidrólisis en las propiedades de las nanopartículas obtenidas, probando que con tiempos muy grandes se obtienen monocristales pequeños y se incrementa la superficie de carga.



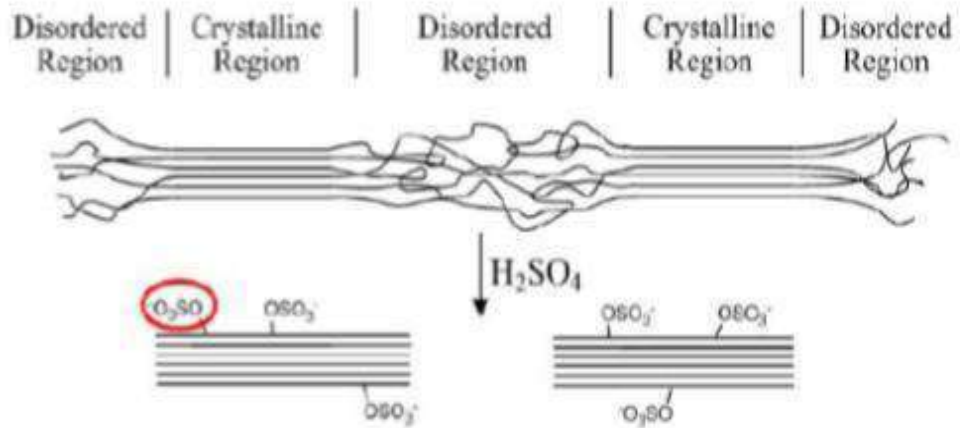
---

(Beck-Candanedo y col., 2005) Explica que el tiempo de reacción es el parámetro más importante a considerar en la hidrólisis ácida; se indicó que los tiempos de reacción demasiado largos pueden digerir completamente la celulosa produciendo moléculas de azúcar, por el contrario, los tiempos de reacción cortos producen grandes fibras no dispersadas y agregados. La hidrólisis ácida puede llevarse a cabo con ácidos fuertes, como  $H_2SO_4$  y  $HCl$ , a temperaturas no tan elevadas; obteniendo nanopartículas de celulosa con una baja capacidad de resistir temperaturas muy altas

(Bolio y col., 2011). Se ha observado que las suspensiones coloidales producidas por hidrólisis con ácido Sulfúrico son más estables. Esto se puede explicar por el hecho de que las fibras discontinuas de celulosa tratados tienen una importante densidad de carga en su superficie, como consecuencia de la inserción de los grupos sulfato en la superficie de las fibras discontinuas que inducen una carga electrostática negativa haciendo que se genere una repulsión entre partículas de manera que la suspensión ni precipita ni flocula. El resultado del aislamiento por hidrólisis con  $H_2SO_4$  produce cristales con superficies cargadas negativamente, debido a la esterificación de grupos hidroxilos por iones sulfato, formando un sistema coloidal estable de celulosa



## Sulfuric Acid



*Hydrolysis Reaction:*

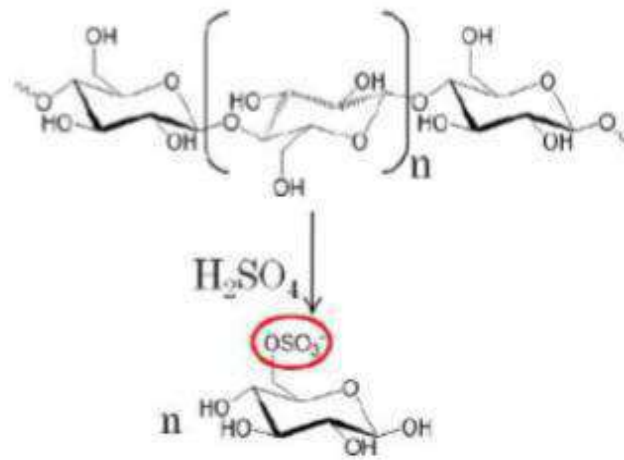


Figura 9. Hidrólisis ácida (Bolio y col., 2011)





## CAPITULO VI

### METODOLOGÍA

#### 6.1 PULPA KRAFT

Para el cocimiento de la materia prima se utilizará un reactor experimental tipo Kamir, agregándole 200 gramos en base seca impregnada en licor blanco y licor negro. La relación de licor /madera será de 3 a 1. La temperatura de cocción propuesta es de 160-170°C con un tiempo de 20 minutos. Las condiciones óptimas para la extracción de celulosa por el método de pulpeo tiene la finalidad de llevar a cabo una evaluación de los efectos tiempo de cocción, temperatura y presión.

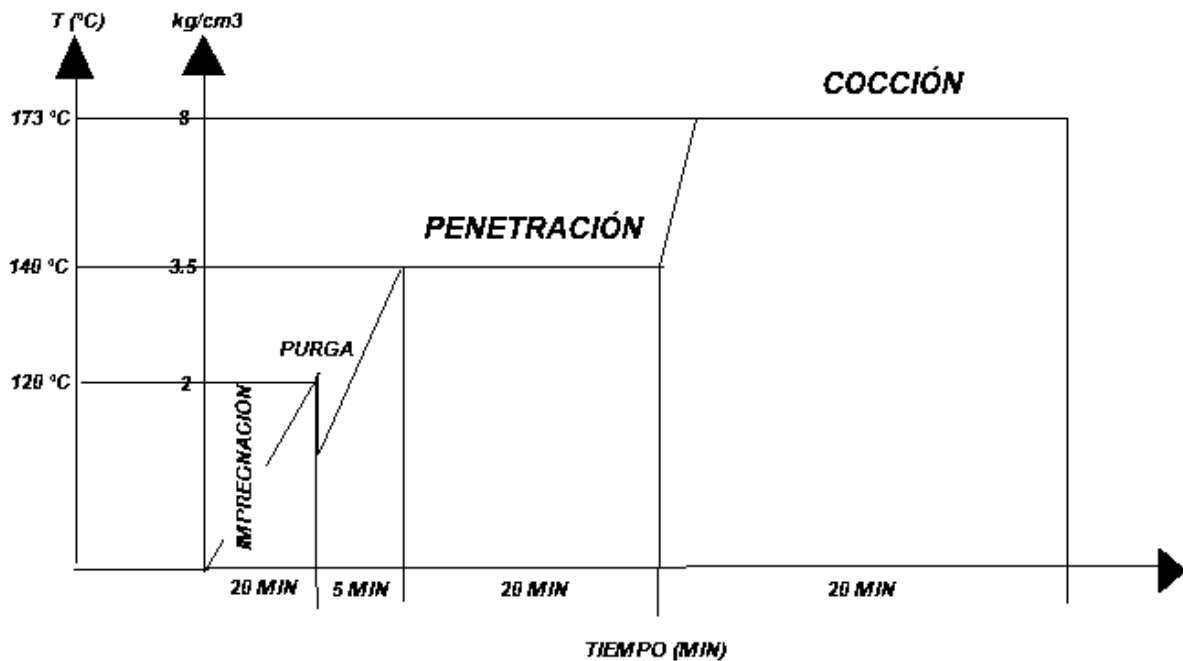


Figura 10. Proceso de Pulpa Kraft



## 6.2 EXTRACCIÓN DE MICROFIBRILLA DE CELULOSA MODIFICADA (CMM)

Se propone realizar un post-tratamiento químico a Pulpa Kraft obtenida mediante hidrólisis ácida, utilizando 50 g de celulosa (secado previamente a 60-100 °C por 24-42 horas). Se mezclará la suspensión de celulosa con una solución de 500 mL de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 40% en peso, que se calentará a una temperatura de 80-100°C con agitación magnética durante 2 horas. La solución será lavada con agua desionizada caliente y posteriormente fría hasta que se neutralice. El coloide que se obtendrá, pasará al tratamiento por equipo ultrasónico por 45 min a 60 kHz y su posterior secado.

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

La extracción de celulosa presente en la biomasa se ve obstaculizada por factores estructurales. La celulosa y hemicelulosa se encuentra densamente empaquetada por la lignina, que tiene varias funciones incluyendo protección. El pre-tratamiento tiene como objetivo hacer más accesible la celulosa alterando la estructura de la biomasa (Ragauskas, Arthut & Huang, Fanf, 2013) como en la figura 11 se muestra.

(Taherzadeh, Mohammad & Karimi, Keikhosro, 2008) Mencionan que el pre-tratamiento químico en la biomasa utiliza sustancias para liberar la celulosa y remover y/o modificar la hemicelulosa y lignina. Indicaron que la biomasa se debe sumergir en una solución alcalina para luego blanquearla; estos pasos permiten la eliminación de lignina y hemicelulosa, dejando la celulosa intacta.

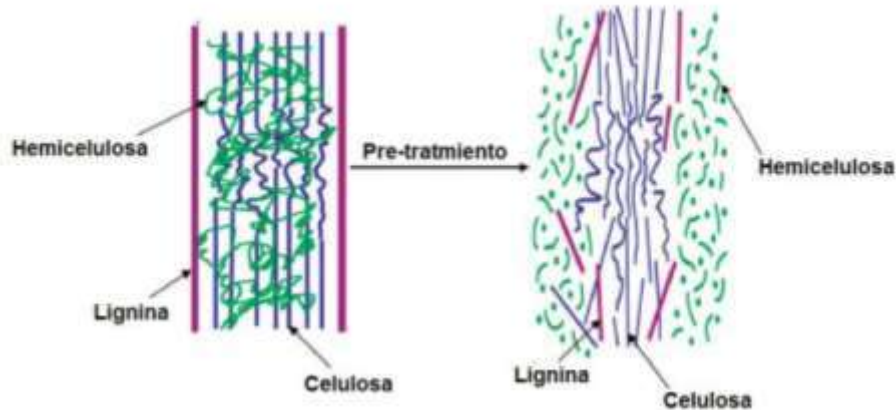


Figura 11. Esquema del efecto del pre-tratamiento en la biomasa (Ragauskas, Arthut & Huang, Fanf, 2013)

Generalmente, el utilizar las soluciones alcalinas es más efectivo en residuos agroindustriales ya que remueven la lignina y varias sustituciones de ácido úrico en la hemicelulosa, lo que hace más accesible a la celulosa. El efecto principal de utilizar una solución de hidróxido de sodio es la delignificación, ya que el NaOH diluido causa hinchamiento en la biomasa lo que hace que se incremente el área superficial interna separando los enlaces estructurales entre la lignina y los carbohidratos, perturbando la estructura de la lignina.

### 6.3 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Fe.

Se utilizarán hojas de *Moringa oleifera Lam* posteriormente se realizará un lavado con agua desionizada, y se cortarán en trozos pequeños. Pesar 20 g de hojas las cuales se calentarán con 100 ml de agua destilada a 50 ° C durante 45 min. El sobrenadante se filtrará a través de un papel de filtro Whatmann para producir el extracto de la hoja y se almacenará a 4°C para su uso posterior (Lu, Wang, & Drzal, 2008).



La síntesis Nanoparticulas se llevará a cabo utilizando 80 ml de extracto de hoja y 100 ml de solución al 0.5 M de  $\text{FeCl}_3$ . Los 80 ml de la sal metálica se colocarán en un matraz Erlenmeyer y se mantendrá a  $60 \pm 1^\circ \text{C}$  con agitación continua usando un agitador magnético. El extracto de la hoja se añadirá gota a gota a la solución de  $\text{FeCl}_3$  con agitación continua durante 90 min.

El pH de la solución se ajustará a un pH 7, se utilizará HCl al 0.1 N y NaOH al 0.1 N. Después de los cambios de color en la solución de color claro a oscuro, nos indicarán la precipitación esperada. Los precipitados se recogerán y se lavarán con agua desionizada; finalmente se secarán en un horno a  $60^\circ\text{C}$  durante 180 min. Las muestras de Nanoparticulas se almacenarán en botellas selladas bajo condiciones secas (Trotte y col., 2016)

## 6.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

### 6.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En un equipo microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope) es capaz de tomar una “imagen” de la muestra aunque realmente lo que se detecta es la respuesta del material al impacto de un haz de electrones (electrones llamados primarios), en vez de registrar fotones propiamente dichos (como en la microscopía óptica). Al ser impactada por el haz de electrones de alta energía, la muestra produce una serie de señales que son registradas en los diferentes detectores del equipo, en donde cada una de dichas señales ofrece independientemente información acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra (Clavijo, 2013).

Preparación de la muestra: la muestra debe de estar seca (ausencia de líquidos) y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así para otro tipo de materiales, por lo que para que la muestra sea conductora



es necesario recubrirla con una capa de algún material conductor tal como el carbón u oro (Clavijo, 2013).

#### 6.4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFLARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

Se evalúa los siguientes materiales de nanocelulosa MC y CMM en contacto con cadmio (II). Este análisis se realiza con el fin de localizar los grupos funcionales más representativos presentes en los materiales mencionados y su posible interacción con el adsorbato a remover.

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales.

#### 6.4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Para la caracterización de las nanofibras de celulosa se utilizará la difracción por rayos X, analizándose de acuerdo con el método. Con esta técnica se puede evaluar la estructura cristalográfica de los dos materiales sintetizados, así como los cambios en el tamaño de cristal en los principales planos cristalinos.

La Difracción de Rayos x (XRD) se ha utilizado para analizar la composición de suelos e identificar minerales, aleaciones, metales, materiales catalíticos, ferroeléctricos y luminiscentes entre otros. Este tipo de análisis se ha incorporado al estudio de materiales en el área de nanociencias, debido a que la información que arroja un difractograma ayuda a determinar la estructura cristalina y la composición de un material, e incluso, a partir de un difractograma se pueden calcular los tamaños de grano. El difractograma está formado por reflexiones (picos) que corresponden a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de átomos (Aparicio C. & Carbajal A., 2010).



---

La identificación se hace a partir del perfil (o patrón) de difracción de rayos x característico para cada compuesto natural o sintético, que es como una huella digital.

## 6.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE CADMIO (Cd)

Se realizarán los experimentos de adsorción de contacto tipo Lote, para la cinética de adsorción, donde se pone en contacto 0.01 gramos de nanofibras de celulosa con nanoparticulas de Fe en un frasco ámbar de plástico, se agregará 15 ml de solución acuosa de Cd  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a 10 mg/L y agitar a 100 rpm a 25°C a diferentes tiempos de contacto, comenzando en tiempo cero hasta 8 horas, con diferentes intervalos. Una vez transcurrido el tiempo de cada frasco la solución es filtrada, recuperando así sólo el sobrenadante para su posterior análisis por los métodos mencionados. Cada una de las pruebas de adsorción se realiza por triplicado para determinar su reproducibilidad.

### 6.5.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Temperatura parece afectar la adsorción en menor medida en el intervalo de 20 a 35 ° C. La eliminación de la mayoría de los contaminantes por adsorción es endotérmica, por tanto, una mayor temperatura por lo general mejora la remoción del adsorbato a través de aumentos en la actividad de la superficie y la energía cinética. Sin embargo, una temperatura más alta también puede causar daño físico al biosorbente; por lo tanto, la temperatura ambiente es normalmente deseable para los procesos de adsorción (Ramos y col., 2018).

### 6.5.2. INFLUENCIA DE pH

En la solución permite una favorable adsorción del ion metálico en el adsorbente, ya que a bajo pH puede ocurrir la competencia, por parte de los iones  $\text{H}^+$  por los sitios activos en el adsorbente, mientras que a pH altos, puede ocurrir la precipitación de los iones



metálicos debido a la formación de hidróxidos metálicos, esto modifica su capacidad de adsorción (Lara y col., 2017).

Los diagramas de distribución de especies permiten conocer qué forma del metal predomina según el pH del medio en el que se encuentra. De esta manera, además, se puede saber a partir de qué pH el metal empezará a precipitar. Será suficiente con identificar cuando se empiezan a formar las especies sólidas (s) o cristalinas (cr).

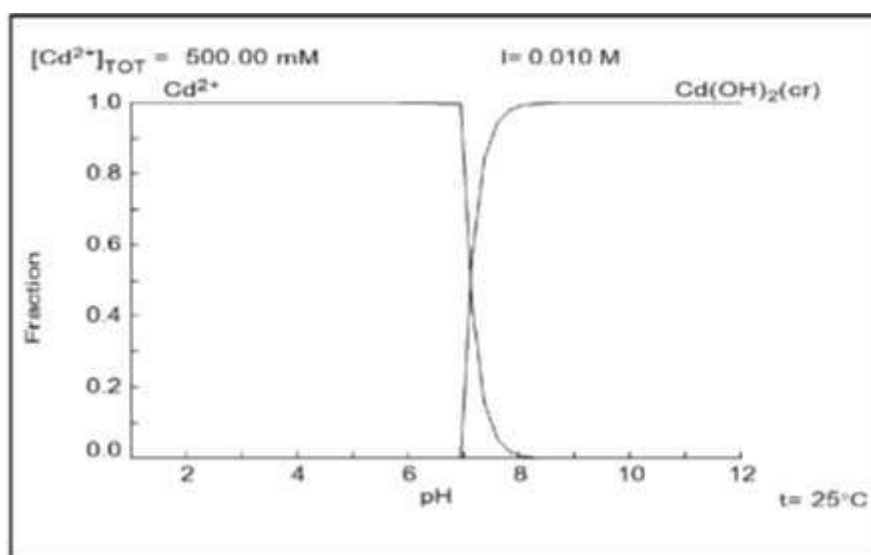


Figura 12. Diagrama de equilibrio de Cadmio

#### 6.6. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE Cd.

Para obtener las isotermas de equilibrio, se llevará a cabo experimentos de adsorción tipo Lote, para lo cual, se preparan soluciones de 10, 20, 30, 50, 60, 80, 100, 200, 400, 500 y 600 mg/L de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ajustándose el pH 3 y 5. Posteriormente, se tomara 10 mL de cada solución y se ponen en contacto, por separado, agitándose a 100 rpm a diferentes temperaturas a 25, 30 y 40°C, hasta alcanzar el tiempo de equilibrio del sistema. Se separan las fases y el sobrenadante se analiza.



---

## 6.7. DETERMINACIÓN DE CADMIO

Se realizará por adsorción atómica, de acuerdo con lo establecido en la NMX-AA-051-SCFI-2016. En donde el método para la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica en aguas naturales, potables y residuales 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.





## CAPITULO VII

### RESULTADOS

#### 7.1. COLECTA DE MATERIA PRIMA Y MÉTODO (PULPEO KRAFT)

La colecta de la materia prima *Moringa oleífera Lam.*, para la obtención de la nanofibra de celulosa, se realizó en la localidad de Francisco J. Múgica (La Guaracha), está situado en el Municipio de Tangancícuaro. Se localiza dentro de la región conocida como Tierra Caliente del Estado de Michoacán. (H. Ayuntamiento de Múgica., 2019)

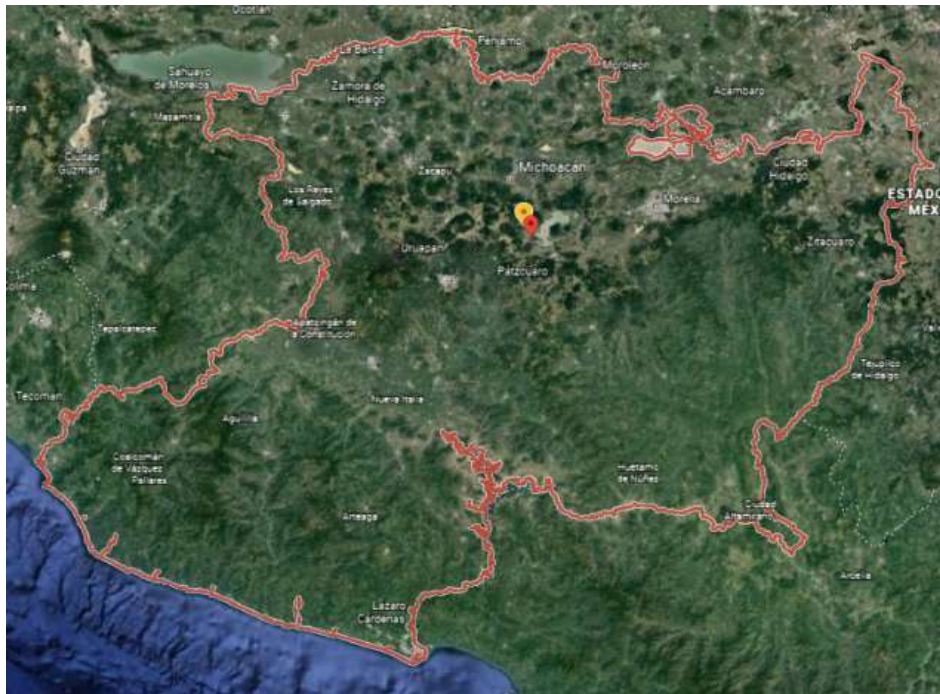


Figura 13. Estado de Michoacán

Se localiza al noroeste del Estado, 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. Su distancia a la capital del Estado es de 165 km.



El clima es seco estepario con lluvias en verano y tropical, en algunas partes. Tienen una precipitación pluvial anual de 700 milímetros y temperaturas que oscilan de 13 a 42 °C. La superficie forestal no es maderable y la ocupan matorrales de distintas especies. Los suelos del municipio datan de los periodos mesozoico, jurásico y cretáceo; corresponden principalmente a los tipos chesnut. Su uso es primordialmente agrícola y en menor proporción ganadero. (H. Ayuntamiento de Múgica., 2019)



*Figura 14. Municipio Francisco J. Mújica*

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. Posteriormente se realizó el descortezado, el astillado de la rama de la madera y la separación de hojas.



Pulpa kraft de la madera obtenida de las ramas de *Moringa oleifera Lam* de otro proyecto anexo y las condiciones obtenidas de un digestor Kamir son las siguientes, indicados en la siguiente tabla 2, al cumplir con las especificaciones por medio de TAPPI (The Technical Association of the Pulp and Paper Industry): T-S24, T 18 wd-76; T 21 wd-82; T 7 wd-85; T 14 wd-82; T 262 sp-12).

Tabla 2. Condiciones de operación de Pulpeo Kraft

CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Sulfidez (NaOH y Na <sub>2</sub> S) al 27%	400 ml
Peso astilla	200 gr
Presión	8 kg/cm <sup>2</sup>
Temperatura	172 °C
Tiempo de Cocción	20 min
Hidromódulo de especies Latifoliadas	3 : 1

Tabla 3. Caracterización química de la Pulpa Kraft de *Moringa oleifera Lam*

ANÁLISIS	CONTENIDO % (g)
Cenizas	5.0
Holocelulosa	72.1
Lignina Runkel	3.1
α-Celulosa	81.0



## 7.2. CARACTERIZACIÓN

### 7.2.1. FTIR

Los espectros fueron estudiados en la región del infrarrojo medio (4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ ) para los materiales CMM, MC antes y después del contacto con cadmio.

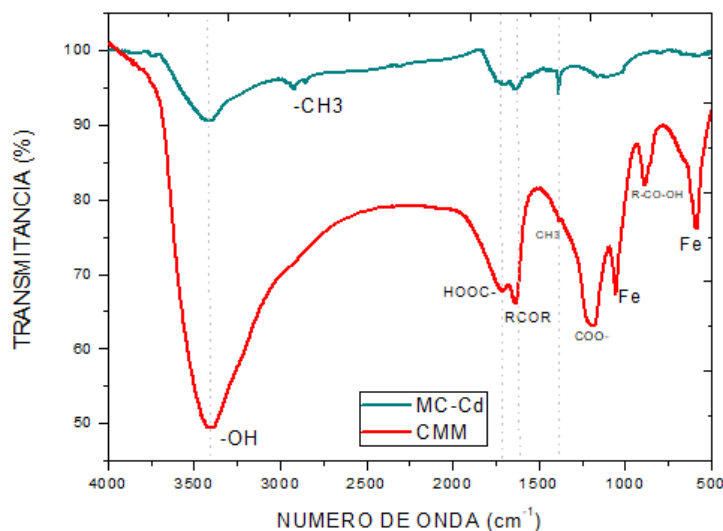


Figura 15. FTIR (CMM vs MC-Cd)

En la figura 15 se observa los gráficos comparativos de los resultados de la Espectroscopía de infrarrojo por transformaciones de Fourier (FTIR), para la microfibrilla de celulosa con Cadmio (II) (MC-Cd) y con microfibrilla de celulosa modificada (CMM).

Destacan diferencias y variación en las bandas de transmitancia de los espectros de FTIR correspondientes, lo cual revela que existen cambios y diferencias en la estructura química de estos dos materiales. Sin embargo se observan bandas alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , las que se atribuyen a vibraciones característicos de O-H libres correspondientes a grupos OH, las vibraciones y estiramientos reflejados en alrededor de 2900  $\text{cm}^{-1}$  indica grupos  $\text{CH}_3$ , característicos de moléculas de celulosa.



Con esto queda comprobado que se mantienen las características principales de la celulosa y no fue afectada por la hidrólisis ácida que se sometió en el caso de CMM.

Debido a que las fibras de las plantas consisten principalmente de celulosa, hemicelulosas, lignina y extractivos (grasas, ceras, etc.), los principales grupos funcionales son: carboxílico (presente en hemicelulosa, pectina y lignina), fenólicos (lignina y extractivos) y en cierta medida hidroxílicos (celulosa, hemicelulosa, lignina, extractos y pectina) y los grupos carbonilo (lignina, pectina). El mecanismo de biosorción de compuestos lignocelulósicos son el intercambio de iones y la formación de iones complejos entre especies en la solución, sin embargo los grupos funcionales de biosorbente también podrían desempeñar un papel importante.

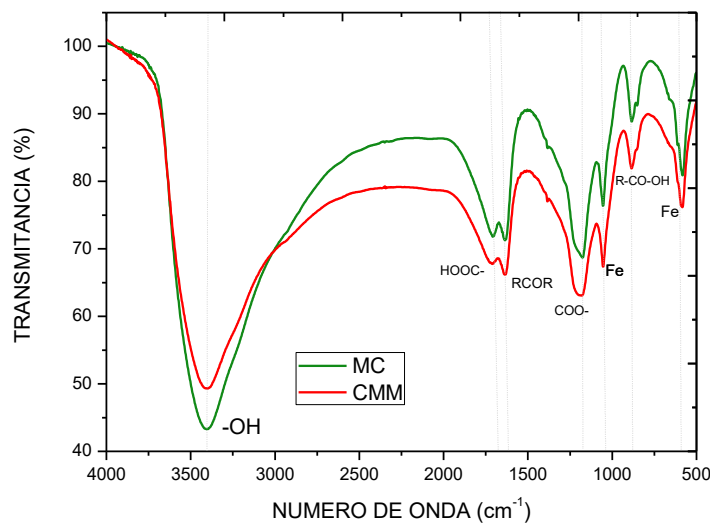


Figura 16. FTIR (CMM vs MC)

En la figura 16 se observan los gráficos comparativos de los resultados de la Espectroscopía de infrarrojo por transformaciones de Fourier (FTIR), para la microfibrilla de celulosa (MC) y con microfibrilla de celulosa modificada (CMM). Destacan similitud en las bandas de transmitancia de los espectros de FTIR correspondientes, aunque revela que existen cambios y diferencias en la estructura química de estos dos materiales.



En la tabla 4, se encontraron similitud entre MC y CMM varios grupos funcionales en ciertos números de onda, como  $3400\text{cm}^{-1}$  representativos de alcoholes y con estiramiento  $\text{C}=\text{O}$  respectivos a cetonas y aldehídos. Así mismo, se encontraron más picos representativos en MC vs: CMM y CMM vs: MCCd.

<b>NÚMERO DE ONDA <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>GRUPO FUNCIONAL</b>
3700	<b>-OH</b>
3400	<b>-OH</b>
2920	<b>-CH-CH<sub>3</sub></b>
2850	<b>-CH<sub>3</sub></b>
2350	<b>N<sub>3</sub></b>
1700	<b>-C=O</b>
1640	<b>-COOH</b>
1380	<b>CH<sub>3</sub></b>
1170	<b>R-CO-O-CO-C</b>
1100	<b>R-CO-O</b>
1050	<b>-CO</b>
885	<b>NPS</b>
850	<b>R-CO-OH</b>
660	<b>Fe-O-Cd</b>
620	<b>FeO</b>
570	<b>FeO</b>

A pHs entre 4.0 y 6.0, los grupos responsables de la retención del metal se encuentran cargados negativamente facilitando el enlace de los iones Cd (II) positivos. A pHs mayores de 6.0 se observa una disminución en la captación, lo cual concuerda con la mayoría de los reportes, y tal vez se deba a una menor exposición de los grupos fosfato, pues a pHs mayores, los carboxilatos, óxidos e hidróxidos son más estables (Acosta y col., 2007)



(D'Souza y col., 2008) En el tratamiento con Cd, el grupo hidroxilo está involucrado en la unión metal-oxígeno como lo demuestra la banda cambia a un número de onda más bajo, indicando que papel del grupo hidroxilo en la unión con metales. Una similar situación también es evidente para explicar el papel de la unión del grupo NH con Cd. Estas características espectrales explican dos puntos, en primer lugar, la presencia de un primario amina en CMM que se convierte en una amina secundaria después del tratamiento con Cd. En segundo lugar, quelación de Cd con funcionalidad NH resultó en el debilitamiento de la fuerza de enlace N-H convirtiéndolo en un grupo NH unido y provocando un cambio descendente del estiramiento y la flexión bandas de absorción.

El resultado de la unión con el metal Cd provoca alteración del tipo de hibridación alrededor del nitrógeno causando debilitamiento del enlace NH. Aunque la variación en características espectrales atributos de hidroxilo, carbonilo, grupos amino y fosforilo para jugar un significativo papel en la adsorción de metales. Los grupos hidroxilo no unidos en oxígeno metálico interacción mostró característica O-H unido vibraciones de estiramiento en muestras tratadas con Cd.

Por lo tanto, los O-H y N-H no unidos se transforman en O-H y N-H unidos cuando CMM se cultivó en presencia de Cd. Otra interesante característica es el cambio en las bandas de éster carbonilo y disminución en la intensidad del carbonilo ácido bandas, también indicando su papel en el metal quelación

Por lo tanto, esta técnica es confiable y eficiente herramienta para estudiar los cambios inducidos por MC y CMM bajo contaminación por cadmio.



## 7.2.2. SEM

El análisis se realiza mediante un microscopio de barrido (SEM) para determinar la morfología superficial del material biosorbente (MC y CMM) y los posibles sitios de unión en poros y microporos, para conocer los elementos presentes en la estructura del material a trabajar.

En la Figura 17, el tamaño de los poros observados fue de aproximadamente 10, 50 y 500  $\mu\text{m}$ , así mismo, las micrografías a diferentes acercamientos y zonas de la misma muestra, mostrando la diversidad de la superficie, notando en la figura 17.A zona rugosa y con poros. Se observan la morfología de la superficie es dramáticamente diferente antes y después de la modificación de MC y estar en contacto con cadmio, se muestra que los poros en microfibrilla son altamente heterogéneos.

Además, las superficies de los polvos molidos en bolas eran gruesos y plegados con numerosas grietas Estas características pueden mejorar la retención de metales y la capacidad de capturar estos iones (Qin y col., 2016)

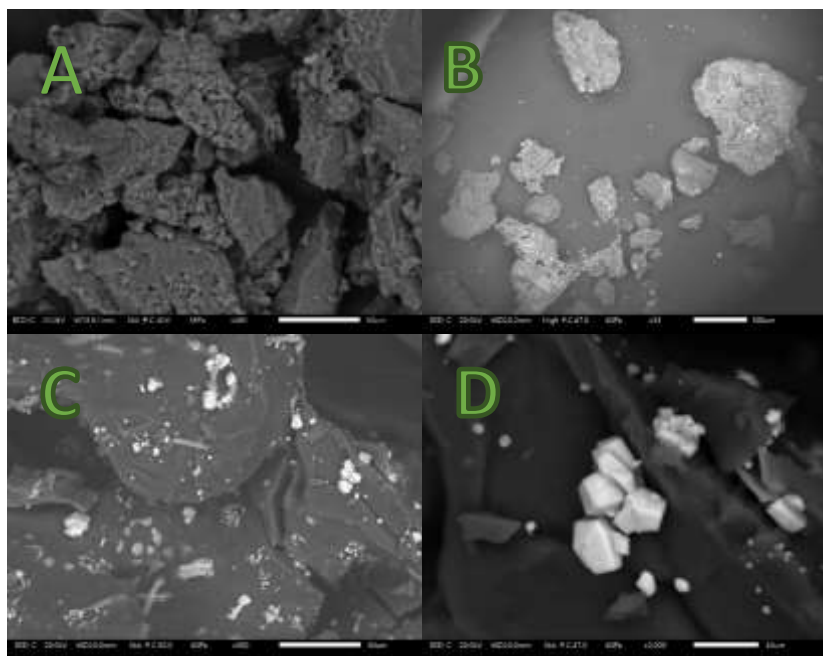


Figura 17. Micrografía de microfibrilla



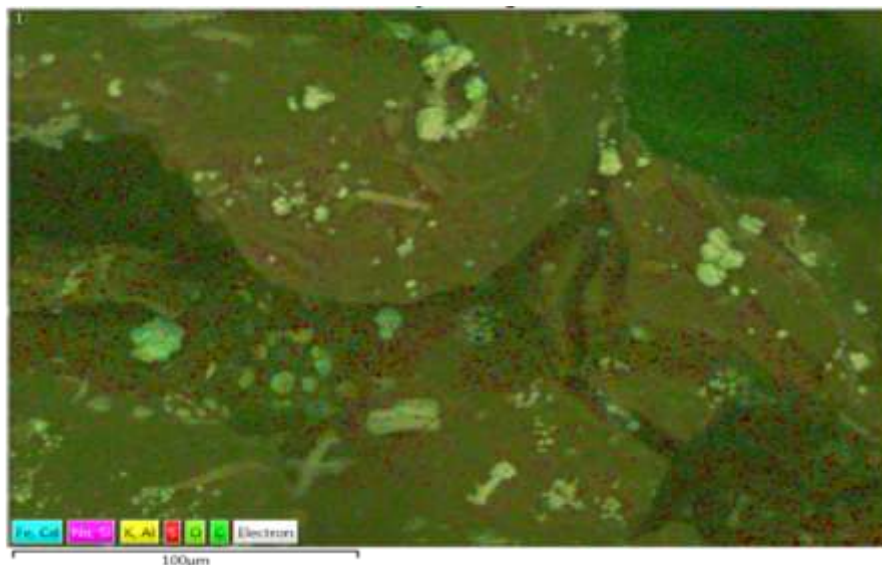


En la tabla 5, los contaminantes encontrados dentro de la muestra examinada con un porcentaje en peso son: Carbono, Oxígeno, Azufre, Calcio y Cadmio.

*Tabla 4. Cuantificación de elementos*

Elemento	Concentración	Wt%
<b>C</b>	44.48	55.14
<b>O</b>	51.45	36.80
<b>S</b>	20.91	5.64
<b>Ca</b>	0.62	0.16
<b>Cd</b>	6.99	2.25
<b>Total:</b>	----	<b>100.00</b>

En las figuras 18 y 19, los contaminantes encontrados como el Carbono, Oxígeno y Calcio se encuentran presentes por la misma composición de la planta, aunque el Azufre se encuentra por el tratamiento de hidrólisis ácida en la microfibrilla celulosa y Hierro a una pequeña cantidad por motivo de la generación de nanoparticulas. Así mismo, el cadmio ya que se puso en contacto con el mismo en una solución acuosa.



*Figura 18. Mapeo elemental de microfibrilla a 100 $\mu$ m*

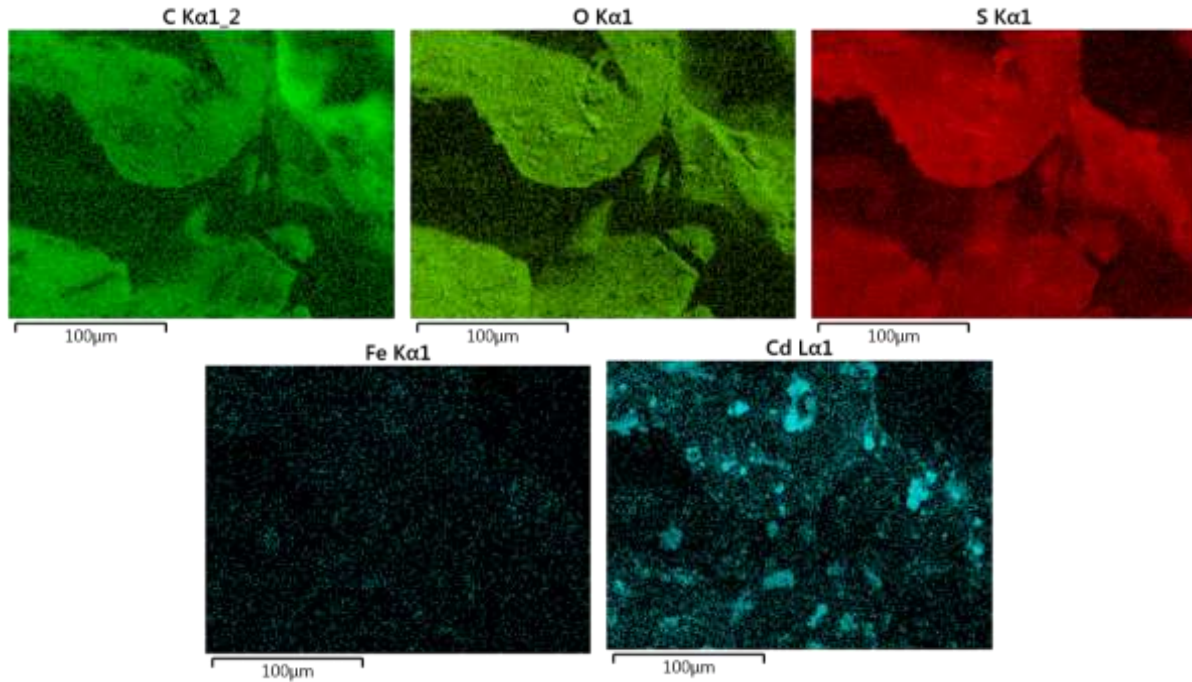


Figura 19. Elementos encontrados en micrografía a 100µm

La figura 20 demuestra los picos más representativos dentro de la muestra analizada que son Carbono, Oxígeno y azufre. No obstante mencionar la persistencia del cadmio en diferentes keV.

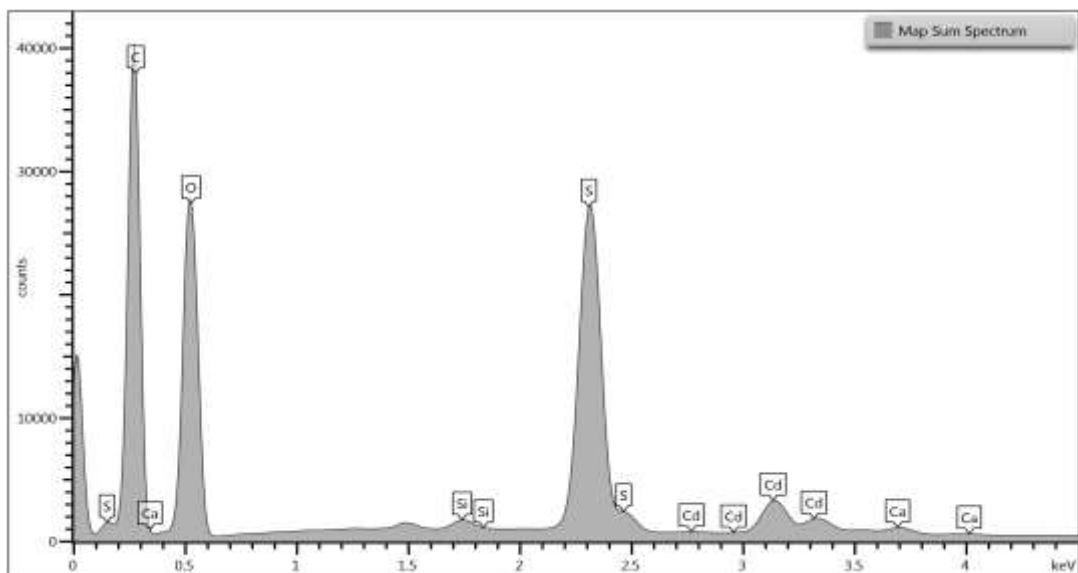


Figura 20. Gráfica de conteo de elementos



### 7.2.3 XRD

Para la caracterización de la microfibrilla de celulosa se utilizará la difracción por rayos X, con esta técnica se puede evaluar la estructura cristalográfica del material sintetizado, así como los cambios en el tamaño de cristal en los principales planos cristalinos. La presencia de estos planos cristalinos de los óxidos de hierro creados por la generación de nanopartículas fue analizado por difracción de rayos X a un ángulo de  $2\theta$  en un rango de 5 a 50.

El equipo utilizado fue Rigaku Ultima IV, usando filtrado de Co con una radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54$  Å). Operando a una intensidad de 30 KV y 15 mA. Con un tamaño de paso de 5° por minuto, muestreo cada 0.02 segundos y una rotación de 30 rpm.

El rayo es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia interplanar de cada material en particular y el ángulo de difracción  $2\theta$ . La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción y de la orientación del material. Confirma la funcionalización de la superficie que puede ser útil para eliminar metales pesados.

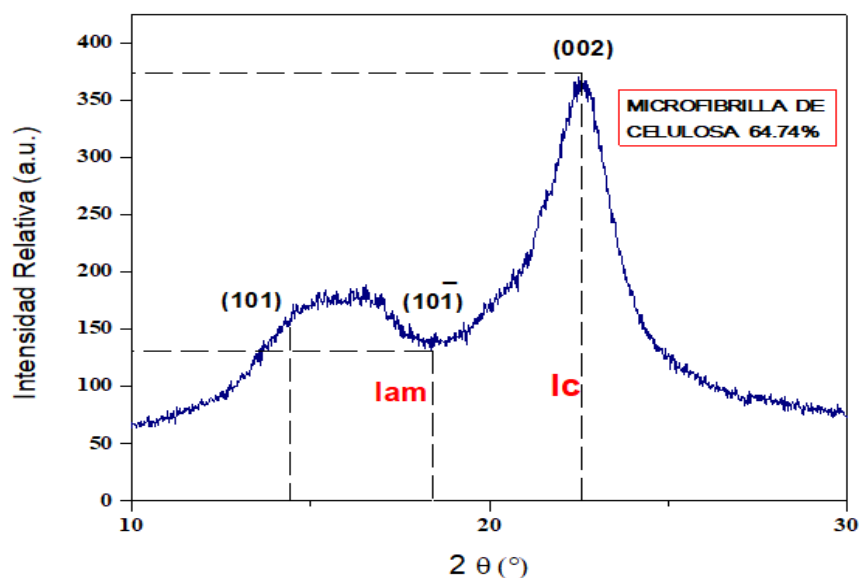


Figura 21. Difracción de Rayos X para celulosa



Formula de índice de cristalinidad:

$$\%Ic = \frac{Ic - Iam}{Ic} * 100$$

En figura 21, se indica una intensidad de 373.23 como Ic (intensidad más alta) y con 131.60 como Iam (intensidad más baja). Retomando el cálculo con la ecuación de Cristalinidad se obtuvo un 64.74% de microfibrilla de celulosa.

Puesto que la celulosa encontrada está en un ángulo de 18° a 22°, se considera una celulosa cristalina. Ya que a diferencia de la celulosa amorfa sus valores promedios rondan dentro de 10° a 17°.

Las fibras que constituyen la membrana exhiben el patrón de características difusas de una fase amorfa con el pico típico alrededor de 23°. Los ángulos reportados fueron cuatro señales en 14.95°, 16.60° y 22.55°, donde corresponden a los posibles planos (101), (10 $\bar{1}$ ) y (002). La cristalinidad de las fibras de celulosa generadas es similar a lo reportado en otros trabajos donde encontraron que la cristalinidad variaba en el rango de 40 a 60% (Qin y col., 2016).

En dependencia de la estructura cristalina existen diferentes tipos de celulosa que se denominan: celulosa I, celulosa II, celulosa III y celulosa IV (Susheel & col, 2011). La celulosa I presenta todas las cadenas de celulosa paralelas y ningún enlace de hidrógeno entre cadenas. En esta celulosa I coexisten dos fases: la celulosa I $\alpha$  (triclínico) y la celulosa I $\beta$  (monoclínico) en proporciones que varían dependiendo de su origen; I $\alpha$  es la celulosa que se encuentra en mayor cantidad en algas y bacterias mientras que la celulosa I $\beta$ , es la forma principal en plantas superiores (Jyoty & Rameshwan, 2012).

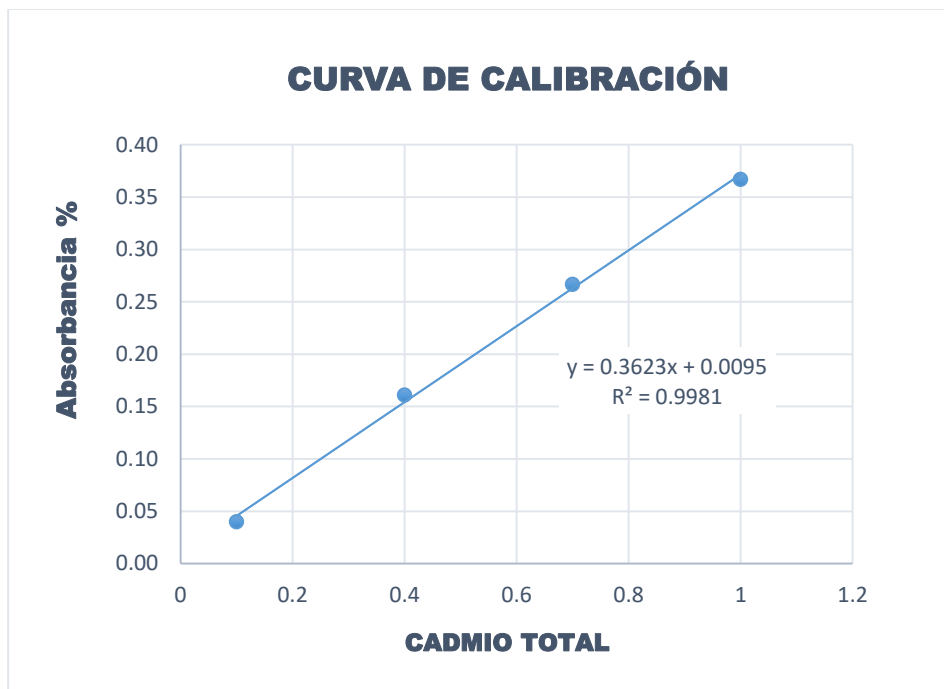


Figura 22. Curva de calibración de cinética

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

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

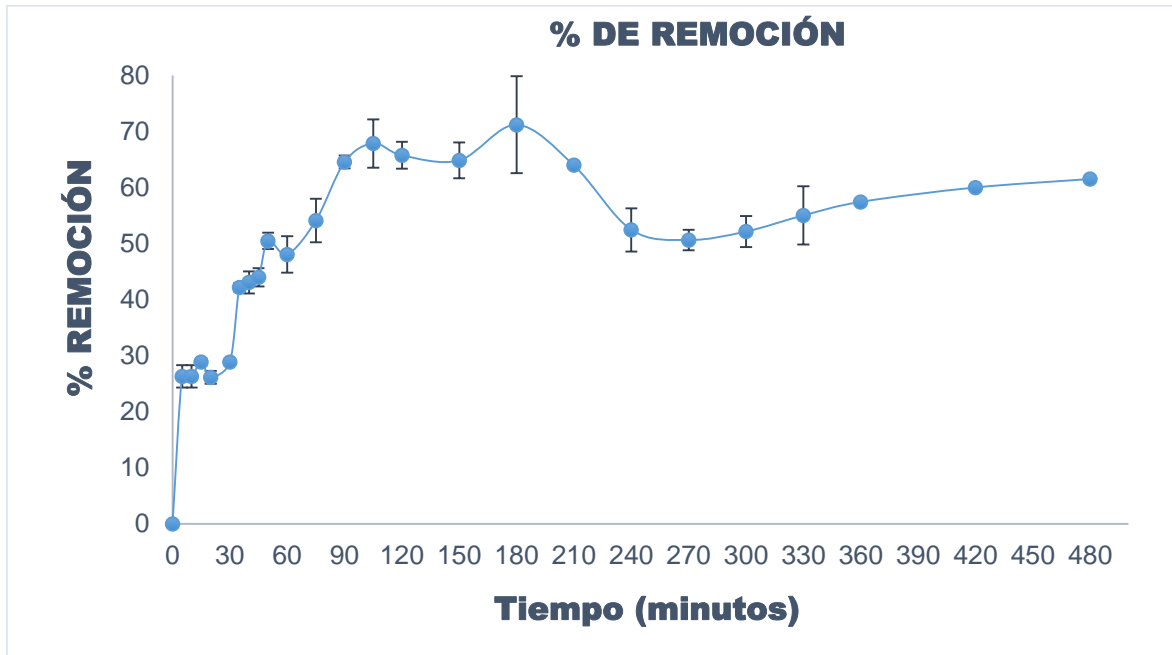


Figura 23. Porcentaje de remoción de Cadmio (II)

En la figura 23 se muestran los resultados obtenidos en la cinética de adsorción de Cadmio (II) realizados por triplicado a temperatura ambiente 25°C, durante 480 minutos en agitación constante, utilizando CMM como adsorbente. Los resultados de los experimentos cinéticos indican que en la primera fase de la cinética existe una rápida remoción dentro de los primeros 15 minutos de contacto, continuamente con una desorción al minuto 30 y se observa que se mantiene constante dentro de los 240 minutos. Acentuando un tiempo de equilibrio de 180 min con una remoción de Cadmio de 71.2%.

Para este fin se han desarrollado diferentes modelos matemáticos que permitan describir el mecanismo por el cual se da el proceso de adsorción. Este mecanismo es complejo en la mayoría de los casos, y puede involucrar reacciones químicas entre grupos funcionales del sorbente y los iones metálicos, reacciones de intercambio iónico y/o formación de complejos; además de que es importante tener en cuenta los procesos de transferencia de materia, tales como el transporte de especies en el seno de la fase líquida, difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido y difusión en los macroporos o microporos.



Los resultados del modelo pueden ser afectados por el tamaño del adsorbente, la concentración inicial del contaminante, la capacidad máxima de adsorción del biosorbente, coeficientes de transferencia de masa y la difusividad del soluto. Los datos obtenidos en las cinéticas de cadmio (II) con el material CMM, se ajustaron a modelos matemáticos empíricos (Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden y Elovich) mediante regresión no lineal, utilizando el programa matemático STATISTICA 7.0.

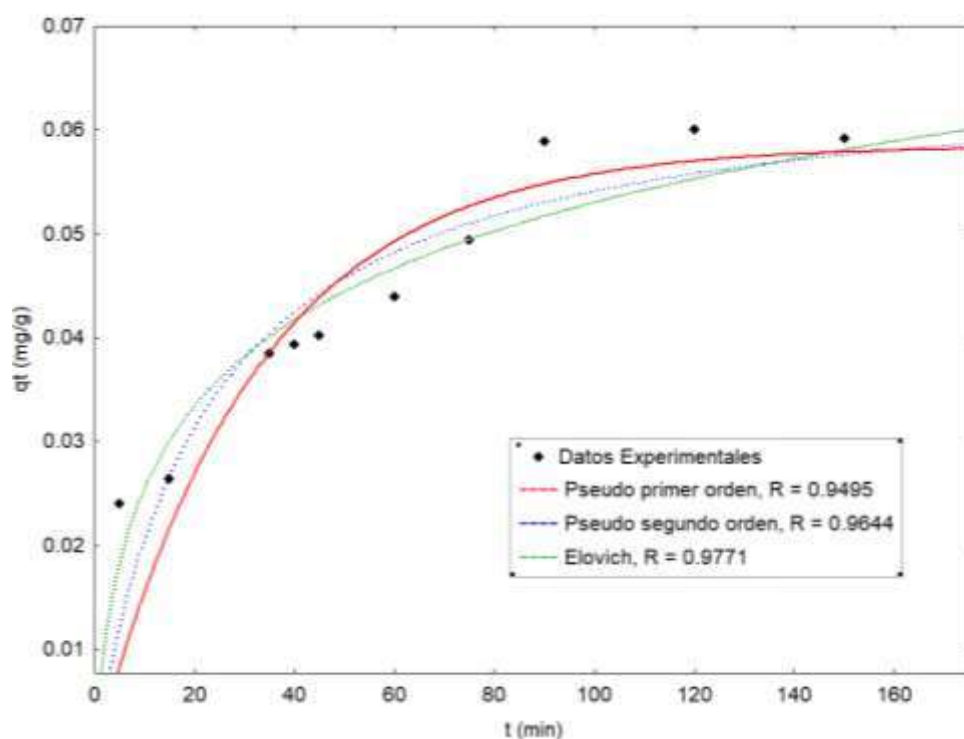


Figura 24. Cinética de cadmio

La figura 24 muestra el ajuste de los datos de cinética de cadmio (II) con microfibrilla a los tres modelos mencionados anteriormente. Se observa la correlación de los datos para los tres modelos, siendo los modelos Lagergren, Pseudo-Segundo Orden y Elovich los que mejor se ajustan a los resultados de acuerdo con sus coeficientes de correlación  $R=0.9495$ ,  $R=0.9644$  y  $R=0.9771$ , los tres modelos presentaron una buena correlación de los datos.



Tabla 5. Modelación cinética y parámetros.

MODELO CINÉTICO	R	PARAMETROS
PSEUDO-PRIMER ORDEN	0.9495186	$q_e=0.05846$ (mg/g) $k_1=0.03092$ ( $\text{min}^{-1}$ )
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	0.96442059	$q_e=0.06613$ (mg/g) $k_2=0.68045$ (g/mg min)
ELOVICH	0.97710686	$a=0.01907$ (g/mg min) $b=34.35326$ (mg/g)

La adsorción de cadmio (II) por medio de microfibrilla de celulosa, el proceso de remoción de cadmio se ajusta mejor a lo descrito por la cinética de Elovich con una capacidad del 0.0650 mg Cd/g adsorbente en un tiempo de 180 min. Sugiriendo que la remoción se lleva a cabo mediante quimisorción, con base en los resultados anteriores y a las bases sobre las que fue propuesto dicho modelo, y a que coincide más con los mecanismos de sorción que se llevan a cabo en este sistema en particular.





## 7.2.5 ISOTERMAS

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

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

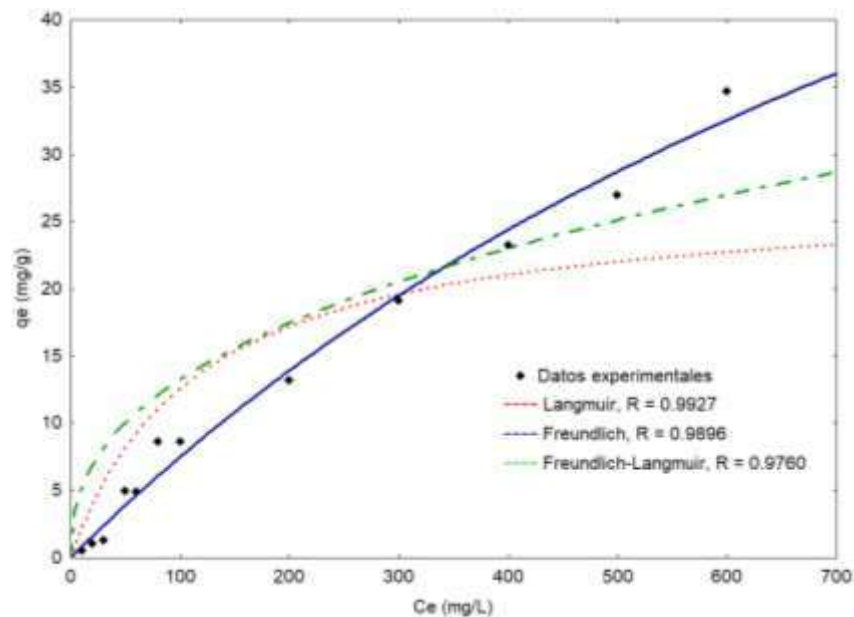


Figura 25. Isoterma pH5 (25°C)



En las figura 25, se presentan los datos experimentales obtenidos en la isotermas de cadmio (II) con CMM respectivamente. Se utilizaron diferentes concentraciones de Cd entre: 10 - 600 mg/L, bajo condiciones de 25°C y ajustado a pH 5. Se puso en contacto durante 480 minutos, tiempo de equilibrio obtenido en cinética de adsorción. Dentro de los modelos Langmuir, Freundlich y Freundlich-Langmuir que fueron presentados, los tres modelos tuvieron un buen ajuste respectivamente con sus valores R de 0.9927, 0.9896 y 0.9760. Así mismo, considerando el Modelo Langmuir el que mejor ajusta a 25 °C con una capacidad de adsorción de 23.201 mg Cd/g en 865.36 mg Cd/L.

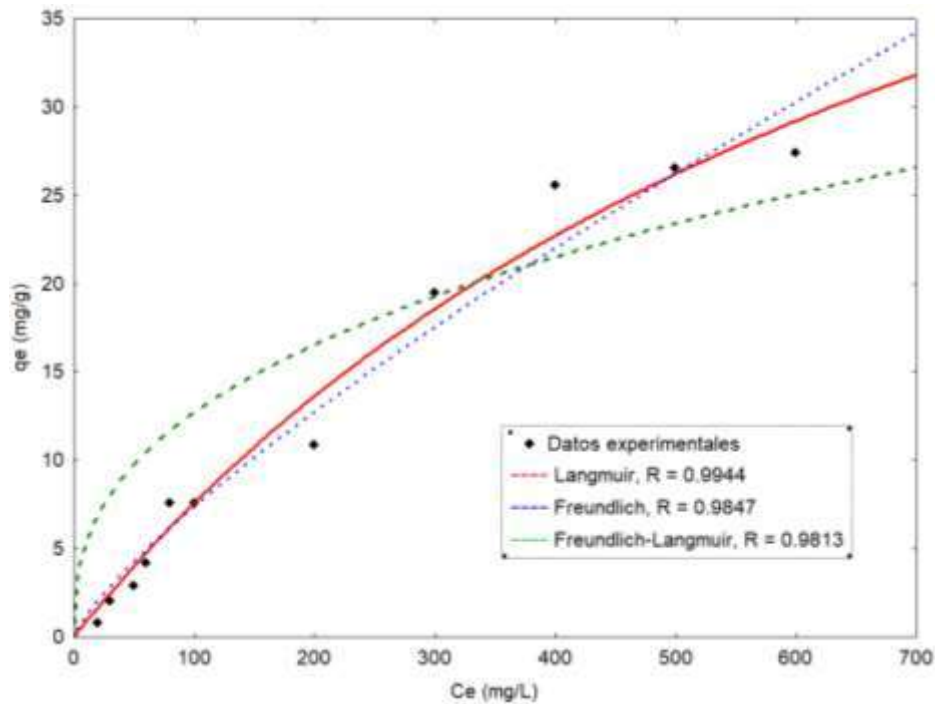


Figura 26. Isotherma pH5 (30°C)

En las figura 26, se presentan los datos experimentales obtenidos en la isotermas de cadmio (II) con CMM respectivamente. Se utilizaron diferentes concentraciones de Cd entre: 10 - 600 mg/L, bajo condiciones de 30°C y ajustado a pH 5. Se puso en contacto durante 480 minutos, tiempo de equilibrio obtenido en cinética de adsorción. Dentro de los modelos Langmuir, Freundlich y Freundlich-Langmuir que fueron presentados, los tres modelos tuvieron un buen ajuste respectivamente con sus valores 0.9944, 0.9847 y 0.9813. Así mismo,



considerando el Modelo Langmuir el que mejor ajusta a 30 °C con una capacidad de adsorción de 26.542 mg Cd/g en 740.669 mg Cd/L.

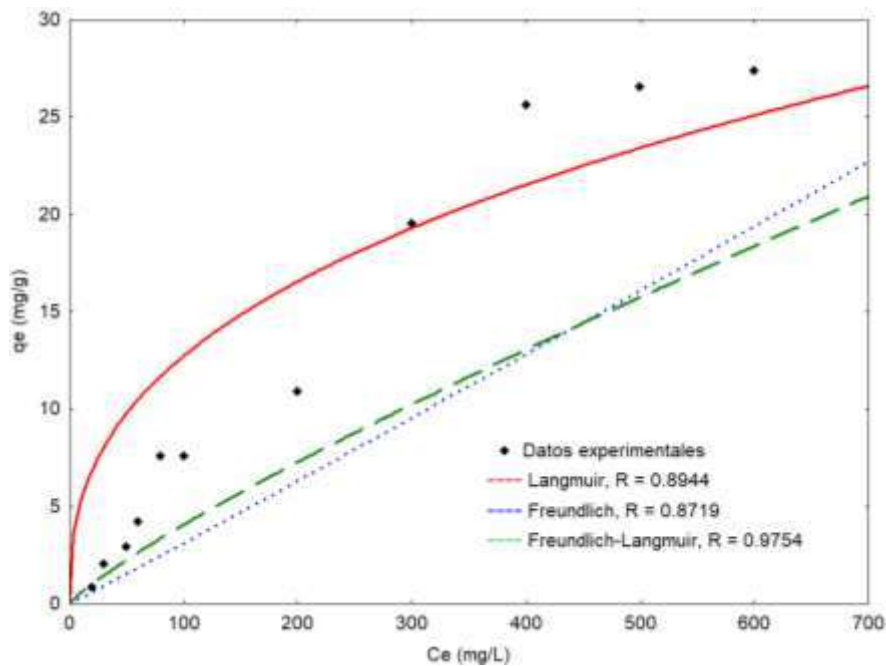


Figura 27. Isoterma pH5 (40°C)

En la figura 27, se presentan los datos experimentales obtenidos en la isoterma de cadmio (II) con CMM respectivamente. Se utilizaron diferentes concentraciones de Cd entre: 10 - 600 mg/L, bajo condiciones de 40°C y ajustado a pH 5. Se puso en contacto durante 480 minutos, tiempo de equilibrio obtenido en cinética de adsorción. Dentro de los modelos Langmuir, Freundlich y Freundlich-Langmuir que fueron presentados, los tres modelos tuvieron un buen ajuste respectivamente con sus valores 0.8944, 0.8719 y 0.9754. Así mismo, considerando el Modelo Freundlich-Langmuir el que mejor ajusta a 40 °C con una capacidad de adsorción de 20.596 mg Cd/g en 637.688 mg Cd/L.

Comparando las tres modelaciones de isoterma se observa que el modelo que mejor se ajusta a las diferentes temperaturas es Langmuir y la temperatura óptima es a 30°C, con



---

un pH 5, esto es por el diagrama de especiación de Cadmio a un pH mayor a existe una posible precipitación de iones, es decir, afectaría en la adsorción de cadmio.

La adsorción es una atracción por fuerzas electrostáticas en quimisorción porque une a la superficie de otra por un período más o menos corto. Lo cual esta misma conduce a la deposición de una capa de moléculas de adsorbatos, en la superficie del adsorbente. Así mismo, se asume que la energía de adsorción se produce solamente en determinados lugares y no tiene una interacción entre las moléculas retenidas. Según la naturaleza de las fuerzas que intervienen en la unión, se habla de quimisorción, cuando intervienen fuerzas químicas, especialmente uniones covalentes de diferentes tipos.

De acuerdo con el modelo de Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre los átomos de las moléculas. Entre las características cumplidas de la quimisorción se encuentran que:

- Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera y, en general.
- La quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica.



Tabla 6. Modelos de Isotermas

MODELO DE ISOTERMA	pH	T (°C)	R	PARÁMETROS
<b>LANGMUIR</b>	5	25	0.992790129	$q_m=98.52204$ mg/g $K_L=0.000823$ min <sup>-1</sup>
<b>FREUNDLICH</b>		25	0.989608305	$K_F=0.1883$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup> $n_F=1.237616$
<b>FREUNDLICH LANGMUIR</b>		25	0.976061669	$K_{LF}=2.060657$ $n_{LF}=0.408286$ $A=1^{-5}$ (mg/g*min)
<b>LANGMUIR</b>	5	30	0.994426513	$q_m=68.16991$ mg/g $K_L=0.001250$ min <sup>-1</sup>
<b>FREUNDLICH</b>		30	0.984775564	$K_F=0.196292$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup> $n_F=1.269443$
<b>FREUNDLICH LANGMUIR</b>		30	0.981310255	$K_{LF}=2.195987$ $n_{LF}=0.383130$ $A=2^{-7}$ (mg/g*min)
<b>LANGMUIR</b>	5	40	0.894466497	$q_m=67.07456$ mg/g $K_L=0.000617$ min <sup>-1</sup>
<b>FREUNDLICH</b>		40	0.87197858	$K_F=0.028143$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup> $n_F=0.978820$
<b>FREUNDLICH LANGMUIR</b>		40	0.975470521	$K_{LF}=0.083312$ $n_{LF}=0.843758$ $A=1^{-5}$ (mg/g*min)



En la tabla 8, se hace una comparación de diferentes materiales orgánicos de otras investigaciones utilizadas para la adsorción de Cd (II), diferentes pHs y tiempos con este proyecto. Las algas como *Macrocystis pyrifera*, *Undaria pinnatifida* y pardas son buenas para la adsorción de Cadmio en comparación con la *Moringa oleifera Lam*, aunque en comparación con Cáscara de naranja, Tuna, Cantera blanco o Tezontle presenta una mejor adsorción de Cadmio que los ya mencionados con una capacidad de 0.065 mg/g. Cabe destacar que los materiales celulósicos son buenos para la adsorción de cationes metálicos, por esto se tiene de especial el uso de materiales con nanopartículas. La mejor capacidad de adsorción sigue siendo *Moringa oleifera Lam* con un 71.2% en comparación con *Macrocystis pyrifera*, *Undaria pinnatifida* contando con un 47.26% y 68.90%, respectivamente.

Tabla 7. Comparación de *Moringa oleifera Lama* vs. Materiales orgánicos

MATERIAL	q <sub>e</sub> (mg/g)	TIEMPO (Horas)	pH	REFERENCIAS
Macrocystis pyrifera	0.100	23	5	(Plaza C., 2012)
Undaria pinnatifida	0.140	26	5	(Plaza C., 2012)
Algas rojas	0.0261	1.069	6.2	(Vizcano M. & Fuentes M., 2015)
Cáscara de naranja	0.0263	1.071	6.8	(Vizcano M. & Fuentes M., 2015)
Tuna	0.397	1.318	6.8	(Vizcano M. & Fuentes M., 2015)
Algas pardas	0.115	20	2	(Cuizano y col., 2009)
Cantera blanco	0.036	1.923	7.5	(Ponce y col., 2018)
Tezontle rojo	0.063	0.856	7.5	(Ponce y col., 2018)



---

## CONCLUSIONES

- ⇒ Las nanopartículas de Fe soportados en microfibrilla de celulosa (MC) de *Moringa oleífera Lam* tienen características superficiales que ayudan con la remoción de Cadmio (II) en soluciones acuosas a escala laboratorio en un sistema por lote.
- ⇒ El proceso para la remoción de Cadmio (II) mediante adsorción, a partir de Nanopartículas de Fe soportadas por microfibrilla de celulosa de residuos *Moringa oleífera Lam* es viable por su bajo costo, manejos de bajas temperaturas y fácil obtención de la materia prima.
- ⇒ La síntesis de nanopartículas de Fe fueron obtenidas cumpliendo con sus principales requisitos como: prevenir la creación de residuos, maximizar la economía, utilización de disolventes y condiciones seguras, utilizar materias primas renovables y utilizar catalizadores.
- ⇒ Los análisis SEM revelan una superficie amorfa y heterogénea atribuida a sus características fisicoquímicas como lo indica FTIR que confirma la funcionalización de la superficie para remover metales pesados y XRD se indicó la estructura cristalográfica de la celulosa.
- ⇒ La cinética describió la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determinó un tiempo de 180 min alcanzando su equilibrio con una remoción de Cadmio del 71.2%. El proceso de remoción de cadmio se ajusta mejor a lo descrito por la cinética de Elovich, en este sistema en particular la remoción se lleva a cabo mediante quimisorción con una capacidad de adsorción del 0.065 (mg/g).
- ⇒ Las isotermas de adsorción describieron la relación entre el adsorbente y el adsorbato, así mismo, el modelo que mejor se ajustó es Langmuir a una temperatura de 30°C.
- ⇒ La microfibrilla de celulosa *Moringa oleífera Lam* con nanopartículas de Fe es un buen material para la adsorción de metales pesados como Cadmio.



---

## REFERENCIAS

- Acosta y col. (2007). Bioadsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Biomásas Fúngicas. *Información Tecnológica*.
- Amarendra y col. (2014). Mechanistic investigation on the green recovery of ionic, nanocrystalline, and metallic gold by two anionic nanocelluloses. *Elseiver*.
- Análisis No Destructivo para Estudios en Arte, A. e. (2010). *Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)*. 2019. Instituto de Física Universidad Nacional Autónoma de México: [http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas\\_equipos/ftir.html](http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/ftir.html).
- Anastas, Paul & Kirchoff, Mary. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *ACS Publications*.
- Aparicio C., M. E., & Carbajal A., G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano*.
- Azizi y col. (2005). Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *ACS Publications*.
- Azizi y col. (2016). Evaluation of heavy metal removal from wastewater in a modified packed bed biofilm reactor. *PLoS ONE*.
- Beck-Candanedo y col. (2005). Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *ACS Publications*.
- Belmares y col. (2005). Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro , plata y hierro por el método de fisicoquímica. *Dirección General de Bibliotecas*.
- Bolio y col. (2011). Cellulose whiskers from agro-industrial banana wastes: Isolation and characterization. *Revista Mexicana de Ingeniera Química*.
- Brinchi y col. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Elseiver*.





- 
- Brown y col. (2017). Bioengineering Bacterial Cellulose/Poly(ethylene oxide) Nanocomposites. *ACS Publications*.
- C. Martín, G. M. (2013). Potenciales aplicaciones de *Moringa oleifera*. Una revisión crítica. *SCIELO*.
- Cabanillas R., J. J. (2016). Efecto del pH y el tamaño de partícula de *Chondracanthus chamissoi* en adsorción de cromo del efluente de curtiembre “Chimú SAC”. *Repositorio de la Universidad César Vallejo*.
- Cacelín, J. (2016). *Moringa oleifera, un potencial antioxidante y descontaminante*. Ciudad de México: Ciencia MX Noticias.
- Cañizares V., R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*.
- Carchi M, D. E. (2014). Aprovechamiento de los Residuos Agrícolas provenientes del cultivo de Banano para obtener Nanocelulosa. *Repositorio Digital de la Universidad de Cuenca*.
- Casal y col. (2015). Síntesis de nanopartículas con propiedades adsorbentes mediante métodos de química sostenible. *Repositorio Universidad Corl*.
- Casanova Lugo, F. (2018). *Moringa oleifera* Lam. (Moringaceae): Árbol Exótico con Gran Potencial para la Ganadería Ecológica en el Trópico. *Agro-Productividad*.
- Castillo y col. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos. *Revista Iberoamericana de Polimeros*.
- Cherian y col. (2011). Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Elsevier*.
- Chitpong, N., & Husson, S. M. (2017). Polyacid functionalized cellulose nanofiber membranes for removal of heavy metals from impaired waters. *Journal of Membrane Science*.
- Cintil y col. (2014). Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers. *Reviews on Advanced Materials Science*.



- 
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Dialnet*.
- CONAGUA. (2015). Situación del Subsector Agua Potable, Drenaje y Saneamiento. *Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales*.
- Cortés M., R. (2017). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de Cadmio y 4-Clorofenol. *Journal of Hazardous Materials*.
- Cruz y col. (2018). El agua desde la economía circular: base para el turismo sustentable y el desarrollo local en acapulco. *Agenda Pública para el desarrollo regional, la metropolización y la sostenibilidad*.
- Cuizano y col. (2009). Relevance of the pH on the adsorption of metallic ions by brown seaweeds. *Revista sociedad química Perú*.
- Dong y col. (1998). *Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose*. Montreal, Quebec, Canada: Cellulose.
- D'Souza y col. (2008). Use of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *journals SAGE*.
- Ege, S. (2004). *Química Orgánica*. Michigan: Reverté S.A.
- Espitia S., H. M. (2010). Aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación de reforzamiento de pilímeros termoplásticos. *Bdigital*.
- F.L., S. (1985). Adsorption Technology: A step-step approach to process evaluation and application. . *Marcel Dekker Incorporated, New York and Basel*.
- Fazil y col. (2012). A Study on Heavy Metal Ion Contamination of Groundwater Reserves in Beed City , Maharashtra, India. *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences*.
- Fernández Cirelli, A. (2012). El agua: un recurso esencial. *Química Viva*.
- Folic y col. (2008). Systematic Selection of Green Solvents for Organic Reacting Systems. *Elsevier*.



- García y col. (2012). Estudio de la descontaminación de efluentes líquidos con elevada concentración de metales pesados mediante bioadsorbentes de moringa oleífera. *In Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM)*.
- Gonçalves y col. (2013). Applicability of Moringa oleifera Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*.
- Guarnizo y col. (2009). Pretratamientos De La Celulosa Y Biomasa Para La Sacarificación. *Scientia Et Technica*.
- Guixia y col. (2011). Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review. *The Open Colloid Science Journal*.
- H. Ayuntamiento de Múgica. (10 de septiembre de 2019). *Enciclopedia de los Municipios y Delegaciones de México*. Obtenido de Estado de Michoacán de Ocampo.: <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM16michoacan/municipios/16055a.html>
- Henriksson y col. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Elsevier*.
- Janardhman, S., & Sain, M. (2006). Isolation of cellulose microfibrils an enzymatic approach. *BioResources*.
- Jiménez Cisneros, B. E. (2001). *La contaminación ambiental en México*. México, D.F.: Limusa.
- Jyoti, G., & Rameshwar, A. (2012). A Brief review on extraction of nanocellulose and its application . *Multidisciplinary Journal of Science, Technology and Mathematics*.
- Khalil y col. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Elsevier*.
- Lara y col. (2017). Adsorption of lead and cadmium in continuous of fixed bed on cocoa waste. *Revista Ion, Investigación, Optimización y Nuevos procesos en Ingeniería*.



- 
- Lavoine y col. (2012). Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*.
- Leal, M. A. (2009). Aprovechamiento de los Residuos del Procesamiento de la Madera (Aserrín de Pino) para Tratamiento de Aguas Contaminadas con Arsénico.
- Li y col. (2013). Nanocellulose Life Cycle Assessment. *ACS Publications*.
- Lu, J., Wang, T., & Drzal, L. T. (2008). Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites*.
- Marín, V. (2011). Biosorción de arsénico (V) en biomasa de *Trichoderma atroviride* cultivada sobre residuos de limón criollo (*citrus aurantifolia* var. swingle).
- Martin y col. (2013). Potenciales aplicaciones de *Moringa oleifera*. Una revisión crítica. *Scielo*.
- Meza, Y., & Mallaupoma, L. (2018). Adsorción de iones Cu(II) desde soluciones acuosas utilizando Nanoarcillas. *Repositorio Institucional*.
- Navarro y col. (2006). Propiedades ácido-básicas de *Lentinus edodes* y cinética de biosorción de Cadmio (II). *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*.
- Neto y col. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Elsevier*.
- Pájaro, Nerlis & Olivero, Jesús. (2011). Química Verde: Un nuevo reto. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*.
- Patrón P., M. (2012). Factibilidad del uso de un sistema de flujo continuo para la remoción de iones de cadmio y cobre de soluciones acuosas utilizando el alga *Sargassum sinicola*. *CIBNOR Repositorio*.
- Pérez García, P. E., & Azcona Cruz, M. I. (2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*.
- Plaza C., J. (2012). Remoción de metales pesados empleando algas marinas. *CONICET*.



- 
- Ponce y col. (2018). Remoción de cadmio mediante adsorbentes cerámicos empacados en columnas de lecho fijo. *Agroproductividad*.
- Qin y col. (2016). A green technology for the synthesis of cellulose succinate for efficient adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions. *RSC Advances*.
- Quiroz V., A. T. (2017). Biosorción del alga marina parda *Macrocystis Pyrifera* en la reducción de cobre en soluciones acuosas a nivel de Laboratorio. *Repositorio de la Universidad César Vallejo*.
- Ragauskas, Arthur & Huang, Fanf. (2013). Chemical Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries from Softwood. *BMC Biology*.
- Ramirez, A. (2002). Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. *Red de revistas científicas de america latina y el caribe, españa y portugal*.
- Ramos y col. (2018). Removal of Fluoride and Arsenate from Aqueous Solutions by Aluminum-Modified Guava Seeds. *Applied Sciences*.
- Safoniuk, M. (2004). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Nueva York: McGraw Hill .
- Schrage, R. (2018). Moringa (*Moringa oleifera* Lamarck) como alimento alternativo para bovinos. *Zootecnista*.
- Sharma y col. (2006). Removal of cadmium from aqueous system by shelled Moringa oleifera Lam. seed powder. *Bioresource Technology*.
- Siqueira y col. (2010). Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers*.
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Cellulose. *Springer Netherlands*.
- Sosa Rodríguez, A. A. (2017). Efecto de la distancia de siembra en variables morfoagronómicas de moringa (*Moringa oleifera*). *Agronomía Mesoamericana*.
- Susheel y col. (2011). Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. *International Journal of Polymer Science*.



- 
- Taherzadeh, Mohammad & Karimi, Keikhosro. (2008). Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and. *International journal of Molecular Sciencies*.
- Thompson y col. (2014). Chemical preconversion: application of low-severity pretreatment chemistries for commoditization of lignocellulosic feedstock. *Biofuels*.
- Trotte y col. (2016). Yerba Mate Tea Extract: a Green Approach for the Synthesis of Silica Supported Iron Nanoparticles for Dye Degradation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.
- Tzuc M., R., Casanova L., F., Caamal M., A., Tun G., J., González V., N., & Cetzal I., W. (2017). Influence of woody species in the dynamics of weeds in agroforestry systems in yucatan, mexico. *Agrociencia*.
- Vargas Ramos, S. (2015). Remoción de plomo de soluciones acuosas mediante nanofibras de celulosa y nanocelulosa cristalina de echhornia crassipes.
- Vizcano M., L., & Fuentes M., N. (2015). Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*.
- W.S. Wan Ngah \*, M. H. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as absorbents: A review. *science direct*, 3935–3948.
- Wan Ngah, W., & Hanafiah, M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*.
- Wang y col. (2013). The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the properties of soy protein isolate/microcrystalline wheat-bran cellulose film. *Elsevier*.