



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE QUIMICO FARMACOBIOLOGIA

REMOCIÓN DE CADMIO EN SOLUCION ACUOSA A PARTIR DE NANOFIBRAS DE CELULOSA OBTENIDAS DE LIRIO ACUATICO

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO FARMACOBIOLOGA

PRESENTA:

P.QFB. GUADALUPE TORRES MÉNDEZ

Director tesis:

Dr. Raúl Cortés Martínez

Co-Directora:

M.C. Sarai Ramos Vargas

Morelia, Michoacán

Noviembre 2022



INDICE

RESUMEN	7
ABSTRACT	8
CAPITULO I INTRODUCCION	9
CAPITULO II OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GENERAL	11
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	11
CAPITULO III HIPOTESIS Y JUSTIFICACION	12
3.1 HIPÓTESIS	12
3.2 JUSTIFICACION.....	12
CAPITULO IV MARCO TEÓRICO.....	13
4.1 AGUA Y CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	13
4.1.1 Contaminación del agua por contaminantes inorgánicos	15
4.1.2 Contaminación del agua por cadmio	16
4.1.3 Efecto sobre la salud.....	17
4.2 METODOS PARA REMOVER CADMIO	20
4.2.1 Ósmosis inversa (OI)	20
4.2.2 El intercambio iónico.....	20
4.3 PROCESO DE ADSORCION PARA TRATAMIENTO DE AGUA	21
4.3.1 Factores que interfieren en la adsorción e intercambio iónico	23
4.3.2 Mecanismos involucrados en la biosorción.....	24
4.3.3 Cinética de adsorción.....	24
4.3.4 Biosorción de metales pesados	25
4.4 GENERALIDADES DE LIRIO ACUATICO (<i>Eichhornia crassipes</i>)	26
4.4.1 Celulosa.....	27
4.4.2 Hemicelulosa.....	29
4.4.3 Lignina	29
4.4.4 Nanofibra de celulosa.....	31
4.5 TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS.....	32
4.5.1 Drawing o trazado	32
4.5.2 Template síntesis o síntesis con plantilla	32



4.5.3 Self-assembly o autoensamblaje.....	32
4.5.4 Electrospinning o electrohilature	33
4.6 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN.....	33
4.6.1 Pseudo Primer Orden	33
4.6.2. Pseudo Segundo Orden	34
CAPITULO V ANTECEDENTES	35
CAPITULO VI MATERIALES Y METODOLOGIA	37
6.1 RECOLECTA.....	38
6.2 KRAFT(PULPEO).....	38
6.2.1 Cocción Kraft	39
6.3 FIBRILACION MECANICA.....	39
6.4 CARACTERIZACION	39
6.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	39
6.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	40
6.5 EXPERIMENTOS DE CONTACTO	40
6.5.1 Cinética.....	40
6.5.2. Influencia del pH	41
6.5.3. Isotermas de biosorción	41
6.5.4 Método de absorción atómica	41
CAPITULO VII RESULTADOS y DISCUSIÓN	42
7.1 CARACTERIZACIÓN	42
7.1.1 MEB.....	42
7.1.2 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	43
7.1.3. FTIR.....	46
7.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	49
7.2.1 Ajuste modelos matemático de cinética.....	51
7.3 EFECTO DEL PH	53
7.4 ISOTERMAS DE BIOSORCION DE CADMIO	56
7.4.1 Isoterma de Freundlich	56
7.4.2 Isoterma de Langmuir	57
7.4.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich	57
7.5 ISOTERMA DE BIOSORCION DE CADMIO.....	58



7.6 PARAMETROS TERMODINAMICOS	63
7.6.1 Energia de Gibbs	63
CAPITULO VIII CONCLUSION	65
BIBLIOGRAFIA	67



INDICE DE FIGURAS

Figura 1.Mecanismo fisiopatológico de lesión renal por cadmio (Sabath, Robles. 2012)	19
Figura 2. Transporte de adsorción	25
Figura 3.Lirio acuático (Echornnia crassipes).....	26
Figura 4. Estructura de la celulosa	28
Figura 5. Estructura de la Hemicelulosa	29
Figura 6. Estructura de la Lignina.....	30
Figura 7. Diagrama de bloques de la fase experimental.....	37
Figura 8.Mapa ubicación del lago de Cuitzeo	38
Figura 9. Micrografías de morfología de NFC. a) Morfología superficial b) Morfología con pliegues	42
Figura 10. Micrografía de NFC- Cd.....	43
Figura 11.Micrografía de NFC-Cd a) imagen original del punto de mapeo b) mapeo puntual de NFC-Cd c) mapeo EDS donde se observa la presencia de Cd.	44
Figura 12. Microanálisis instrumental de NFC después de contacto con solución de Cd.....	45
Figura 13. Espectro FTIR de NFC y NFC- Cd después del contacto con solución de cadmio.....	46
Figura 14.Capacidad de adsorción (qt) de cadmio como una función del tiempo	50
Figura 15. Ajuste de modelos matemáticos para cinética.....	52
Figura 16. Efecto de pH en la remoción de cadmio.....	54
Figura 17. Diagrama de distribución de especies del cadmio en solución acuosa.....	55
Figura 18.Isoterma de adsorción de NFC-Cd.....	58
Figura 19.Ajuste matemático de isoterma de adsorción de cadmio.....	59
Figura 20. Ajuste matemático de la isoterma de adsorción de cadmio a 30 ^o 60	
Figura 21. Ajuste matemático de la isoterma de adsorción de cadmio a 40 ^o 61	



INDICE DE TABLAS

Tabla 1.Composición del lirio acuático	27
Tabla 2. Contenido de celulosa en diferentes organismos (Fengel y Wegener, 1989).	28
Tabla 3. Cuadro de antecedentes de Qmax con diferentes biadsorventes....	36
Tabla 4.Afinidad grupos funcionales e iones metálicos. (Candelaria Tejeda y Colaboradores 2014).....	48
Tabla 5.Longitudes de onda en NFC para Cd y grupos funcionales correspondientes	49
Tabla 6.Constantes de cinética de cadmio	53
Tabla 7.Parámetros de las isothermas Langmuir, Freundlich y Langmuir – Freundlich para la adsorción de Cd en NFC. A temperatura de 25 ⁰ ,30 ⁰ y 40 ⁰	62
Tabla 8.Parámetros termodinámicos de adsorción de cadmio en NFC	65



RESUMEN

El lirio acuático es abundante en los cuerpos de agua superficiales de México. Es una planta robusta e invasora que obstruye los canales de riego, perjudicando el acceso a la pesca, afectando las especies y la biodiversidad. Aunque, de cierta forma, es un compuesto lignocelulósico que puede ser utilizado como adsorbente de metales en el agua. El presente trabajo tiene como propósito evaluar la capacidad de las nanofibras de celulosa (NFC) obtenidas del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) para la adsorción de cadmio en un sistema por lotes. Para llevar a cabo lo anterior, se utilizó biomasa de *Eichhornia crassipes* proveniente del lago de Cuitzeo, en el estado de Michoacán. La biomasa se lavó, se desfibró manualmente y se llevó a una cocción tipo Kraft para la extracción de la celulosa; después de su obtención, la celulosa se sometió a una fibrilación mecánica con nitrógeno líquido para la obtención de las NFC. Se realizaron estudios de caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía infrarrojo (FTIR), con la finalidad de estudiar la morfología de superficie, física y química. Además, se evaluó la capacidad de adsorción de cadmio de las NFC mediante isothermas de adsorción, así como el estudio de la cinética de adsorción y el efecto que tienen parámetros como el pH y la temperatura sobre el proceso de remoción. Los resultados de isothermas a diferentes temperaturas (25°C, 30 °C, y 40°C) demostraron que las NFC presentan una capacidad máxima de adsorción de 36 mg/g, a 30°C y un pH de 6. Asimismo, los resultados experimentales de cinética se ajustaron a los modelos matemáticos empíricos, siendo el modelo de Pseudo-segundo orden el que mejor describe el sistema. De manera similar, el modelo Langmuir-Freundlich es el que mejor ajustó los datos de isothermas para el sistema Cd-NFC, a las distintas temperaturas evaluadas. Se pudo concluir que las NFC son viables como adsorbentes para la remoción de cadmio en aguas contaminadas con este metal, representando una alternativa económica y de fácil acceso a la materia prima para la obtención del adsorbente.

Palabras claves: nanofibras de celulosa, adsorción, cadmio, biosorbente, agua.



ABSTRACT

The water lily is abundant in the surface water bodies of Mexico. It is a robust and invasive plant that obstructs irrigation canals, impairs fishing access, and affects species and biodiversity. Although, in a certain way, it is a lignocellulosic compound that can be used as an adsorbent for metals in water. The present work aims to evaluate the capacity of cellulose nanofibers (NFC) obtained from water lily (*Eichhornia crassipes*) for cadmium ion adsorption in a batch system. *Eichhornia crassipes* biomass from Cuitzeo Lake was used to carry out batch adsorption experiments. The biomass was washed, manually defibrated, and brought to Kraft pulping to extract the cellulose. After obtaining it, the cellulose was subjected to mechanical fibrillation with liquid nitrogen to obtain the NFCs. A series of characterization studies were carried out by scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR) to study the surface, physical and chemical morphology. In addition, the cadmium adsorption capacity of NFCs was determined by adsorption isotherms, as well as adsorption kinetics and the effect of pH and temperature on the removal process. The results of adsorption isotherms at different temperatures (25 ° C, 30 ° C, and 40 ° C) showed that NFCs have a maximum adsorption capacity of 36 mg/g at 30 ° C at a pH of 6. Likewise, the experimental kinetic results were adjusted to the empirical mathematical models showing that the Pseudo-second order model best described the adsorption system. Similarly, the Langmuir-Freundlich model is the one that best fitted the adsorption isotherm data for the Cd-NFC system at the different temperatures evaluated. It was possible to conclude that NFCs are viable as adsorbents for removing cadmium from polluted waters, representing an economical alternative and with easy access to the raw material for obtaining the adsorbent.

Keywords: Cellulose nanofibers, adsorption, cadmium, adsorbent, water



CAPITULO I INTRODUCCION

La contaminación del agua por metales pesados, como el cadmio, es un problema a nivel mundial debido al incremento en la actividad industrial, tales como las de galvanoplastia y la industria minera, entre otras. El mal uso que se le ha llegado a dar ha logrado efectos negativos que requieren una atención urgente que garantice una sostenibilidad importante. Debido a que el agua es el compuesto más abundante, cubriendo las tres cuartas partes de la superficie terrestre, es un componente imprescindible que posee el cuerpo humano, constituyendo alrededor de un 70 por ciento de nuestro peso corporal. Sin este vital líquido es difícil imaginar alguna forma de vida (Nebel y Wright. 1999).

El cadmio es considerado como uno de los metales más tóxicos, ya que causa severos problemas de salud tanto en animales como en seres humanos. Es introducido a los cuerpos de agua por medio de aguas residuales producidas en el recubrimiento de metales, la producción de baterías níquel-cadmio (NiCd), fertilizantes fosfatados, residuos de minas y la industria de los pigmentos. Se puede acumular en los cuerpos de animales, plantas y seres humanos ocasionando intoxicación crónica que puede llevar a un daño renal, desmineralización ósea, hipertensión arterial, y alteraciones de la función pulmonar.

Para contrarrestar este enorme problema se han utilizado biosorbentes para la eliminación de contaminantes tóxicos o para la recuperación de valiosas fuentes de agua, es uno de los desarrollos más recientes en el ambiente o la tecnología de bio-recursos. Esta alternativa es eficiente y de bajo costo para la remoción de metales pesados en efluentes acuosos, permitiendo la reutilización de residuos procedentes de procesos industriales o agrícolas.

En este estudio se propone la remoción de cadmio por medio de nanofibras de celulosa del lirio acuático, siendo este una especie invasora en los hábitats de agua dulce, considerada una de las peores malezas, tiene bajo contenido de lignina y contiene grandes cantidades de celulosa y hemicelulosas (Center y col., 1999). De



acuerdo a las características que presenta el lirio, aunado a las de los materiales nano-estructurados, tales como: alta capacidad de adsorción, propiedades físicas, fácil manejo y bajo costo tanto en materia prima como en procesos de fabricación, se espera que sea un excelente adsorbente para la remoción de metales pesados (Espinosa,2007)



CAPITULO II OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de remoción de cadmio en soluciones acuosas, mediante un sistema por lotes a partir de nanofibras de celulosa (NFC) obtenidas de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*).

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Obtener biomasa fresca de lirio acuático de cuerpos de agua natural, y establecer el proceso de extracción de celulosa, mediante el método Kraft.
- ❖ Sintetizar nanofibras de celulosa (NFC) y caracterizar su morfología y química superficial.
- ❖ Determinar los parámetros cinéticos del proceso de adsorción de cadmio mediante NFC, así como establecer las relaciones de equilibrio.
- ❖ Evaluar la influencia del pH y la temperatura sobre el proceso de adsorción y determinar los parámetros termodinámicos del sistema (NFC/Cd).



CAPITULO III HIPOTESIS Y JUSTIFICACION

3.1 HIPÓTESIS

Las nanofibras de celulosa utilizadas como biosorbente en un sistema por lote presentarán una alta capacidad de remoción de cadmio en soluciones acuosas, comparada con adsorbentes convencionales, debido a sus propiedades estructurales y de superficie.

3.2 JUSTIFICACION

Actualmente la industrialización ha traído como consecuencia una alta contaminación del agua por metales pesados como es cadmio, plomo y cromo entre otros los cuales representan un alto riesgo para la salud (Ramos, 2013). El cadmio es uno de los metales pesados más tóxicos que se utilizan en procesos industriales, la exposición ambiental ocurre por medio del humo del tabaco, el agua y alimentos (vegetales, cereales y moluscos) (Sabath y Robles, 2012). Puede traer complicaciones a la salud como puede ser: daño renal, desmineralización ósea, hipertensión arterial y cáncer. Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas que contiene metales pesados y otros iones resultan costosos. La biosorción es un método prometedor para la remoción de metales pesados ya que presenta procesos rápidos y de bajo costo al utilizar biomasa o sus derivados como materiales biosorbentes (Ramos, 2013).

Por lo dicho anteriormente, este trabajo tiene como objetivo evaluar la capacidad de remoción de cadmio utilizando NFC obtenida de lirio acuático ya que éste se considera una plaga para los lagos y ríos y así se estaría contribuyendo a la eliminación de este metal tóxico, con un método fácil, rápido y de bajo costo.



CAPITULO IV MARCO TEÓRICO

4.1 AGUA Y CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Molécula sencilla formada por átomos pequeños, dos de hidrógeno y uno de oxígeno, unidos por enlaces covalentes muy fuertes que hacen que la molécula sea muy estable (Carbajal y González, 2003). Es líquida, inodora, insípida, en pequeña cantidad incolora y verdosa o azulada en grandes masas.

El agua es el principal e imprescindible componente que posee el cuerpo humano, constituye alrededor de un 70 por ciento de nuestro peso corporal y sin ella es difícil imaginar alguna forma de vida. Se requiere agua para desintoxicar el cuerpo y mantener constante la temperatura (Nebel y Wright, 1999).

Es el compuesto más abundante, cubriendo las tres cuartas partes de la superficie terrestre. Se sabe que más del 97 % del agua total del planeta se encuentra en los océanos y otras masas salinas. Las cuales no están disponibles para ningún propósito. Del 3 % restante, un 2.38 % aproximadamente, se encuentra en estado sólido, resultando prácticamente inaccesible. El resto, un 0.62 %, se encuentra en ríos, lagos y aguas subterráneas.

El uso que se le ha llegado a dar ha logrado efectos negativos importantes que requieren una atención urgente, la cual garantice una sostenibilidad importante. Casi todas las actividades industriales generan contaminantes, la minería (drenaje de mina y aguas lixiviadas), eliminación de desechos (lixiviados de basureros, eliminación de basura en tierra y mar) y la producción y uso de hidrocarburos (PNUMA, 2007). Se han detectado en muestras ambientales un gran número de sustancias peligrosas para la salud humana y medio ambiente.

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



Por su naturaleza los contaminantes del agua se pueden agrupar en tres grandes grupos: biológicos, químicos y físicos.

Contaminantes biológicos: suelen ser microorganismos que provocan enfermedades en el hombre u otras especies. Las más comunes en el hombre son la tifoidea, disentería, salmonelosis, cólera y helmintiasis. Los agentes que las causan entran al agua a través de las heces de humanos o de animales.

Contaminantes químicos: provienen de los drenados de minas, desechos solubilizados de la agricultura, derrames de petróleo, plaguicidas, aguas residuales municipales, desechos.

Industriales y compuestos radiactivos. Producen efectos diversos y pueden ser de origen natural o sintético. Algunos son desechados directamente, otros se forman por la reacción de diversos compuestos en el agua y, por último, una pequeña fracción se forma durante el procesamiento del agua, como pueden ser los compuestos órgano clorados.

Contaminantes físicos: son alteraciones de las propiedades físicas del agua, tales como temperatura, color, etc. Su origen y efectos son diversos.

Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana (Ramos, 2013).



4.1.1 Contaminación del agua por contaminantes inorgánicos

Conforme a la naturaleza del agente contaminante, se suele distinguir entre contaminación biológica, contaminación física y contaminación química. Para que esta última tenga lugar, se requiere que una sustancia química definida se acumule en un sustrato dado en concentraciones que excedan el nivel basal. Dichas sustancias pueden ser de origen natural o antropogénico, así como de carácter orgánico o inorgánico.

La distribución de los contaminantes de tipo inorgánico en cuerpos de agua natural, tales como: H_2S , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg.

La contaminación es un cambio perjudicial en las características físicas, químicas o biológicas del aire, tierra o agua que pueden afectar nocivamente al medio (Cuizano y col., 2010).

Los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad de los metales pesados se encuentran:

- 1) el desplazamiento de iones metálicos esenciales de biomoléculas y bloqueo de sus grupos funcionales.
- 2) la modificación de la conformación activa de las biomoléculas, especialmente enzimas y polinucleótidos.
- 3) la ruptura de la integridad de las biomoléculas.
- 4) la modificación de otros agentes biológicamente activos.

Los metales tóxicos están presentes sólo en pequeñas cantidades en casi todas las aguas naturales (Cuizano y col., 2010).



4.1.2 Contaminación del agua por cadmio

El cadmio es un metal que forma parte del grupo IIB de la Tabla periódica, con un peso atómico de 112.41; la forma iónica del cadmio (Cd^{2+}) esta usualmente combinada con formas iónicas del oxígeno (óxido de cadmio CdO), Cloruro (cloruro de cadmio, CdCl_2) o sulfuros (sulfato de cadmio CdSO_4) (Nava y col., 2011). Naturalmente, el cadmio está asociado a minerales de zinc y de fósforo, a manera de impureza, por lo que los fertilizantes basados en estos elementos pueden contener cadmio, que se llega a convertir en contaminante y acumularse, posteriormente, en los organismos vivos que ingieran material vegetal, procedente de suelos, a los que se les ha aplicado, continuamente, zinc y fósforo. En las plantas, la absorción de cadmio es determinada, principalmente, por su concentración en el suelo, por el pH y las especies vegetales en estudio, donde se acumula, de manera preferente, en las hojas, con cantidades que oscilan entre 0.07 y 18 ppm. En los suelos ácidos, el elemento es más disponible para las plantas. Aun en concentraciones bajas, el cadmio es persistentemente tóxico y se centraliza en cadenas alimenticias. Las plantas no poseen mecanismos de excreción para el metal (Lora y Col., 2010).

La contaminación por metales pesados existe en corrientes acuáticas de desecho de varias industrias, tales como las de galvanoplastia, la industria minera y las tenerías, entre otras. Algunos de los metales asociados con estas actividades son: arsénico, cadmio, cobre, cromo, hierro, mercurio, níquel, plomo y zinc.

El cadmio puede ser introducido a los cuerpos de agua por medio de aguas residuales producidas en el recubrimiento de metales (metal plating), la producción de baterías níquel-cadmio (NiCd), fertilizantes fosfatados, residuos de minas y la industria de los pigmentos (Correa, 2010).

El cadmio es considerado como uno de los metales más tóxicos ya que causa severos problemas de salud tanto en animales como en seres humanos. Los límites



de tolerancia establecidos para la concentración de metales en el agua potable pueden variar dependiendo del país; por ejemplo, en México y Estados Unidos, estos valores son de 0.005 mg/L para el Cd (Correa, 2010).

En las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales para uso agrícola, una concentración de cadmio total de 400 µg/L como promedio diario. Además, está establecido también un límite máximo de concentración de cadmio total en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal de 1 mg/L en una muestra instantánea y 750 µg/L como promedio diario (NOM-002-SEMARNAT,1996) .

4.1.3 Efecto sobre la salud

El Cd es uno de los elementos más tóxicos al cual está expuesto el hombre; la exposición ambiental ocurre principalmente a través del humo de tabaco, el agua y alimentos como vegetales, cereales y moluscos. La acumulación de este metal en el organismo es gradual y se incrementa con la edad debido a su larga vida media, mayor de 20 años (Sabath y Robles, 2012).

La absorción intestinal de los metales divalentes como el Cd, se lleva a cabo por el transportador de metales divalentes-1 (DMT-1), se encuentra localizado en el duodeno, los eritrocitos, el hígado y las células del túbulo contorneado proximal (TCP), es la proteína transportadora de Fe y muestra gran afinidad por otros metales divalentes como Cd, níquel (Ni), Pb, Co, Mn, Zn y Cu₂. Una disminución en la ingesta de Fe y Zn ocasiona un incremento en (DMT-1) lo cual aumenta la absorción de Cd favoreciendo la toxicidad por este metal (Sabath y Robles, 2012).

Los metales pesados son metabolizados en el hígado, donde se unen a proteínas de bajo peso molecular (<10 kD) denominadas metalotioneínas (MT). Se encuentran distribuidas en el organismo y contienen en su estructura una gran cantidad del aminoácido cisteína, lo cual les confiere una elevada afinidad para



reaccionar y almacenar metales como Zn, Cd, mercurio (Hg), Cu, Pb, Ni, Co y Fe (Sabath y Robles, 2012).

En la década de los cincuenta se comenzó a reconocer en Japón la asociación de la exposición ambiental al Cd con una mayor frecuencia de mujeres con enfermedad renal caracterizada por disfunción tubular, enfermedad renal crónica y osteomalacia denominada enfermedad «itai-itai» aunque también se observó que trabajadores con exposición industrial al Cd presentaban mayor riesgo de enfermedad renal; sin embargo, no fue hasta los estudios de Bernard en Bélgica cuando se reconoció que incluso la exposición a concentraciones bajas de Cd representaban un efecto nefrotóxico. Otros efectos del Cd en el organismo se encuentran relacionados con mayor riesgo de desarrollar diabetes, cáncer y enfermedad cardiovascular (Sabath y Robles, 2012).

El Cd libre se acumula en la mitocondria inhibiendo la cadena respiratoria en el complejo III; esto resulta en disfunción mitocondrial y formación de radicales libres, lo cual activa las enzimas caspasas y el desarrollo de apoptosis (muerte celular). El Cd interfiere con las actividades enzimáticas del complejo calcio/calmodulina, inhibe la acción de la Na-K-ATPasa (Sabath y Robles, 2012).

Los principales efectos de la intoxicación crónica por Cd son el daño renal, la desmineralización ósea, la hipertensión arterial, las alteraciones de la función pulmonar principalmente de tipo obstructivo y diferentes tipos de cáncer (vejiga, pulmón). En riñón, el Cd afecta de forma predominante a las células del TCP; este daño se manifiesta clínicamente por proteinuria de bajo peso molecular, aminoaciduria, bicarbonaturia, glucosuria y fosfaturia. Como se muestra en la Figura(1). Los marcadores de daño tubular como la α 1-microglobulina, β 2-microglobulina, NAG y KIM-1 (kidney injury molecule-1) son de utilidad para la detección de daño tubular temprano . (Sabath y Robles, 2012). La medición de Cd en sangre refleja una exposición aguda, mientras que la medición urinaria refleja la concentración renal de este compuesto y es de utilidad para valorar la exposición crónica (Sabath y Robles, 2012).

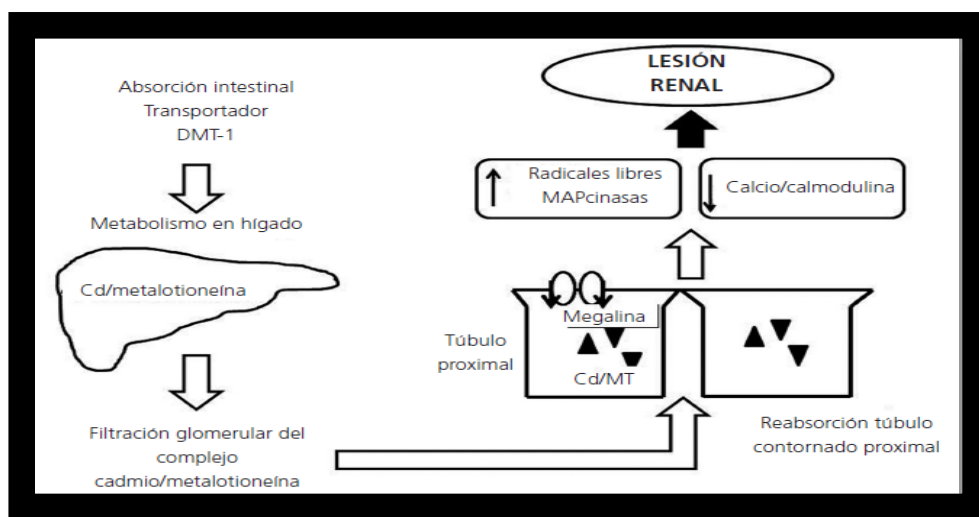


Figura 1. Mecanismo fisiopatológico de lesión renal por cadmio (Sabath, Robles. 2012)



4.2 METODOS PARA REMOVER CADMIO

4.2.1 Ósmosis inversa (OI)

Este es un proceso de separación por membrana que es capaz de rechazar contaminantes tan pequeños como 0.0001mm. La osmosis inversa es el nivel más fino de filtración posible, puede describirse como un proceso de difusión controlada en que la transferencia de masa de iones a través de la membrana está controlada por difusión. Consecuentemente, este proceso puede llevar a la remoción de sales, durezas, patógenos, turbidez, compuestos orgánicos sintéticos, pesticidas y la mayoría de los contaminantes del agua potable conocidos hoy en día. El rechazo de sales disueltas de una membrana de OI se encuentra entre el 95 y 99.9 %. El proceso de ósmosis inversa elimina las sustancias disueltas presentes en el agua, forzando la circulación del agua por una membrana semipermeable bajo una presión superior a la osmótica. Tiene una eficiencia de más de 95 % de remoción de Cd disuelto. Este método es efectivo para remover Cd de aguas subterráneas.

4.2.2 El intercambio iónico

Se trata de una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Este proceso implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, los cuales se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia de este proceso dependerá del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia.

Consiste en pasar agua contaminada con metales pesados, en forma continua sobre un intercambiador con resina catiónica y otro intercambiador con resina aniónica, las cuales remplazarán los cationes y aniones por H^+ y OH^- , respectivamente. Este proceso presenta el riesgo de taponamiento por crecimiento de bacterias o por deposición de materia coloidal en los poros de la resina (Obregon,2014).



4.3 PROCESO DE ADSORCIÓN PARA TRATAMIENTO DE AGUA

La adsorción es un fenómeno físico mediante el cual, el sólido se adhiere a la superficie de materiales orgánicos vivos o inertes, este proceso se caracteriza, por la unión rápida y reversible de ciertos iones a la superficie del adsorbente. Es una tecnología alternativa, eficiente y de bajo costo para la remoción de metales pesados en efluentes acuosos, permitiendo la reutilización de residuos procedentes de procesos industriales o agrícolas (biosorbentes), entre estos, la biomasa lignocelulósica, la cual es el conjunto de materia vegetal compuesta de lignina en un 25%, hemicelulosa en un 25%, celulosa en un 35% y un 15% de otros compuestos. La celulosa se encuentra en las paredes celulares de las plantas, su porcentaje y composición varía respecto a la especie de las mismas (Tejada y col., 2015).

Siendo un conjunto de técnicas de fácil aplicación y eficientes al lograr sus objetivos donde es necesario que el biosorbente se encuentre en la mejor eficiencia de acuerdo a las necesidades particulares se debe de tomar en cuenta lo siguiente: el acondicionamiento y la granulación.

El uso de biosorbentes para la eliminación de contaminantes tóxicos o para la recuperación de valiosas fuentes de agua provenientes de aguas residuales, es uno de los desarrollos más recientes en el medio ambiente o la tecnología de bio-recursos. Las principales ventajas de esta tecnología comparadas con los métodos convencionales incluyen no solo su bajo costo, sino también su alta eficiencia, la minimización de la producción de lodos químicos o biológicos, la capacidad de regenerar biosorbentes y la posibilidad de recuperación metálica después de la adsorción (Park y col., 2010).

Ciertas plantas han demostrado la capacidad de adsorber, concentraciones y transformar metales pesados en concentraciones que no puedan ser perjudiciales para ciertas especies, a través de su sistema radicular y se conocen como plantas



hiperacumuladoras (Poschernriender y Barcelo, 2003; Peña y col., 2006). El lirio adsorbe directamente los nutrientes del agua, lo que lo convierte en un excelente purificador de aguas residuales (Peña y col., 2006)

Estas plantas han sido aplicadas como filtros biológicos para remover impurezas en aguas contaminadas basándose en el proceso de biosorción. Se utilizan especialmente para remover metales pesados, sólidos suspendidos y colorantes, convirtiéndolas en una buena alternativa desde el punto de vista ecológico y económico para la descontaminación de aguas residuales (Chigbo y Smith, 1982). Se encontró que los tallos de la planta contienen una humedad superior al 90%; este resultado se aproxima a lo reportado por Harun y col. (2011), quienes encontraron que la planta contiene alrededor del 95% de humedad. Además de su estructura esponjosa, la otra causa de la alta retención de agua es la presencia de los grupos hidroxilo en su estructura los cuales posibilitan la formación de enlaces de hidrógeno.

Esta alta capacidad de adsorción se debe en primera instancia a la presencia de grupos hidroxilo en las moléculas de celulosa, además de los OH del agua enlazada, los cuales posibilitan la formación de puentes de hidrógeno. El proceso se ve además favorecido por la estructura porosa del material.

La adsorción es todavía el método más versátil y ampliamente utilizado, ya que puede eliminar muchos tipos de contaminantes. Es un método económico para aplicaciones de descontaminación para la separación de agua y en fines analíticos, y se utiliza con frecuencia para la eliminación de contaminantes. La adsorción en soluciones acuosas, es una rama que ha sido de gran investigación y seguimiento en la aplicación del carbón activado, debido a las altas capacidades de adsorción de este material, sus cinéticas rápidas de adsorción y su facilidad de regeneración, relacionada con su estructura porosa, su área superficial y la estructura química de la superficie (Harun y Col., 2011).

Esta rama de la adsorción, cubre una gran variedad de sistemas de gran magnitud, como el tratamiento de aguas contaminadas y aguas para el consumo humano,



además de su uso en las industrias de alimentos y de química farmacéutica (Hararan y col.,2010)

Existen varios factores que afectan el fenómeno de adsorción en sistemas líquido-sólido, como los son (Moreno, 2004): la naturaleza física del adsorbente (estructura porosa, contenido de cenizas, grupos funcionales), la naturaleza del adsorbato (pKa, grupos funcionales presentes, polaridad, peso molecular y tamaño de molécula) y, por último, las condiciones de la solución, como el pH, la fuerza iónica y la concentración del adsorbato.

4.3.1 Factores que interfieren en la adsorción e intercambio iónico

La fuerza iónica de la solución determina la intensidad de la adsorción, ya que la adsorción relativa es proporcionalmente más intensa en el caso de soluciones diluidas que concentradas. La adsorción depende de las concentraciones respectivas del catión en el adsorbente y el líquido. Cuando se incrementa la fuerza iónica de la solución, la capa difusa se comprime y el potencial eléctrico decae más rápidamente con la distancia a la superficie.

Esto nos lleva a decir, que la superficie potencial variará en función de la concentración de electrolito y del tipo de carga de la superficie de las partículas. Para una superficie dependiente del pH, un incremento en la concentración de electrolito generará un descenso de potencial al producirse un aumento de la distancia a la partícula.

La fuerza de enlace con que los iones son retenidos o adsorbidos en los lugares de cambio depende además, de otros factores como: la valencia y el tamaño del ión, la densidad de carga, estructura y superficie específica del material de intercambio, la concentración relativa de los cationes presentes o por también el contenido de agua en el sistema (denominado como efecto dilución).



4.3.2 Mecanismos involucrados en la biosorción

En la literatura se describe como se enlaza el metal al adsorbente; se postulan dos mecanismos principales:

- ❖ Quimisorción: incluye el intercambio iónico, coordinación, quelación, energías de enlace entre el adsorbente y la especie metálica.
- ❖ Fisisorción: mediante interacciones débiles de tipo dipolar, o por atrapamiento en tamices moleculares.

La complejidad de los biomateriales puede generar mecanismos simultáneos de quimisorción/fisisorción, estos se verifican en las cinéticas y equilibrio de biosorción

4.3.3 Cinética de adsorción

El proceso de adsorción se presenta en 4 etapas cinéticas principales, Figura 2 (Cortés, 2007).

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

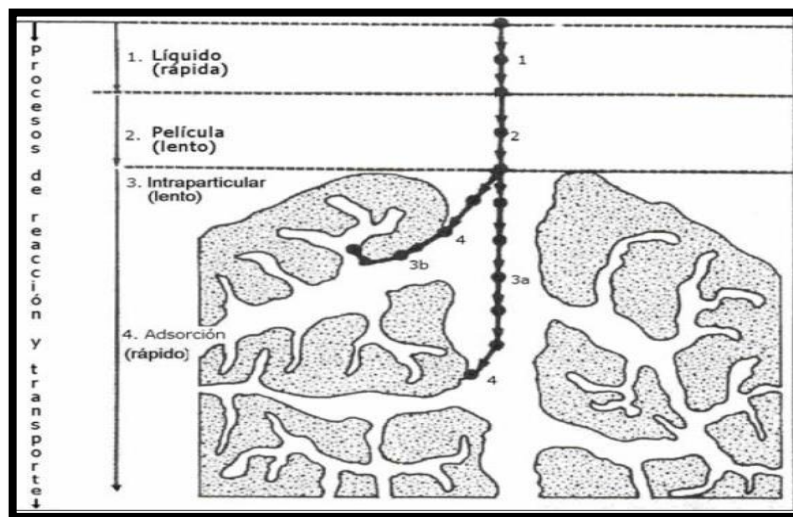


Figura 2. Transporte de adsorción

4.3.4 Biosorción de metales pesados

Para la fijación de metales pesados en la biosorción se ha sugerido una serie de mecanismos que explica la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbente. Así, puede ocurrir vía:

- Complejación o quelación. El metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.
- Adsorción física. Se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. En este caso la biosorción es rápida y reversible.
- Intercambio iónico. Propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible.
- Precipitación. El mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado



4.4 GENERALIDADES DE LIRIO ACUÁTICO (*Eichhornia crassipes*)

El lirio es una planta acuática de agua dulce monocotiledóneas, perteneciente a la familia Pontederiaceae, relacionado con la familia de las liliáceas (Liliaceae). El tallo y las hojas contienen sacos llenos de aire, que les ayudan a mantenerse a flote en el agua. El lirio de agua es una de las especies invasoras, que invadió los hábitats de agua dulce y está en la lista de las peores malezas.

También es una especie muy robusta, por ello causa la obstrucción de los canales de riego que afecta el flujo de agua a los campos, enredarse con motores en lancha, haciendo difícil la pesca, y hace que cualquier lugar habitable sea difícil acceso. Como se observa en la Figura 3. Compiten casi todas las otras especies que crecen en sus proximidades con ello disminuyendo la biodiversidad. Destruyen la belleza de un lugar determinado, y a veces puede ser un caldo de cultivo para los insectos y plagas causantes de enfermedades. También pueden acelerar el proceso de la evaporación de los cuerpos de agua. Ellos tienden a absorber los nutrientes rápidamente, por lo tanto, produce ecosistemas menos fértiles.



Figura 3. Lirio acuático (*Eichhornia crassipes*)

El lirio de agua es bajo en contenido de lignina (10%) y contiene altas cantidades de celulosa (20%) y hemicelulosa (33%) (Bolenz y col., Poddar y col., Gressel,). En la Tabla 1 se muestra su composición. Una biomasa típica de plantas de la tierra



puede tener 30-50% de celulosa, 20-40% de hemicelulosa y lignina entre 15-30%. En las plantas, la lignina (compuesta de grupos fenilpropanoides) actúa como un polímero alrededor de las microfibrillas de hemicelulosa, la unión moléculas de celulosa juntas y los protegen contra la degradación química.

El lirio de agua se puede utilizar en la recuperación de los cuerpos de agua que contienen altos niveles de plomo y el mercurio. Se ha demostrado que las raíces del lirio, incluso secas, son muy eficaces en la eliminación de arseniato del sistema de agua contaminada. Estas pueden crecer en las masas de agua muy contaminadas.

Tabla 1. Composición del lirio acuático

Componentes	Composición (%)
Lignina	10
Celulosa	25
Hemicelulosa	35
Cenizas	20
Nitrógeno	03

4.4.1 Celulosa

La celulosa es la estructura básica de las células de las plantas y, por lo tanto, es la sustancia natural más importante producida por los organismos vivos. Se encuentra distribuida en todas las plantas, desde los árboles más evolucionados hasta los organismos más primitivos. En la Figura 4 se observa la estructura de la celulosa.

El porcentaje de la celulosa en las plantas varía de acuerdo a su origen, como se muestra en la Tabla 2. Se presenta un alto contenido en las fibras vegetales y menos en musgos y bacterias. El aislamiento de la celulosa es afectado por los componentes de la pared celular como grasas, ceras, proteínas y pectinas que son fácilmente removidas por extracción con solventes orgánicos y álcalis diluidos.

La celulosa es la base de muchos productos técnicos como papel, películas, fibras, aditivos, entre otros. Por lo tanto, es aislada a gran escala por proceso de pulpeo



que puede ser en condiciones ácidas, neutras o alcalinas, obteniendo pulpas con diferentes propiedades, e incluso requieren ser purificadas por procesos adicionales

Tabla 2. Contenido de celulosa en diferentes organismos (Fengel y Wegener, 1989).

Material	Celulosa (Porcentaje %)
Algodón	95-99
Ramio (<i>Boehmeria nivea</i>)	80-90
Bambú	40-50
Madera	40-50
Corteza	20-30
Musgos	25-30
Cola de caballo (<i>Equisetum spp.</i>)	20-25
Bacterias	20-30

El grado de polimerización de la celulosa se afecta cuando a la misma se le realizan tratamientos químicos tales como procesos de pulpeo químico, blanqueamiento, procesos de lignificación o separación mediante métodos químicos.

La celulosa con un alto GP y que no ha sido degradada al ser aislada de la madera, se conoce como α -celulosa, la β -celulosa indica que es una celulosa degradada y la γ -celulosa consiste principalmente en hemicelulosas.

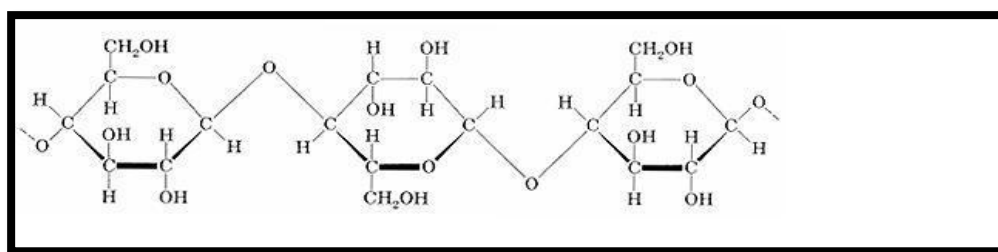


Figura 4. Estructura de la celulosa



4.4.2 Hemicelulosa

Carbohidrato complejo y heterogéneo ya que su estructura posee diferentes polímeros como pentosas (como xilosa y arabinosa), hexosas (como manosa, glucosa y galactosa), azúcar y ácidos, entrelazadas entre si glucosidicamente. Estos polímeros se observan en la Figura 5. Muchas de ellas, en la degradación hidrolítica, dan glucosa, manosa, galactosa, etc. La hemicelulosa sirve de conexión entre la lignina y las fibras de celulosa y da toda la rigidez a la red de celulosa, hemicelulosa y lignina

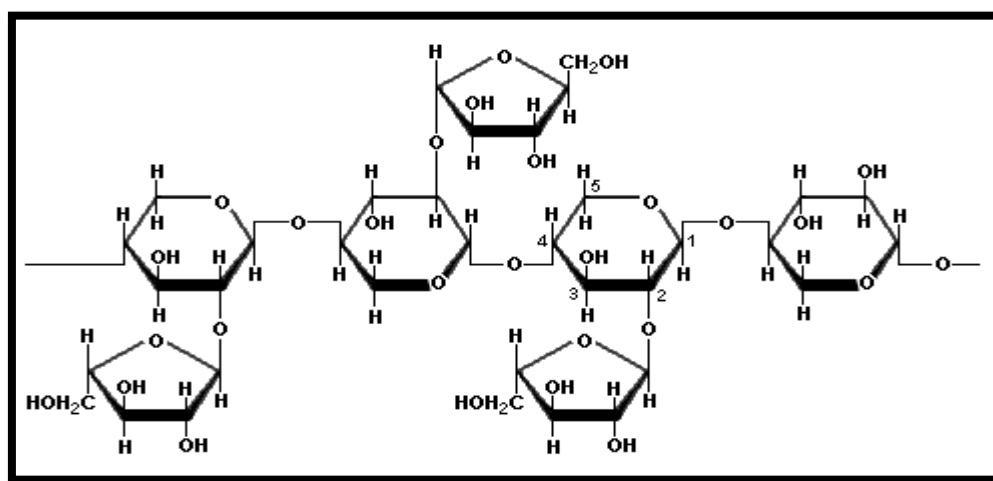


Figura 5. Estructura de la Hemicelulosa

4.4.3 Lignina

Las ligninas son compuestos altamente polimerizados, con un contenido elevado de grupos metoxil, siendo insolubles en el agua y representan del 20-30% de la masa total de la madera. Las ligninas pueden ingresar al sistema acuático a partir de los desechos de las industrias productoras de la celulosa o por los aportes de los restos de angiospermas vasculares terrestres.

La lignina es un polímero aromático de estructura tridimensional compleja, ramificada y amorfa. Está formada principalmente por tres unidades fenilpropano: siringil-propano (3,5- dimetoxi-4-hidroxifenilpropano), guaiacil-propano (4-hidroxil-3-



metoxifenilpropano) y 4-hidroxifenilpropano, resultantes de la polimerización enzimática de los alcoholes sinapílico, coniferílico, y p-cumárico, respectivamente. (Higuchi,1990). Como la muestra la Figura 6. Las unidades que conforman la lignina se encuentran unidas generalmente por enlaces carbono-carbono y enlaces tipo éter, en proporciones que varían entre especies vegetales.

La lignina junto con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular de las plantas en una disposición regulada a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta (Sustainable Forestry for Bioenergy & Bio-based Products, 2007). Su función principal es mantener unidas las fibras celulósicas, proteger a la celulosa de ataques microbianos y proporcionar resistencia e impermeabilidad al material vegetal (Barroso, 2010)

La lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales tales como celulosa y proteínas, debido a la complejidad que afecta su aislamiento, análisis de la composición, y la caracterización estructural. El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado (Lu y John, 2010).

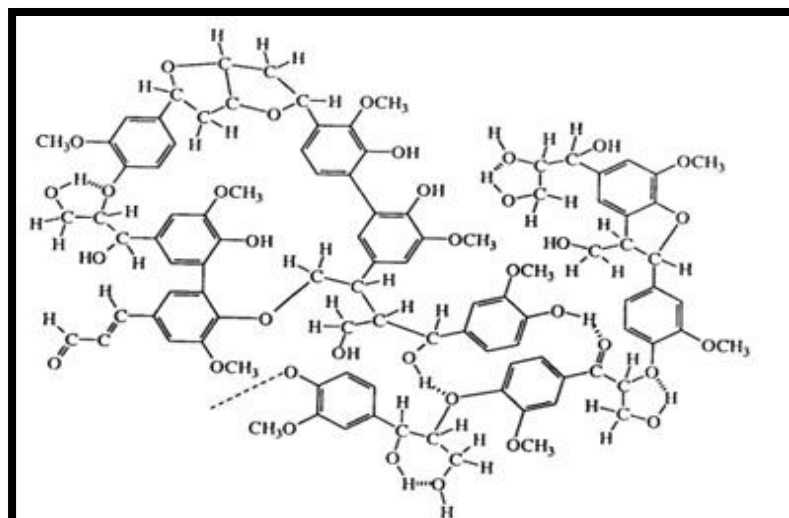


Figura 6. Estructura de la Lignina



4.4.4 Nanofibra de celulosa

Son fibras con diámetros inferiores a 500 nanómetros, producidas por ciertas técnicas que permiten la obtención de fibras ultra finas. Por la baja densidad y el elevado volumen de poros, estos materiales resultan apropiados para diversas aplicaciones, que abarcan sistemas de liberación controlada de fármacos y principios activos e ingeniería de tejidos; productos de consumo, como prendas de vestir, productos de limpieza y de cuidado personal; hasta productos industriales de catálisis, filtrado, barrera y aislamiento.

Las matrices nanofibrosas pueden utilizarse en ingeniería ambiental como membranas de captura y adsorción física para purificación del aire y del agua; removiendo partículas de 3 a 10 micrómetros presentes en el agua (> 95 % de eficiencia) sin una caída significativa en la velocidad de flujo.

La contaminación de las aguas es un problema crítico a nivel mundial. Actualmente se está evaluando el uso de matrices nanofibrosas como membranas de afinidad en el tratamiento de aguas residuales. Estas matrices capturan partículas, moléculas o macromoléculas mediante su inmovilización selectiva por afinidad química en la superficie de la membrana, para lo cual las nanofibras deben modificarse superficialmente con ciertos grupos funcionales capaces de atraerlas (Caracciolo y col., 2011).



4.5 TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS

4.5.1 Drawing o trazado

Es un método para obtener nanofibras de forma continua mediante una pipeta de vidrio y una bomba. La obtención de nanofibras mediante este método depende principalmente de la viscosidad de la disolución del polímero, del ángulo del trazado, de la velocidad con la que la disolución del polímero sale de la pipeta mientras se lleva a cabo el trazado (1×10^{-4} m/s) y del diámetro de la pipeta de vidrio, desde micrómetros hasta unos 50nm. Se trata de un proceso discontinuo en el que las nanofibras se producen de una en una.

4.5.2 Template síntesis o síntesis con plantilla

el método de síntesis con plantilla utiliza una membrana nanoporosa que actúa de molde para hacer nanofibras sólidas o huecas. Mediante la aplicación de agua a presión sobre el polímero en disolución a un lado de la membrana, este se contrae a través de sus poros y se extruye. Al entrar en contacto con la disolución solidificadora, al otro lado de la membrana, se obtienen las nanofibras cuyos diámetros y formas vendrán determinados por los poros de la membrana. Este método permite la fabricación de tubos nanométricos y fibrillas de varios materiales polímeros, conductores eléctricamente, metales, semiconductores y de carbono. Es específico para unos pocos polímeros.

4.5.3 Self- assembly o autoensamblaje

Se está utilizando en la rama de la biomedicina para la obtención de nanofibras sintéticas capaces de regenerar tejidos y estructuras moleculares del cuerpo humano. El autoensamblaje molecular entraña en su mayoría vínculos débiles que pueden unirse y separarse rápidamente. Las nanofibras sintéticas se moldean y se convierten en un gel que puede utilizarse como ligante en las fracturas óseas o emplearse como plataforma que estimule la regeneración de otros tejidos.



4.5.4 Electrospinning o electrohilatura

El método consiste en la obtención de filamentos de polímero utilizando una fuerza electrostática, a partir de la disolución de polímero o del polímero fundido, cargado eléctricamente. La electrohilatura permite la obtención de nanofibras de una gran cantidad de polímeros y, además, cabe señalar que la producción de velos de nanofibras se realiza de forma industrial para distintos tipos de aplicaciones.

4.6 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN

En los procesos de difusión, se hace necesario identificar el mecanismo o paso dominante en la adsorción, tales como la transferencia de masa, la reacción química, etc. Existe una variedad de modelos cinéticos para comprobar los resultados experimentales de la adsorción de cadmio. Se utilizarán tres modelos cinéticos con el fin de analizar el mecanismo de difusión, los cuales son: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular; los modelos que presenten mayor coeficiente de correlación ($R^2=1$), indicará la mejor aplicabilidad de algún modelo cinético en particular.

4.6.1 Pseudo Primer Orden

El modelo cinético de pseudo primer orden de Lagergren fue el primer modelo experimental que usando la capacidad de adsorción, indagaba el comportamiento difusivo de la adsorción. El modelo lineal es el siguiente:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (1)$$

Donde Q_e y Q_t , son la capacidad de adsorción en el equilibrio y en un cierto tiempo t , ambas en (mg/g), k_1 es la razón constante de la adsorción de pseudo primer orden en (min^{-1}) (Dabrowski y col., 2005). En este modelo, la variación en la tasa de adsorción

Debería ser proporcional a la primera potencia de la concentración para una adsorción estrictamente superficial.



El no existir linealidad en este modelo, es aducido a la limitante de la difusión entre poros, a partir de la pendiente y el intercepto, se pueden deducir los valores de k_1 y corroborar los valores de Q_e experimentales contra los teóricos; si hay gran discrepancia entre estos valores, la cinética de pseudo primer orden no describe este sistema.

4.6.2. Pseudo Segundo Orden

El modelo cinético de pseudo segundo orden relaciona la sorción química entre el adsorbato y adsorbente, y es basado en la capacidad de sorción del sólido. El modelo lineal es el siguiente (Haghseresht y col., 2002).

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

Donde q_t es la cantidad de metal adsorbido en un tiempo específico t en (mg/g), t es el tiempo (min), Q_e , capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g), K_2 es la constante de la ecuación (g/mg-min); por lo tanto, para lograr deducir las constantes de la cinética de segundo orden, es necesario realizar una gráfica de (t/q_t) Vs. (t) , de la cual se debería obtener una línea recta y a partir de su pendiente e intercepto, se puede obtener la concentración de equilibrio teórica y la constante de la ecuación, respectivamente; el valor de Q_e teórico es comparado con el experimental de la medición, si los valores son muy cercanos, el modelo obedece al modelo de pseudo segundo orden (Dabrowski y col., 2005).



CAPITULO V ANTECEDENTES

- ❖ Perez y col., 2007), utilizaron desechos de naranja, generados en la industria alimenticia, para la eliminación de cadmio de las soluciones acuosas. En diferentes ensayos experimentales por lotes, se encontró que la capacidad de adsorción, es dependiente del pH. El proceso de adsorción fue rápido y el equilibrio se alcanzó a las 3 h. La capacidad máxima de adsorción de los residuos de naranja fue de 0.40 y 0.43 mmol/g con un pH de 4.5 y 6, respectivamente.
- ❖ Anwar y col., 2010, investigaron la adsorción de cadmio (II) sobre las cáscaras de plátano mediante un sistema por lotes. Los parámetros considerados fueron la dosis de adsorbente, el pH de la solución, el tiempo de contacto y la velocidad de agitación. La adsorción máxima de cadmio (II), fue de 5.71 mg/g. El estudio concluyó que las cáscaras de plátano, que son un material de desecho, tienen un buen potencial como adsorbente para eliminar metales tóxicos como el cadmio en el agua.
- ❖ Zhenga y col., 2010, describen la utilización de tallos de maíz modificados con acrilonitrilo para la remoción de cadmio en soluciones acuosas. Los resultados mostraron que los tallos de maíz modificados son un adsorbente efectivo debido a su tamaño de poro. El pH de 7.0 fue el óptimo para la eliminación de iones de Cd (II), mostrando una adsorción máxima de 12.73 mg/g, en comparación con el tallo de maíz sin modificar (3.39mg/g).
- ❖ Karnitz y Col., 2009, describen la preparación de nuevos materiales quelantes derivados de la celulosa y bagazo de caña para la adsorción de iones Cd^{2+} en soluciones acuosas. Para el bagazo de caña de azúcar, se prepararon principalmente dos materiales adsorbentes, uno fue el bagazo de caña de azúcar mercerizado con NaOH 5 mol/L, y el otro material se obtuvo de hacer reaccionar el bagazo de caña (no mercerizado y mercerizado) con dianhídrido etilendiaminotetraacético (EDTAD). Estos bioadsorbentes



mostraron máximas capacidades de adsorción de iones de Cd^{2+} que van desde 38.8 a 92.6 mg/g. Los materiales modificados con la mercerización mostraron las máximas capacidades de adsorción que los materiales modificados no mercerizados. Los estudios de adsorción se realizaron a pH 3.0 y 5.3; estando en este rango las mayores adsorciones de los metales descritos y siendo con un pH de 5.3 donde se presentó la mayor adsorción.

- ❖ Saeed, 2009, utilizó la cáscara de frijol mungo como sorbente para la eliminación de Cd^{2+} en soluciones acuosas. La eliminación máxima se encontró de 35.41mg/g con un pH de 5.0, a una concentración de Cd^{2+} inicial de 500 mg/l y 5 g/l de dosis de adsorbente.

Tabla 3. Cuadro de antecedentes de Q_{max} con diferentes biadsorventes.

Adsorbente	Contaminante	Q_{max} (mg/g)	p H	Autor
Quitosano	Cd^{2+}	102.0 mg/g		Castro y colabs (2013)
Pectina reticulada de cascara de naranja	Cd^{2+}	148.4 mg/g		Deysi Sánchez S. colaboradores (2014)
Tallos de maíz	Cd^{2+}	12.73 mg/g,	7.0	Zhenga, Danga, Yia y Zhanga (2010),
Salvado de trigo	Cd^{2+}	15.71 mg/g	5.0	Nouri Ghodbene Hamdaouin Chiha (2007)
Granos de café	Cd^{2+}	15.65 mg/g	-	Azouaou, Sadaou, Djaafri & Mokaddema (2010)
Bagazo de caña	Cd^{2+}	38.8 a 92.8 mg/g	5.3	Karnitz y Álvarez (2009)



CAPITULO VI MATERIALES Y METODOLOGIA

En la Figura 7 se puede observar el diagrama de metodología experimental.

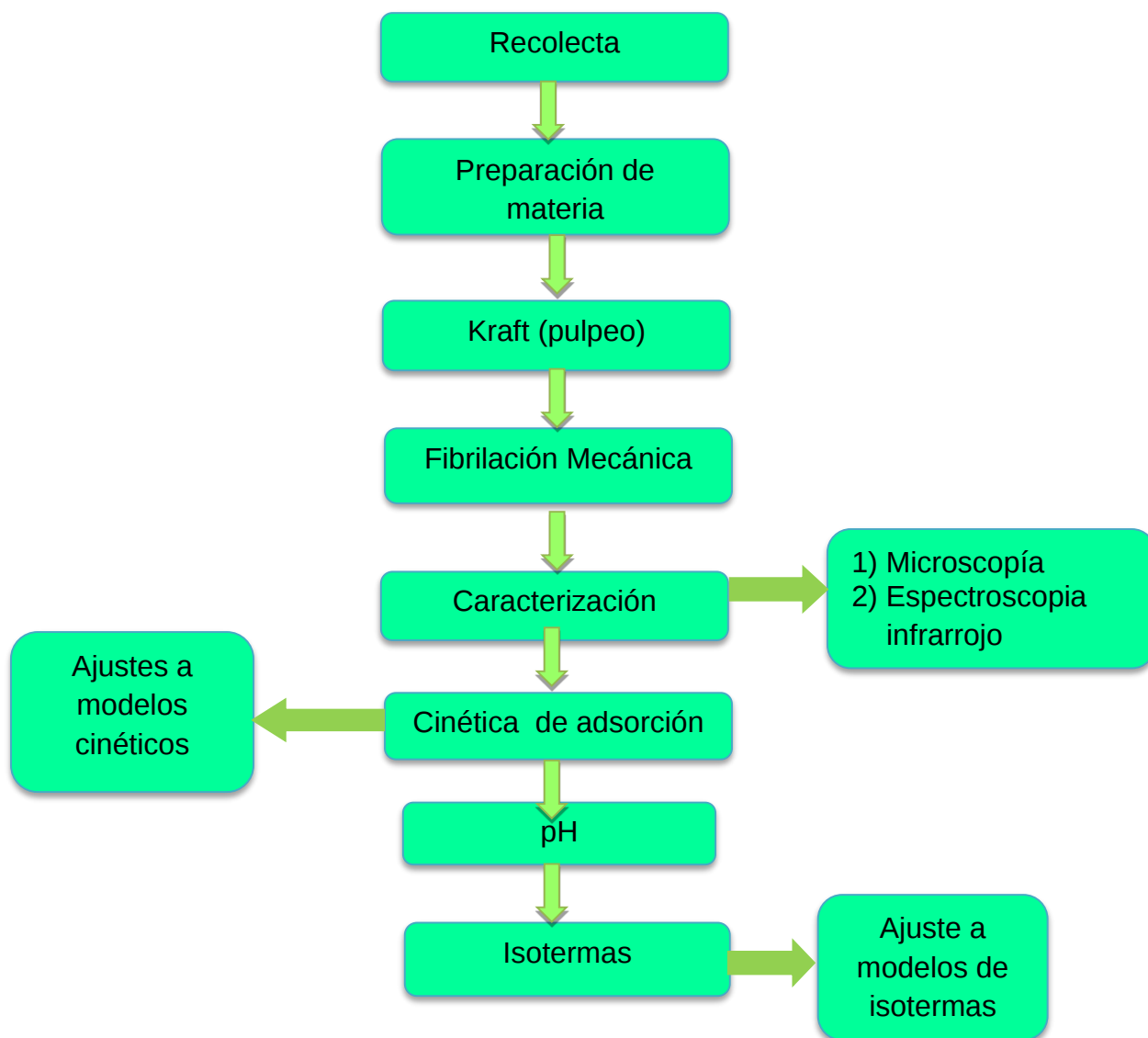


Figura 7. Diagrama de bloques de la fase experimental



6.1 RECOLECTA

La colecta de *Eichhornia crassipes* se realizó en el Lago de Cuitzeo en la localidad de Mariano Escobedo, situada en el Municipio de Cuitzeo en el Estado de Michoacán, México. Este lago se ubica geográficamente entre los paralelos 19°53'15" y 20°04'34" de latitud Norte y entre los meridianos 100°50'20" y 101°19'34" de longitud Oeste del Meridiano de Greenwich, Figura 8.

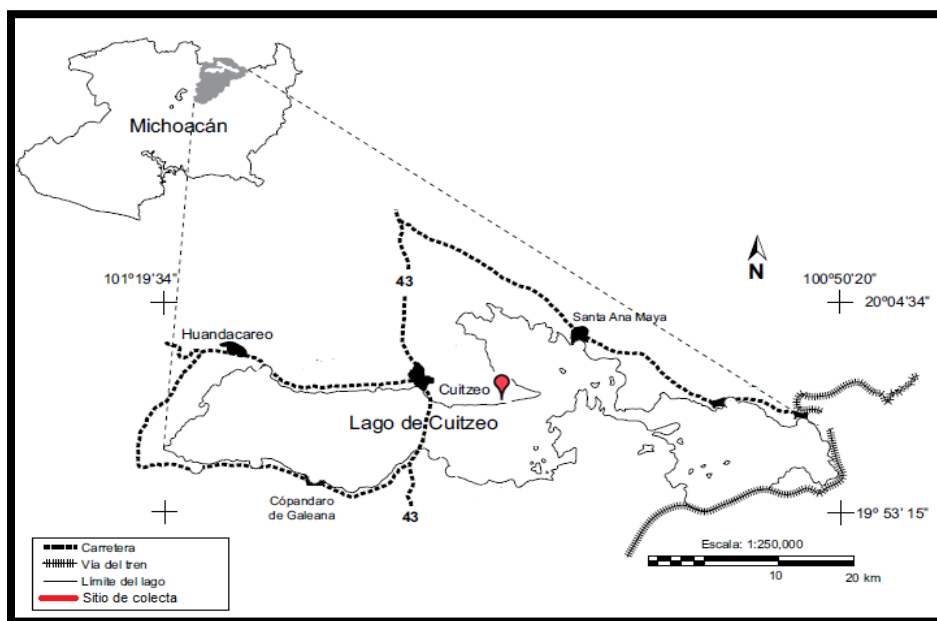


Figura 8. Mapa ubicación del lago de Cuitzeo

6.2 KRAFT (PULPEO)

Preparación del material

Lavado: se llevó a cabo con agua de grifo para eliminar el exceso de lodo o alguna suciedad. El material lignocelulósico se secó a temperatura ambiente para retirar exceso de humedad, posteriormente se desfibró manualmente.



6.2.1 Cocción Kraft

La cocción de la pulpa celulósica se obtuvo mediante el proceso kraft en un digestor experimental. Las condiciones de operación que se mantuvieron constantes para el proceso de pulpeo: sulfidez del licor blanco (23.42%), carga de reactivo (20%) y relación de baño (12:1). Tiempo de cocción de 10 min a 150 °C con una carga de reactivos del 10%. Una vez que se termina la cocción se lleva a lavar la pulpa

6.3 FIBRILACION MECANICA

La metodología seleccionada para la fibrilación mecánica es de “cryocrushing”, que es un método para la producción de nanofibras (NFC), en el que las fibras son congeladas utilizando nitrógeno líquido y aplicando altas fuerzas de cizallamiento (Cintil y col., 2014). Las fibras fueron colocadas en un mortero en contacto con una cantidad de nitrógeno líquido donde se maceró finamente.

6.4 CARACTERIZACION

6.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante FTIR permite caracterizar la estructura química mediante la identificación de los grupos funcionales presentes en cada muestra analizada. La celulosa, la hemicelulosa y la lignina están compuestas principalmente por alcanos, ésteres, cetonas, alcoholes y anillos aromáticos con diferentes grupos funcionales (Yang y col., 2007).

- El infrarrojo lejano (aproximadamente $400-10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional.
- El infrarrojo medio (aproximadamente $4000-400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.
- El infrarrojo cercano ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.



Para la lectura en el espectrofotómetro, se prepararon pastillas de 0.3 g de KBr seco y 0.003g de NFC en contacto con nitrato de cadmio, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, después se comprimieron con una fuerza de 2 a 3 toneladas por un minuto. Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker® Modelo Tensor 27. En el rango de longitud de onda 4000 a 400 cm^{-1} .

6.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica basada en el bombardeo de las muestras con un haz de electrones. Como resultado de esta interacción, se obtiene una imagen de la superficie de las muestras, con lo cual se puede estudiar su morfología y contenido elemental.

6.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

6.5.1 Cinética

La cinética de adsorción se realizó por contacto con nanofibras de celulosa (NFC) y soluciones acuosas de cadmio, en un sistema por lote. Para llevar a cabo lo anterior, se pesaron 0.05 g de NFC y se colocaron en un frasco ámbar, al cual se le agregaron 5 mL de la solución de nitrato de cadmio, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, a 20 mg/L. Los frascos se mantuvieron en agitación constante a 25 °C a diferentes tiempos de contacto, que fueron desde 5 min hasta 6 horas con diferentes intervalos. Una vez transcurrido el tiempo de cada frasco la solución fue centrifugada a 4500 rpm durante 10 minutos; posteriormente se filtró, recuperando el sobrenadante para su posterior análisis por el método Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). Cada prueba de adsorción se realizó por triplicado para determinar su reproducibilidad.



6.5.2. Influencia del pH

Con el propósito de establecer el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción de contaminante y estudiar el efecto del pH en el sistema se realizaron experimentos de adsorción tipo lote con NFC. Se ajustó la solución de nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) a 20 mg/L, añadiendo pequeñas cantidades de soluciones H_2SO_4 y NaOH 0.1 M, según el caso. Los valores de pH utilizados para llevar a cabo el experimento fueron 3, 4, 5, 6, 7 y 9. Una vez que se pusieron en contacto las NFC y la solución de cadmio al tiempo de equilibrio de 30 min, a una dosis de 0.05g del biosorbente, se pusieron en agitación constante. Al término de éste, se centrifugaron y se filtraron, recuperando el sobrenadante para su análisis por EAA.

6.5.3. Isotermas de biosorción

Para la obtención de la isoterma de adsorción de cadmio se realizaron experimentos de contacto tipo lote con soluciones de nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) de concentraciones de 5, 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 800, 1000 mg/L, ajustando el pH 6. Posteriormente se tomaron 5 mL de cada solución y se pusieron en contacto con 0.05g de NFC en agitación constante por 30 min. Las isotermas se realizaron a distintas temperaturas (25°C, 30°C y 45°C) para posteriormente calcular parámetros termodinámicos, con la finalidad de evaluar la naturaleza del sistema. Una vez transcurrido el tiempo de equilibrio se centrifugaron para separar las fases y el sobrenadante se analizó para cadmio por EAA.

6.5.4 Método de absorción atómica

El cadmio fue determinado por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) marca Perkin-Elmer® modelo AAnalyst 200. Las muestras se llevaron a un volumen de 3 mL. A partir del valor de absorbancia medido con respecto a la recta de calibrado, la cual se realizó a partir de una solución de calibrado de 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 y 1.0 mg/L aplicando el correspondiente factor de dilución, se obtuvo el valor de concentración de cadmio en las muestras.



CAPITULO VII RESULTADOS y DISCUSIÓN

7.1 CARACTERIZACIÓN

7.1.1 MEB

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB) es un instrumento útil que permitió observar la morfología de superficie de la NFC para identificar posibles sitios de unión en superficie. Este análisis se realizó con el equipo JSM-7600F FEG-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope.

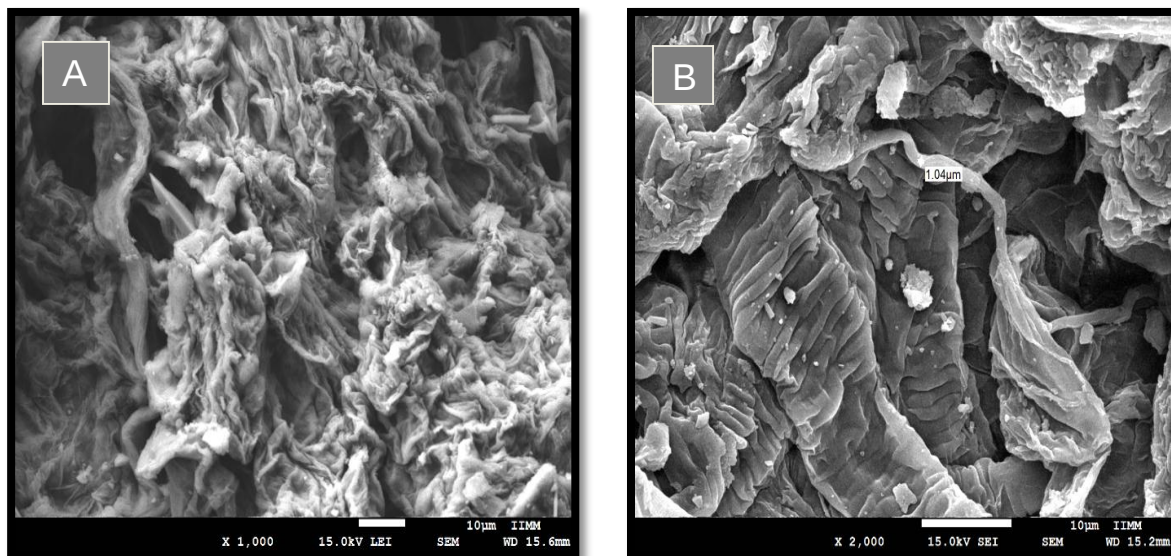


Figura 9. Micrografías de morfología de NFC. a) Morfología superficial b) Morfología con pliegues

En las Figuras 9a y 9b se observa la morfología superficial de las NFC donde se ven fibras definidas con diferentes diámetros tamaños aproximados de 1.04 μm . Mediante esta técnica no se observa superficie porosa, tiene pliegues característicos de los materiales lignocelulosicos.

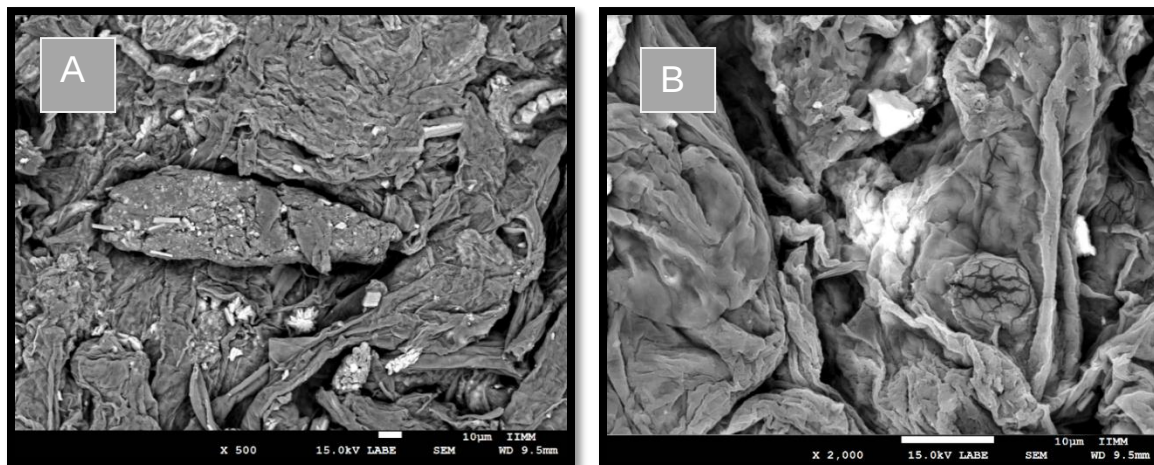


Figura 10. Micrografía de NFC- Cd

En la Figura 10a y 10b se observan las micrografías que se realizaron a las NFC después de estar en contacto con solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; se puede observar que no hubo una modificación en la morfología física de superficie de NFC, lo cual indica que la adsorción se está dando de manera homogénea y no se está modificando físicamente el material.

7.1.2 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El funcionamiento de este tipo de sistemas se basa en la captación de los fotones de alta energía que emite cada elemento al ser bombardeado por el haz primario (rayos X característicos). Este tipo de señales es específico de cada elemento de la superficie de la muestra y se capta por un detector especial que posee la propiedad de traducir cada señal en un pulso específico, que es conducido a un sistema que compara esta información con un banco de datos que corresponde a los diferentes elementos de la tabla periódica. El sistema está dotado de un programa que permite la realización gráfica del espectro de picos de energía correspondientes a cada uno de los elementos que constituyen el área estudiada, pudiendo además conocer, de manera semicuantitativa, en porcentaje, cada uno de ellos (Sepúlveda, 2003).

El sistema permite realizar el análisis de toda el área que se encuentre bajo observación en el microscopio al cual está acoplado, y además, se pueden seleccionar puntos específicos en el área observada correspondientes a la



amplificación elegida, teniéndose entonces la posibilidad de analizar puntos tan pequeños como $1\mu\text{m}$ o aún áreas menores, dependiendo esto de las características que la propia muestra posea (Sepúlveda, 2003).

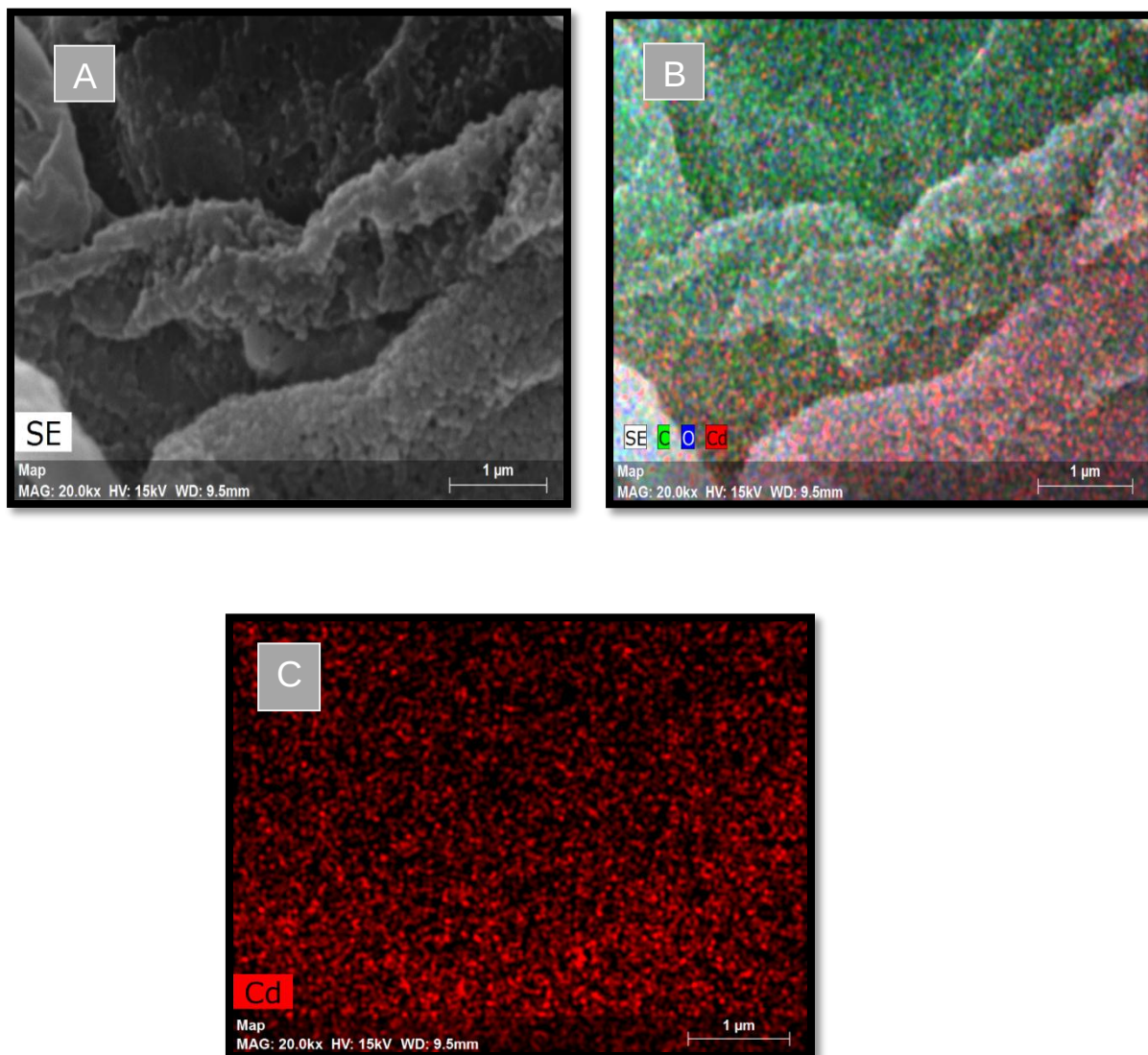


Figura 11. Micrografía de NFC-Cd a) imagen original del punto de mapeo b) mapeo general de NFC-Cd c) mapeo EDS donde se observa la presencia de Cd.

Se realizó mapeo puntual de NFC por EDS para denotar la presencia de Cd en la biomasa. En la Figura 11a se muestra el resultado del mapeo puntual, donde se observa la concentración de dicho elemento (Cd) en la superficie de la biomasa. La Figura 11b muestra la zona punteada de color rojo indicando la presencia de Cd,



en la parte inferior teniendo más presencia, al igual en la Figura (11c) se muestra más puntual esta zona donde podemos apreciar al cadmio en la superficie homogénea, sin mostrar aglomeración y con una concentración aproximada de 17.05 %. Con esta técnica se confirma la presencia de Cd en la NFC, posterior al proceso de adsorción.

En la Figura 12 se observa un análisis puntual de NFC después de haber estado en contacto con una solución de cadmio para su remoción. Se realizaron análisis puntuales de EDS (Energy Dispersive Spectrometer) este análisis permite realizar diversos análisis semi cuantitativos y de distribución de elementos en la superficie de la NFC después del contacto con una solución de cadmio. En la parte inferior y al centro de la imagen de la Figura (11b) se observa una zona en donde se concentra Cd en la biomasa (NFC), después de haber estado en contacto con Cd en solución.

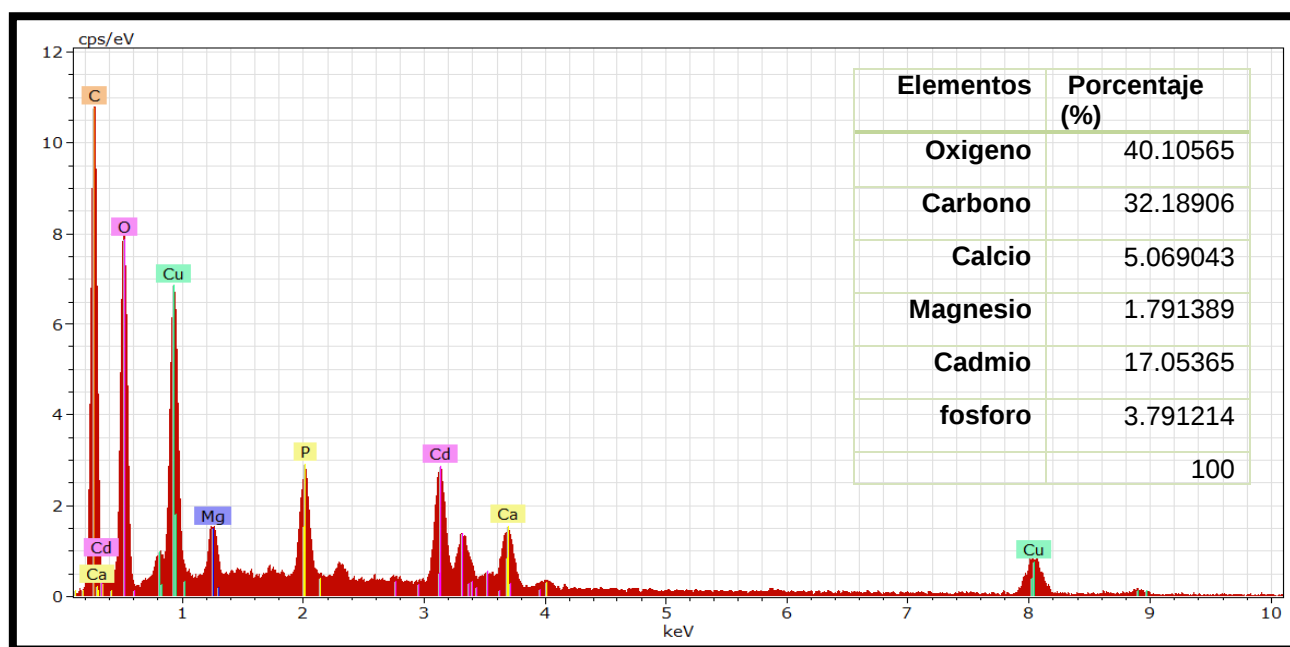


Figura 12. Microanálisis instrumental de NFC después de contacto con solución de Cd.

En la Figura 12 se muestra el análisis EDS realizado a NFC-Cd para conocer un valor aproximado de la concentración de Cd presente en NFC, de acuerdo a los resultados observados.



7.1.3. FTIR

La espectroscopia infrarrojo se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible.

Los espectros (FTIR) fueron estudiados en la región medio de ($4000-1400\text{ cm}^{-1}$) para las NFC antes y después de estar en contacto con una solución de cadmio. Este estudio permitió conocer los grupos funcionales y moléculas presentes en el material que se analiza y tener así una idea del mecanismo de unión que se lleva.

En la Figura 13 se observan los espectros infrarrojo, de forma comparativa, correspondientes a NFC y NFC-Cd. Se observa que existen variaciones en las bandas de adsorción en el espectro NCF-Cd, lo cual revela que los grupos funcionales presentes están interviniendo en el proceso de adsorción o unión del cadmio.

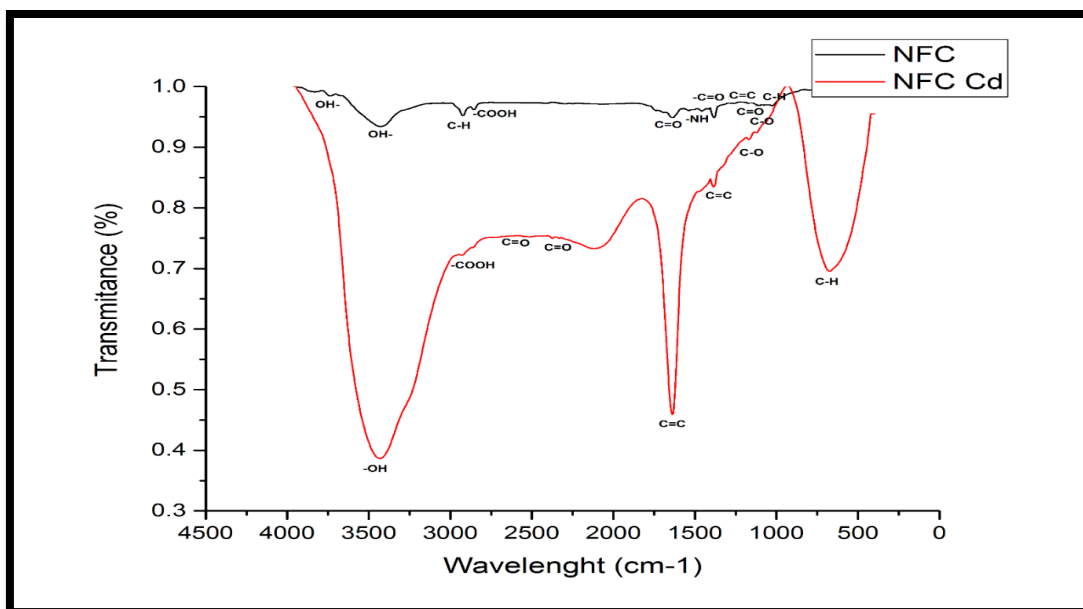


Figura 13. Espectro FTIR de NFC y NFC- Cd después del contacto con solución de cadmio.



En la Figura (13) se muestran las bandas encontradas en NFC entre las longitudes de onda 3739 cm^{-1} y 3447 cm^{-1} , corresponden a estiramientos del grupo hidroxilo (OH-) y carbonilo, respectivamente, OH- y CH₂, CH₃ que se estiran y se contraen. Los grupos éster, (C-O), alcoholes, alquenos y carboxilos en bandas que se encuentran a una longitud de onda 1108 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , respectivamente. En una longitud de onda de 2938 cm^{-1} aparecen bandas de estiramiento del grupo C-H, al igual que a una longitud de onda de 1540 cm^{-1} se presentan bandas de torsión del grupo amino (-NH), los grupos carbonilo se encontraron en longitudes de onda de 1464 cm^{-1} en esta región de 1400 cm^{-1} a 800 cm^{-1} . En la longitud de onda 1030 cm^{-1} se encontraron bandas de tensión de alcoholes y esteres.

Los estudios realizados en FTIR para NFC-Cd arrojan los siguientes resultados que muestran en la Figura (13) y en la Tabla (5) en donde se observan algunas bandas en la longitud de onda 1154 cm^{-1} características de los grupos éster, ácidos carboxílicos en la región 2896 cm^{-1} , en una longitud de onda 1613 cm^{-1} C=C (alquenos), alcoholes en bandas 2349 cm^{-1} , 2108 cm^{-1} , en una longitud de onda de 3429 cm^{-1} corresponde al hidroxilo (OH-).

La extracción de metales con biomasas residuales se atribuye a su proteína carbohidratos y componentes fenólicos que contienen grupos fosfatos y aminos los cuales tiene gran afinidad por los metales facilitando su captación. Los materiales lignocelulosicos como es en este caso están conformado por celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina, son los principales responsables de que se lleve la adsorción de los iones metálicos en este caso específico cadmio (Tejeda y col., 2015)

El cadmio está clasificado como ion metálico intermediario lo cual quiere decir que puede establecer unión con los tres tipos de ligando como se muestra en la Tabla (4) (Tejeda y Col., 2015)



Tabla 4. Afinidad grupos funcionales e iones metálicos. (Candelaria Tejeda y Colaboradores 2015)

Tipo de ligandos	Ligandos	Grupos de metales
I : ligandos que prefiere al grupo A	F ⁻ , O ₂ ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, CO ₃ ²⁺ , SO ₄ ⁻ , RO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ROH, RCOO ⁻ , C=O, ROR	Grupo A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lantánidos, Actínidos
II: otros ligandos	Cl ⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NH ₃ , N ₂ , RNH ₂ , R ₂ NH, =N ⁻ , -CO-N-R, O ₂ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻	Iones intermedios: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd , In, Sn, Sb, As
III : ligandos que prefieren al grupo B	H ⁻ , I ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO, S ₂ ⁻ , RS ⁻ , R ₂ S, R ₃ AS.	Grupo B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

El control del pH en el sistema es importante, ya que afecta tanto a la configuración de los sitios de intercambio iónico activos, así como el estado iónico del sorbato en la solución. A pH bajo de la concentración de protones es alta y los sitios de intercambio iónico es sólidamente protonada (Ramos, 2013).

Es conocido que los grupos funcionales que contienen oxígeno pueden ser usados como puntos activos que pueden adsorber metales en solución acuosa. Por lo tanto, debido a la presencia de grupos carbonilo o carboxilos e hidroxilos, se espera que el material tenga una buena capacidad de adsorción, ya que estos grupos ácidos están localizados generalmente en los bordes de las capas del material (Correa, 2010)

En la Figura 13 se observa que para NFC y NFC-Cd sí hubo cambio significativo, lo cual indica que se está presentando la adsorción; dicho cambio se ve en las siguientes longitudes de onda y grupos funcionales: 3739 cm⁻¹ hidroxilo (-OH), 2938 cm⁻¹ (C-H), 1540 amino (-NH), 1464 cm⁻¹ (C=O), 1030 cm⁻¹ banda de tensión de alcoholes y ésteres, que están presentes en las bandas de NFC pero no aparecen más en NFC-Cd.



Tabla 5. Longitudes de onda en NFC para Cd y grupos funcionales correspondientes

NFC- Cd Longitud de onda cm ⁻¹	Grupo funcional	NFC Longitud de onda cm ⁻¹	Grupo funcional
3429	Acidos carboxílicos	586	
2896	Alcanos CH ₃	688	NH ₂
2349	Dioxido de carbono O=C=O , CO ₂	1031	Aminas
2108		1108	Cetonas alcoholes secundarios
1613		1387	O-CO-CH ₃
1383		1464	-CH ₂ -
1154	Sulfonas	1540	Nitro (R-NO ₂)
670	C-OH	1641	Iminas y oximinas
		2850	Alcanos
		2938	Acidos carboxílicos
		3447	Acidos carboxílicos
		3739	

7.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

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

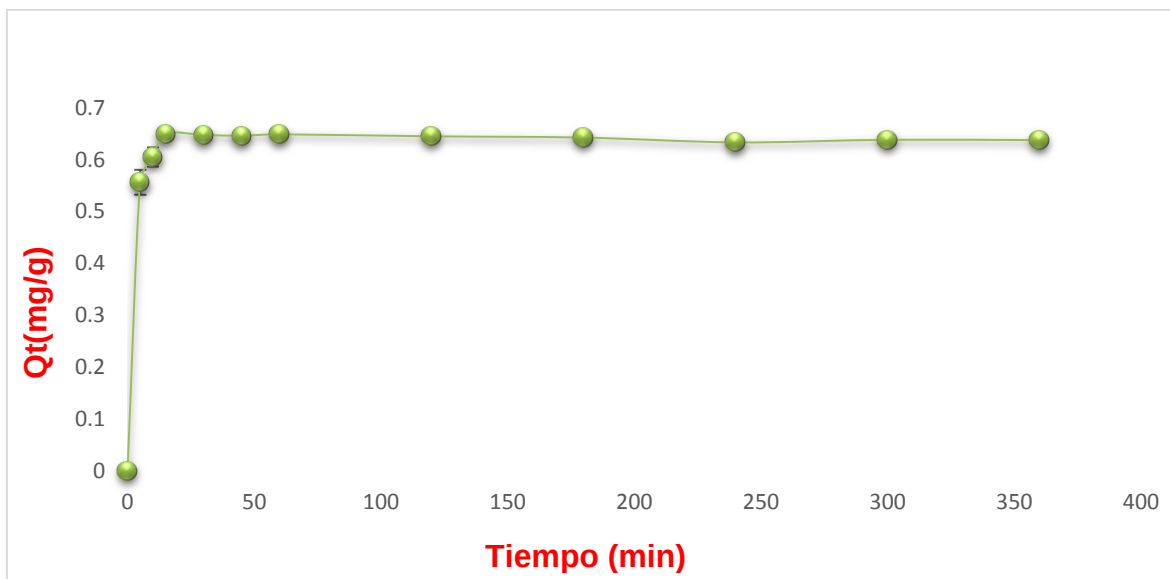


Figura 14. Capacidad de adsorción (q_t) de cadmio como una función del tiempo.

En la Figura 14 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de cinética utilizando NFC en la remoción de cadmio. Se puede observar que la adsorción de cadmio se lleva a cabo en su mayor parte en los primeros 5 minutos, en donde alcanza una remoción del 85 %; a partir de este tiempo comienza a observarse una estabilidad hasta su punto de equilibrio a los 15 minutos llegando a una máxima remoción de 100 %. Observándose que la capacidad del biosorbente (NFC) para remover cadmio en el proceso de cinética bajo dichas condiciones es de 0.65 mg/g. Indicando que el paso del adsorbato por la capa de película de superficie es el factor limitante para la adsorción y no su transporte intraparticular, en poros. Después de los 15 minutos se observó que hay una disminución despreciable en la adsorción aunque se mantiene en equilibrio.

- ❖ (Navarro y col., 2004). Cinética de adsorción de algas *Ascophyllum nodosum*. Observaron que la absorción se dio de manera rápida casi en su totalidad entre los 35 y 40 minutos de iniciado el proceso. Desarrollando un mecanismo superficial, donde se da una segunda fase de adsorción lenta. Este comportamiento cinético se atribuye a la heterogeneidad de la superficie del adsorbente ya que no todos los grupos activos se



encuentran expuestos en la superficie sino también existen grupos activo entre las imperfecciones superficiales.

- ❖ (Rodríguez, 2008) en su trabajo de biomasa obtenida de sábila. Obtuvo un tiempo de equilibrio para alcanzar la máxima capacidad de adsorción de los metales Cd^{2+} y Cu^{2+} por los adsorbentes fue 6 horas. Observando que la mayor adsorción ocurre en tiempos de contacto cortos.
- ❖ (Castro y col., 2013). En los estudios realizados con quitosano y Cu -quitosano, observó que los procesos de adsorción para el cadmio fue gradualmente lento llegando al equilibrio aproximadamente a los 150 minutos de iniciado el proceso.

7.2.1 Ajuste modelos matemático de cinética

Los datos experimentales obtenidos en la cinética de adsorción se analizaron matemáticamente con el fin de identificar el modelo matemático que mejor describiera el proceso de adsorción, ajustándose los datos a estos tres modelos: Lagergren y Pseudo segundo orden y Elovich (Ramos, 2013). Los modelos cinéticos permiten darle explicación al fenómeno de adsorción dentro de un proceso específico estableciendo la velocidad con la cual el adsorbato se está reteniendo en el medio acuoso.

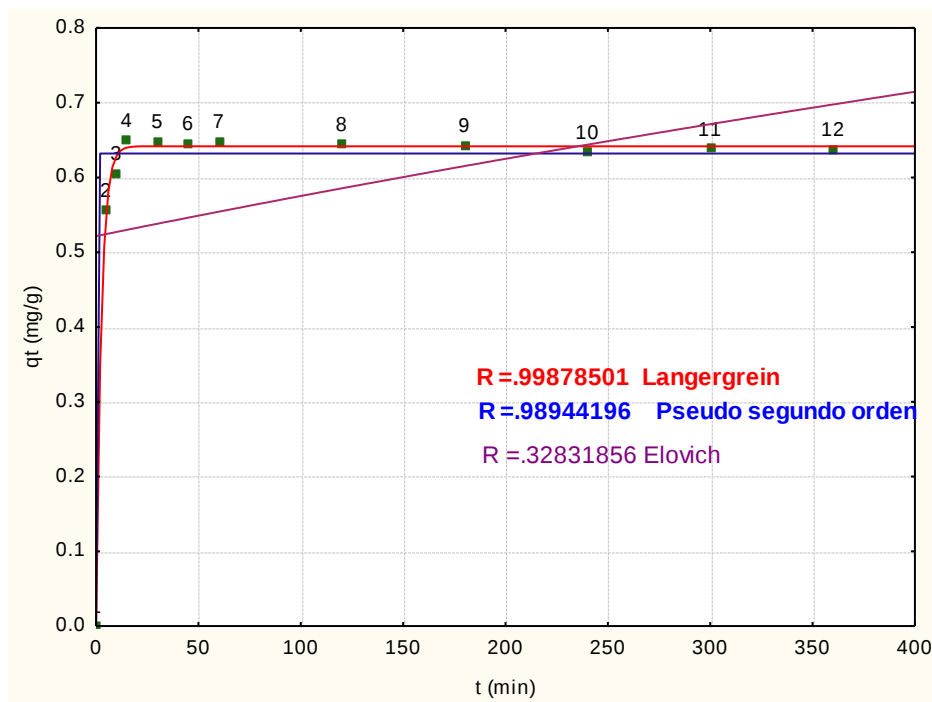


Figura 15. Ajuste de modelos matemáticos para cinética.

La curva se caracteriza por presentar regiones donde se llevan la adsorción, una fase inicial rápida donde participan en el intercambio los grupos funcionales que se encuentran en la superficie, otra donde la adsorción es lenta ya que no todos los grupos activos se encuentran expuestos en la superficie sino también existen en las interfaces superficiales y por último una fase de equilibrio.

La Figura (15) muestra el ajuste de los datos de cinética de cadmio a los 3 modelos mencionados anteriormente. Se observa la correlación de los datos para los tres modelos, siendo los modelos de Lagergren y Pseudo segundo orden los que mejor se ajustan a los resultados de acuerdo con sus coeficientes de correlación $R=0.9987$ y $R=0.9894$, el modelo de Elovich no presentó una buena correlación de los datos como se observa en la Tabla 6, en comparación con los otros dos modelos; siendo el modelo de pseudo segundo orden el que mejor representa la cinética para este biosorbente sugiriendo que la remoción se lleva a cabo mediante quimisorción. Con base en los resultados anteriores (Ho y col., 1999) dice que el modelo de pseudo segundo orden se basa en que el paso limitante de la velocidad se debe a una porción química o quimisorción la cual involucra fuerzas de valencia mediante



intercambio iónico o que comparten electrones el adsorbente con el adsorbato como fuerzas covalentes

Tabla 6. Constantes de cinética de cadmio

METODO	Parámetros cinéticos de Cd	R
Lagergren	$q_e = 0.641649$ (mg/g)	$R = 0.9987$
	$K_L = 18.2072$ (g/mg min)	
Pseudo-segundo orden	$q_e = 1$ (mg/g) $K = 0.00$ (g/mg min)	$R = 0.9894$
Elovich	$a = 1.15126$ (min ⁻¹)	$R = 0.3283$
	$b = 1.465375$ (mg/g)	

7.3 EFECTO DEL PH

El pH es un factor importante a considerar para que se lleve a cabo una buena adsorción, ya que si este no es óptimo los resultados se verán afectados porque no se estará viendo la capacidad real del adsorbente.

Debido a que la carga superficial de un adsorbente puede ser modificada cambiando el pH de la solución, el pH es uno de los parámetros más importantes que afectan al proceso de adsorción (Cortés , 2007). La Figura 16 muestra la retención de cadmio en NFC a diferentes valores de pH. La cantidad de cadmio removida es similar a valores de pH 4, 5 y 6. Se puede observar un incremento en la retención de cadmio a pH de 4.



Se seleccionó pH 6 como óptimo en el sistema, debido que es similar el valor del pH del agua en efluentes de acuerdo a la NOM-127-1994 para la calidad del agua, donde establece que el agua debe estar de 6.5 a 8.5.

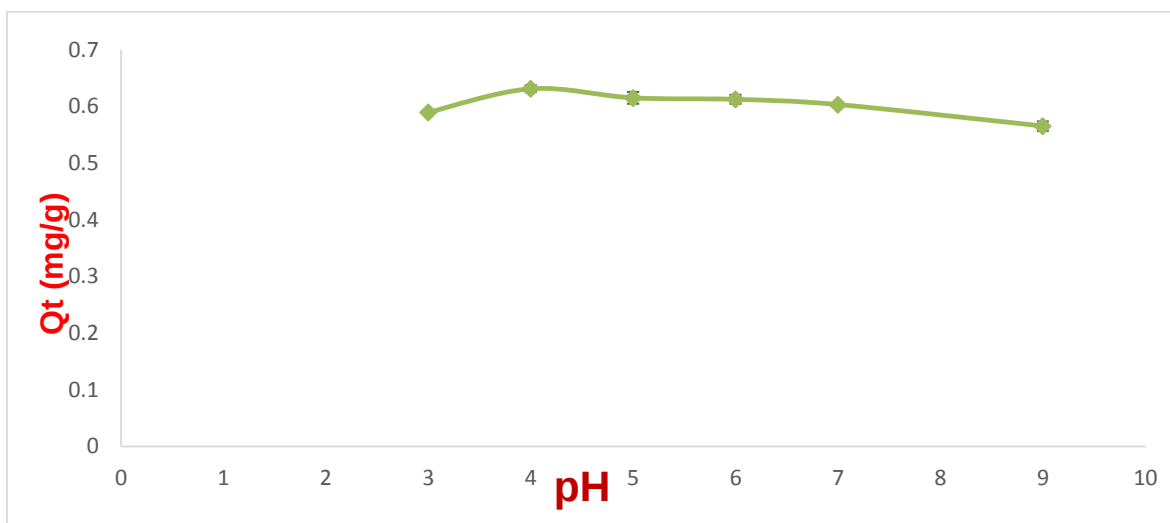


Figura 16. Efecto de pH en la remoción de cadmio

El diagrama de distribución de especies del cadmio en solución acuosa, Figura 17 muestra la formación de un precipitado de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, conforme aumenta el pH a partir de 9, donde la concentración de iones Cd^{2+} disminuye considerablemente.

Una vez realizado una investigación bibliográfica de la adsorción de cadmio por distintos bioadsorbentes se pudo observar que el pH óptimo que se dé la adsorción está entre 5 a 6 ya que por arriba de estos la retención disminuye debido a la formación de precipitados, disminuye la concentración de iones Cd^{2+} (Cortés, 2007). A pH bajo tanto el adsorbente como la especie sorbato están cargados positivamente, por lo cual existe una competencia por los sitios de adsorción (Maita, 2008). Entonces si se utiliza un pH de 5 o 6 se podrá observar un incremento en la retención que se ve asociada con un menor efecto competitivo de los protones de H^+ .

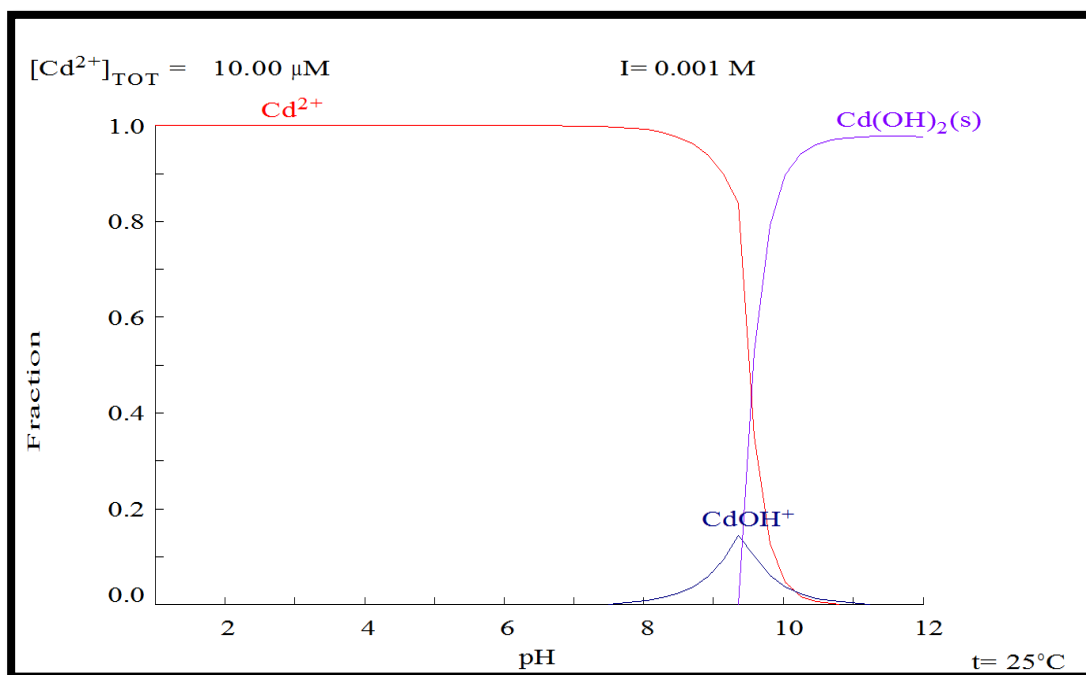


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del cadmio en solución acuosa

- ❖ (Navarro y col., 2004) reportan que la adsorción de metales pesados por biosorbentes depende del pH de la solución ya que este afecta la disponibilidad de iones metálicos en solución, además del centro activo.
- ❖ (Rodríguez, 2008) En su estudio demuestra que a pH elevados, la retención de metales puede disminuir, debido a la competencia entre la formación de especies hidratadas del metal y los lugares activos del biosorbente o la precipitación de la sal correspondiente. En la mayoría de los casos se observa, que a pH 5 se presenta la mayor retención de los metales cobre y cadmio por parte de la biomasa y que a pH mayores o menores a este, la eficiencia de retención disminuye. A pH bajo, tanto el sorbente como las especies de sorbato están cargados positivamente, por lo que existe una repulsión electrostática. Los iones H^+ compiten con los iones Cd^{2+} y Cu^{2+} por los sitios de adsorción o sitios activos, por esta razón se observa la mínima adsorción a pH 2, tanto para el cadmio como para el cobre y con los dos sorbentes. A valores de pH altos, la superficie del sorbente (biomasa) se carga negativamente, mientras que las especies del sorbato están cargadas



positivamente, hecho que explica la atracción entre los iones Cd^{2+} y el material en estudio.

7.4 ISOTERMAS DE BIOSORCIÓN DE CADMIO

El comportamiento a través de las isotermas de adsorción, describe la cantidad de sorbato adherido sobre la superficie del sólido, en función de la concentración de sorbato o en función de la masa de sorbente en equilibrio del mismo, siempre a temperatura constante, representando uno o más de los siguientes fenómenos: captación de una monocapa de sorbato, captación en multicapas y condensación en poros (o capilares). Los modelos de isotermas más conocidos son: Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich (Gutiérrez, 2011).

7.4.1 Isoterma de Freundlich

Este modelo se aplica en estudios en lotes; la ecuación empírica de Freundlich, se basa en el proceso de sorción sobre una superficie heterogénea y está dado por (Gutiérrez, 2011):

$$q_e = KF C_e^{1/n}$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de sorbente (mg/g)

KF = Constante de Freundlich (mg/g)

C_e = Concentración de soluto en la solución acuosa en el equilibrio (mg/L)

$1/n$ = Intensidad de sorción del sorbato por el sorbente.



7.4.2 Isoterma de Langmuir

La ecuación de isoterma más ampliamente usada para modelar el equilibrio de sorción es la ecuación de Langmuir, la cual asume que la energía de sorción de cada molécula es la misma e independiente de la superficie que se cubre. La sorción se produce en determinados lugares y no se tiene una interacción entre las moléculas retenidas. (Gutiérrez, 2011) La expresión matemática que describe este modelo es la siguiente

Formula

$$qe = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:

qe = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de sorbente (mg/g)

$q_{\max}$ = Capacidad máxima de sorción (mg/g)

C_e = Cantidad de soluto en el líquido al equilibrio (mg/L)

b = Constante de Langmuir, se refiere a la energía de sorción (L/mg)

La isoterma de Langmuir se diferencia de la isoterma de Freundlich en que el valor de la concentración del sorbato en el sorbente tiende hacia un límite de saturación en la ecuación de Freundlich, lo cual no sucede en la otra.

7.4.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo es una combinación de los modelos Langmuir y Freundlich. (Gutiérrez.2011)

Donde:

$$q_e = \frac{K C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}$$

qe = Cantidad de soluto lad de peso de sorbente (mg/g)

C_e = Cantidad de soluto en el líquido al equilibrio (mg/L)

K, b = Constantes empíricas del modelo de Langmuir

$1/n$ = Coeficiente de Freundlich.



7.5 ISOTERMA DE BIOSORCIÓN DE CADMIO

El proceso de biosorción implica una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente, normalmente agua) que contiene las especies disueltas a ser adsorbidos (adsorbato). La cuantificación de las interacciones adsorbato-adsorbente es fundamental para la evaluación del biosorbente.

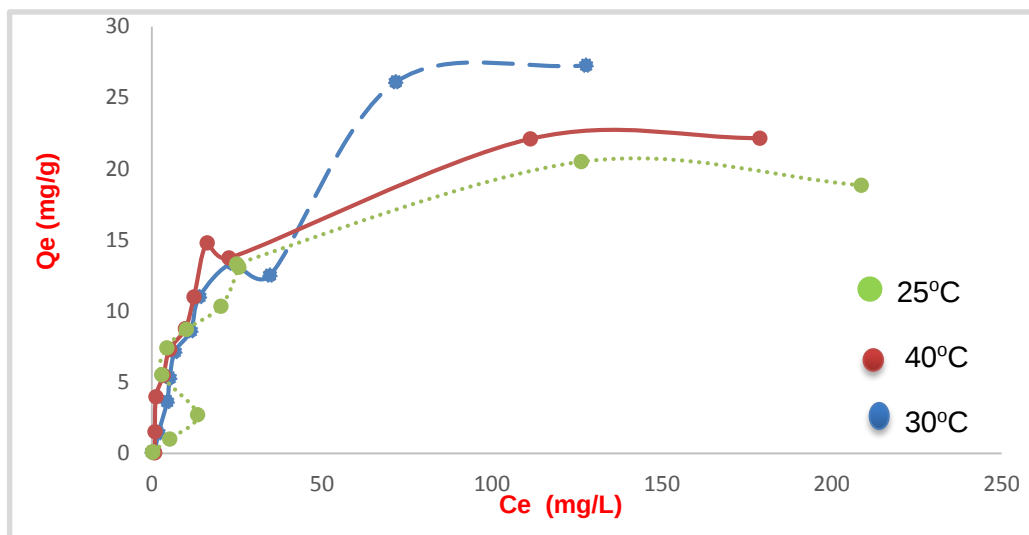


Figura 18. Isoterma de adsorción de NFC-Cd

En la Figura 18 se muestra la isoterma de adsorción con forma curva de los datos de experimentales obtenidos de los procesos por lotes de cadmio en soluciones acuosas a 25°C, 30°C y 40°C donde se observa una concentración máxima en el adsorbente de 18.84 mg/g, 27.26 mg/g y 22.15 mg/g para cada una de las temperaturas.

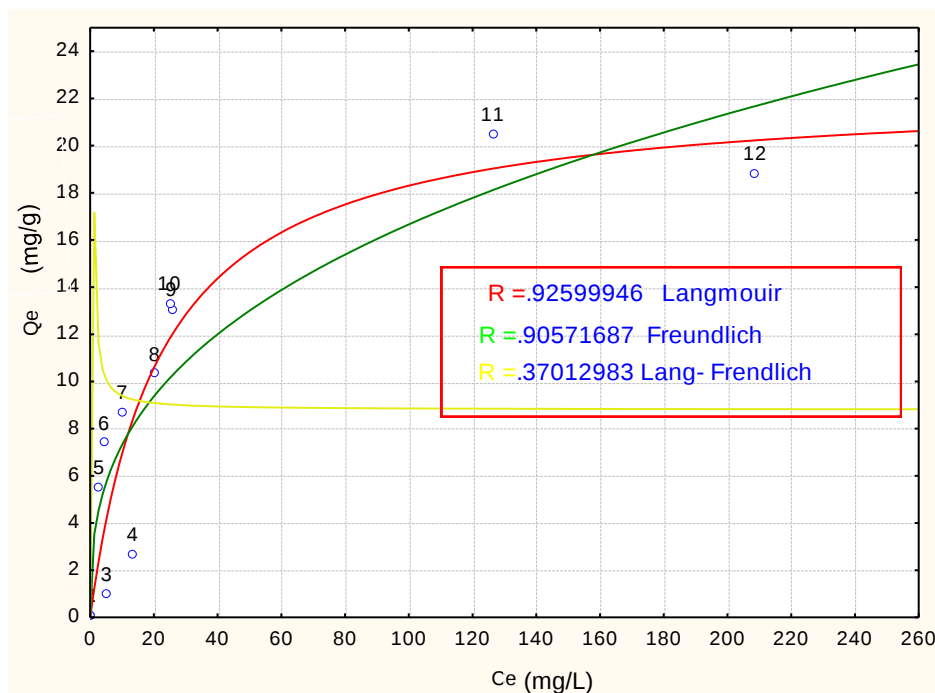


Figura 19. Ajuste matemático de isoterma de adsorción de cadmio

En la Figura 19 se presenta la formación de las isotermas de adsorción, éstas se presentan como una curva de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote. Posteriormente, los datos fueron ajustados a los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich. Estos resultados revelan que la adsorción de cadmio en NFC, se ajustan para el modelo de Langmuir y para el modelo de Freundlich con valores de correlación (R) de 0.9259 y de 0.9057, respectivamente, con capacidades máximas (Q_{max}) de 20 mg/g y 19.5 mg/g correspondientes a cada uno; sin embargo, de acuerdo a que gráficamente Langmuir se caracteriza por la formación de una meseta que es el punto de saturación de equilibrio, en el que una vez que una molécula ocupa el sitio no puede haber más adsorción en ese lugar (Foo y Hameed, 2010). Se selecciona como modelo óptimo para describir este sistema de reacción el modelo Langmuir, pero no para el de Freundlich ni para el de Langmuir –Freundlich. Sugiriendo que este ion metálico puede ser adsorbido por monocapa.



El proceso de sorción sigue la isoterma de Langmuir donde la adsorción ocurre en sitios localizados en la superficie y cada sitio puede retener una sola molécula formando una monocapa. La energía de adsorción es la misma en todos los sitios de unión lo cual hace factible que toda la superficie pueda ser objeto de adsorción y no existen interacciones entre las especies adsorbidas (Rainey y col., 2013; Pinilla y col., 2002).

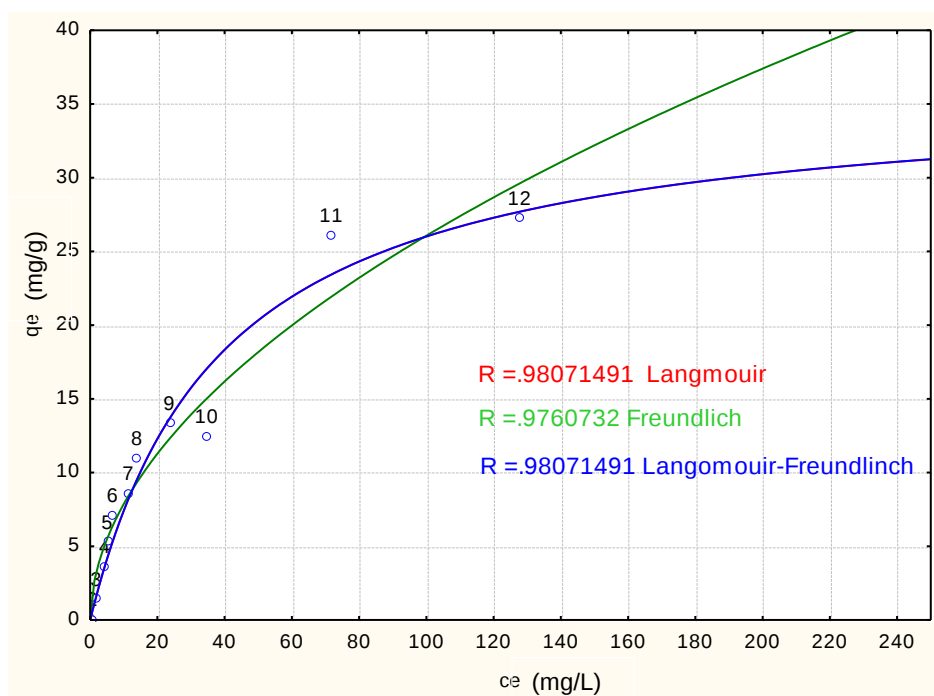


Figura 20. Ajuste matemático de la isoterma de adsorción de cadmio a 30°

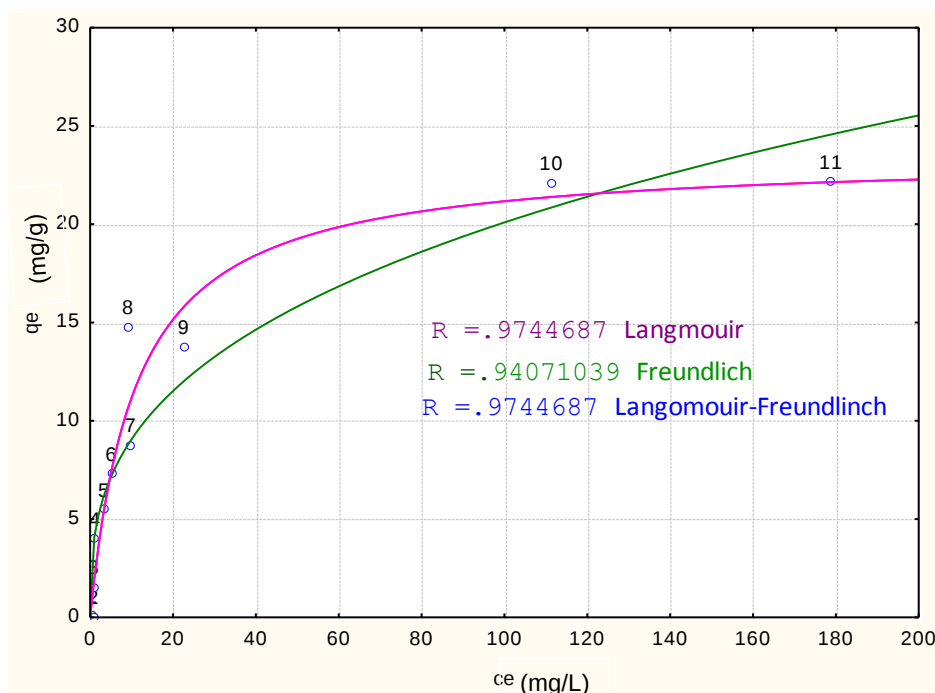


Figura 21. Ajuste matemático de la isoterma de adsorción de cadmio a 40°

En la Figuras 20 y 21 se presenta la formación de las isotermas de adsorción de cadmio a 30° y 40°. Éstas se presentan como una curva de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote. Posteriormente, los datos fueron ajustados a los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich. Estos resultados revelan que la adsorción de Cd en NFC, se ajustan para el modelo de Langmuir y para el modelo Langmuir-Freundlich con valores de correlación (R) de 0.9807 para ambos modelos en isoterma de 30 °C y con una $Q_{max} = 36$ mg/g; para la isoterma de 40°C un valor de correlación (R) 0.9744 de para ambos modelos y con una Q_{max} de 23 mg/g. Correspondientes a cada una de las isotermas.

En Langmuir-Freundlich se aprecia la adsorción heterogénea y elude la limitación de la concentración del adsorbato en subida de la isoterma de Freundlich ya que a bajas concentraciones se reduce a dicha isoterma. Mientras que a altas concentraciones se aprecia una adsorción característica de monocapa que indica



una isoterma de Langmuir. Esto se rige principalmente por condiciones tales como alteraciones de pH, temperatura y concentración.

Tabla 7. Parámetros de las isotermas Langmuir, Freundlich y Langmuir –Freundlich para la adsorción de Cd en NFC. A temperatura de 25°, 30° y 40°.

METODO		Isoterma de Cd 25°	Isoterma de Cd 30°	Isoterma de Cd 40°
Langmuir	q ₀ (mg/g)	22.3840	36.0918	23.5042
	B (L/mg)	2.8954	4.4898	4.4790
	R	0.9259	0.9807	0.9744
Freundlich	K _f	3.2064	2.3689	4.0857
	N	5.4978	10.841	6.8029
	R	0.9057	0.9760	0.9407
Langmuir- Freundlich	KLF	0.2963	0.0379	0.1168
	aLF	aLF = 0.0000	0.0000	0.0000
	N=	N= -0.0000	0.0000	0.0000
	R	.3701	.9807	.9744

En la Tabla 7 se muestra la Q_{max} obtenida de las isotermas realizadas donde podemos observar que son buenas pero no tanto en comparación con otros bioadsorbentes como se puede ver en la Tabla 3. Ya que algunos otros tienen mayor capacidad.



7.6 PARAMETROS TERMODINAMICOS

Los parámetros termodinámicos provén información de todo el proceso de adsorción. La velocidad de reacción, la cantidad de iones adsorbidos sobre el sólido y la difusión de los iones en los poros del adsorbente son controladas por la temperatura. En general, los parámetros termodinámicos expresan las alteraciones en la energía y su distribución en los procesos de adsorción, que tienen lugar cuando pasa de un estado inicial definido a un estado final de equilibrio. Al estudiar el efecto de la temperatura, es posible determinar los parámetros termodinámicos que interviene, como son la entalpía (ΔH°), entropía (ΔS°) y la energía libre de Gibbs (ΔG°) que permiten generalmente determinar la naturaleza y el tipo de mecanismo de adsorción que predomina en cada sistema.

7.6.1 Energía de Gibbs

La energía de Gibbs describe si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG° implican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ$$

- ♦ *Entalpía de adsorción:* Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos). En las reacciones químicas que ocurren a presión constante, la transferencia de energía en forma de calor es igual al cambio en la entalpía del sistema. A esto se le llama el cambio de energía de reacción del proceso. El cambio de entalpía de reacción puede ser positivo o negativo. Cuando una reacción química se libera energía, significa que el sistema transfiere energía en forma de calor hacia los alrededores, por tanto el calor es negativo. Esta pérdida de energía en forma de calor a presión constante se traduce en una



disminución en la entalpía. Los productos de la reacción tienen menos entalpía que los reactivos. Como la entalpía final es menor que la inicial el cambio en la entalpía ($\Delta H = \Delta H_{\text{final}} - \Delta H_{\text{inicial}}$) es negativa.

- ♦ *Entropía de adsorción:* Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de adsorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad. El calor liberado en una reacción exotérmica es adsorbida por los alrededores. Esto hace que la entropía de los alrededores aumente. En el caso de una reacción endotérmica esta adsorbe energía de los alrededores provocando una disminución en la entropía de los alrededores. Mientras más alta la temperatura de los alrededores menor será el cambio en la entropía (Pérez y Col., 2011).

Este estudio se llevó a cabo a 25, 30 y 40° C, manteniendo constantes los demás parámetros de adsorción. La energía estándar de Gibbs fue evaluada por:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

La constante de equilibrio (K) fue evaluada para cada temperatura, siguiendo la siguiente relación:

Donde, C es la concentración en el equilibrio en el adsorbente; C la concentración en el equilibrio en la solución. La entalpía de adsorción (ΔH) y entropía (ΔS) estándar fueron determinadas de la ecuación de Van't Hoff :



Tabla 8. Parámetros termodinámicos de adsorción de cadmio en NFC

T °K	ΔG^0 Kj/mol	ΔH^0 Kj/mol	ΔS^0 J/Kmol
298.15	-928670.866		
303.15	-941608.169	60.7620890	2567.46061
313.15	-967482.775		

En la tabla 8. Se observa los parámetros termodinámicos de cadmio en NFC, donde los valores negativos de ΔG indican que el proceso es termodinámicamente factible y espontáneo. El valor positivo de ΔH refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico y el valor positivo ΔS , indica que hay un incremento de la aleatoriedad en la interface sólido-líquido (Meza y col., 2010). Por la fijación de los iones, cuando los iones son adsorbidos en la superficie las moléculas de agua que están previamente unidas a los iones metálicos son liberadas y dispersadas en la solución, resultando con esto un aumento en el cambio de entropía. (Granados-Correa, Bonifacio Martinez, & Gomez, 2009)

CAPITULO VIII CONCLUSIONES

Las nanofibras de celulosa (NFC) fueron preparadas y caracterizadas en este estudio, el equilibrio de adsorción fue alcanzado a los 5 minutos después de estar en contacto la fase sólida con la fase acuosa. El porcentaje de adsorción es aceptable para la remoción de cadmio en soluciones acuosas.

Las NFC obtenida del lirio acuático representan otra alternativa para la remoción de metales; esto se pudo observar después de una serie de pruebas como fueron MEB, FTIR, cinética, pH, temperatura e isoterma. MEB indicó que es un material de fibras definidas sin porosidades, aquí mismo se realizó la prueba de mapeo que



mostró una área específica donde se pudo denotar la presencia de cadmio en una superficie homogénea, ya que no se apreciaba ninguna aglomeración.

El FTIR se aprecia que existen variaciones en las bandas de longitud de onda, lo cual revela que los diferentes grupos funcionales que conforma la NFC están interviniendo en el proceso de adsorción.

El modelo de pseudo-segundo orden es el que describe mejor la formación de los datos de cinética de adsorción sugiriendo que la remoción se está llevando a cabo por una quimisorción y que llega a su punto de equilibrio a partir de los 5 min.

En la isoterma de adsorción el modelo matemático de Langmuir- Freundlich es el que mejor describe las relaciones de equilibrio de adsorción.

El material biosorbente es viable para la adsorción de cadmio y se trata de una adsorción de tipo química, heterogénea esto se puede deber a que tiene distintos sitios activos entre las fibras y se retenga en las mismas.



BIBLIOGRAFIA

- ✚ Andrade Espinosa, G. (2007). Activación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados (CNx y CST): Remoción de Cadmio.
- ✚ Barroso Casillas, M., (2010). Pre tratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería.
- ✚ Bolenz y col, Poddar y col., Gressel. (2010) Water hyacinth as a potential biofuel crop
- ✚ Caracciolo, C, P. Y col., (2011). Pequeñas fibras, Volumen 21 número 121. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales.
- ✚ Carbajal, A., & González, M., (2003). Funciones biológicas del agua en relación con sus características físicas y químicas. Agua. El arte del buen comer». pp, 249-256.
- ✚ Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García, A., & Benavente, M., (2013). Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd (II), Ni (II) y Cr (VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. Nexa Revista Científica, 26(2), 56-68.
- ✚ Cortés, R., (2007). Efecto de la Modificación de una Zeolita Natural Mexicana en la Sorción de Cadmio y 4-Clorofenol (Doctoral dissertation, Tesis de Doctorado en Ingeniería con énfasis en Ciencias del Agua, CIRA, UAEM. Toluca, Estado de México).
- ✚ Cuizano. N. Reyes, Ú F. Domínguez. S. Llanos, B, P Y Navarro, A E., (2010). Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. Rev Soc Quím Perú.)
- ✚ Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M., (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. Chemosphere, 58(8), 1049-1070.
- ✚ Chigbo, F. E., Smith, R. W., & Shore, F. L. (1982). Uptake of arsenic, cadmium, lead and mercury from polluted waters by the water hyacinth *Eichornia crassipes*. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 27(1), 31-36.



- ✚ Foo, S. K., & Hameed, B. H., (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- ✚ Fengel D. and G. Wegener (1989). *Wood Chemistry Ultrastructure, reactions* Walter de Gruyter, Berlin, Germany. 613p.
- ✚ Haghsresht, F., Nouri, S., Finnerty, J. J., & Lu, G. Q., (2002). Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(42), 10935-10943.
- ✚ Haghsresht, F. y col., (2002). Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon.
- ✚ Hararah, M.A., Ibrahim, K.A., Al-Muhtaseb, A.H., Yousef, R.I., Abu-Surrah, A., Qatatsheh, A., (2010). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto polymeric adsorbents. *J. Appl. Polym. Sci.* 117, 1908–1913
- ✚ Harun, M. Y., Radiah, A. D., Abidin, Z. Z., & Yunus, R., (2011). Effect of physical pretreatment on dilute acid hydrolysis of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Bioresource technology*, 102(8), 5193-5199.
- ✚ Higuchi, T., (1990). Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation. *Wood Science and Technology*, 24(1), 23-63.
- ✚ Lu, F., & Ralph, J., (2010). Chapter 6-Lignin, *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. Amsterdam: Elsevier, 169-207.
- ✚ Mexicana, N. O., (1994). NOM-127-SSA1-1994, salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, México, Secretaría de Salud.
- ✚ Moreno-Castilla, C., (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1), 83-94.
- ✚ Nava-Ruíz, C., & Méndez-Armenta, M., (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocién (Mex)*, 16(3), 140-147.
- ✚ Navarro, A.E. David. Llanos, B.B. Flores, J. Maldonado, H., (2004). Bioremediation of Cadmium (II) by marine algae waste: optimization of equilibrium and proposed mechanism.



- ✚ Nebel, B. J., & Wright, R. T., (1999). Ciencias ambientales: ecología y desarrollo sostenible. Pearson Educación.
- ✚ Obregón Valencia, D. C.,(2014). Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna.
- ✚ Park, D., Yun, Y. S., & Park, J. M., (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86-102.
- ✚ Peña, E.J., Palacio, M.L. y Ospinalvarez, NL., (2006).Algas como indicadores de Contaminación. Ed. Universidad del valle. p 35-48.
- ✚ Pérez ,N. González J.Delgado, L., (2011). Estudio Termodinámico Del Proceso De Adsorción De Iones De Ni Y V Por Parte De Ligninas Precipitadas Del Licor Negro Kraft.
- ✚ Pinilla Cuesta, L. A., & Pinzón, J. A. Efecto del ph en la adsorción de cadmio, níquel y zinc sobre una bentonita. *Revista Colombiana de Química*; Vol. 31, núm. 1, (2002); 45-55 0120-2804.
- ✚ Pnuma, (2007). Perspectiva del Medio Ambiente Mundial GEO-4. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Dinamarca. (Pp.115-121).
- ✚ Rainey, T. J., O'Hara, I. M., Mann, A. P., Bakir, C. H., & Plaza, F. ,(2013). Effect of depithing on the safety and environmental aspects of bagasse stockpiling. *Process Safety and Environmental Protection*, 91(5), 378-385.
- ✚ Ramos.V.S., (2013). Remoción simultánea de arsénico y fluoruros de soluciones acuosas mediante semillas de guayaba modificadas. Tesis de Licenciatura. Facultad de Q.F.B. UMSNH.
- ✚ Sabath, E., & Robles-Osorio, M. L., (2012). Medio ambiente y riñón: nefrotoxicidad por metales pesados. *Nefrología (Madrid)*, 32(3), 279-286.
- ✚ Sepúlveda J,D.,(2003). caracterización morfológica y química elemental de partículas pm2.5 en los municipios del edo. de México: Ecatepec, Tlalnepantla y Nezahualcóyotl, y de las delegaciones Cuauhtémoc y Benito Juárez del distrito federal, mediante microscopía electrónica y microanálisis elemental por espectrometría de Rayos X).



- ✚ Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L., (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109-123.
- ✚ Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C., (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12), 1781-1788.
- ✚ Granados-Correa, Bonifacio Martinez, & Gomez, (2009). ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA ADSORCIÓN DE Cr(VI) PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE FOSFATO DE CALCIO SINTÉTICO. Vol 75 . pp 201-212.
- ✚ Alejandro Ehecatl Corea (2010). PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVO USANDO VAINA DE FRIJOL: EXTRACCIÓN DE Cd² EN SOLUCIÓN ACUOSA. Vol. XII, No 48.
- ✚ Rodrigo Lora , Helver Bonilla Gutiérrez. (2010). Remediación de un suelo de la cuenca alta del río Bogotá contaminado con los metales pesados Cadmio y Cromo. 13(2) 61-70