

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA IMPREGNADAS CON CYANEX 923 PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN FASES ACUOSAS.

> ORTEGA TORRES EDER ROLANDO INGENIERO QUÍMICO

> PLUAS SANTANA JOSELYN BELEN INGENIERA QUÍMICA

> > MACHALA 2022



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA IMPREGNADAS CON CYANEX 923 PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN FASES ACUOSAS.

ORTEGA TORRES EDER ROLANDO INGENIERO QUÍMICO

PLUAS SANTANA JOSELYN BELEN INGENIERA QUÍMICA

> MACHALA 2022



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN TRABAJO EXPERIMENTAL

APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA IMPREGNADAS CON CYANEX 923 PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN FASES ACUOSAS.

ORTEGA TORRES EDER ROLANDO INGENIERO QUÍMICO

PLUAS SANTANA JOSELYN BELEN INGENIERA QUÍMICA

CARCHI TANDAZO TANYA ALEXANDRA

MACHALA, 22 DE FEBRERO DE 2022

MACHALA 2022

APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA IMPREGNADAS CON CYANEX 923 PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN FASES ACUOSAS

INFORME DE ORIGINALIDAD

	% E DE SIMILITUD	8% FUENTES DE INTERNET	5% PUBLICACIONES	4% TRABAJOS ESTUDIANTE	DEL
FUENTE	S PRIMARIAS				
1	Yang, Ya Wan. "Pr Adsorpti Starch M Publicación	ti, Xiuzhi Wei, Pe eparation, Char on Performance licrosphere", Mo	eng Sun, and J acterization a of a Novel A plecules, 2010	uanmin nd nionic •	<1 %
2	epe.pwr. Fuente de Inter	wroc.pl ^{rnet}			<1 %
3	jehe.abz Fuente de Inter	u ms.ac.ir			<1 %
4	ortus0m Fuente de Inter	.rtu.lv ^{rnet}			<1%
5	WWW.iSCa Fuente de Inter	a.in ^{rnet}			<1%
6	Qi Qiao, "Crystalli Condition via React Journal c	Xiaobao Li, Lian ne Cellulose un ns: The Structur tive Molecular D of Chemical & Er	gliang Huang. der Pyrolysis e–Property Ev ynamics Simu ngineering Dat	/olution Jations", ta, 2019	<1 %

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Los que suscriben, ORTEGA TORRES EDER ROLANDO y PLUAS SANTANA JOSELYN BELEN, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA IMPREGNADAS CON CYANEX 923 PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN FASES ACUOSAS., otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

Los autores declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las dispociones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

Los autores como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 22 de febrero de 2022

ORTEGA TORRES EDER ROLANDO 0707058285

Josep Han's S

PLUAS SANTANA JOSELYN BELEN 1314602481

Dir. Av. Panamericana km. 5 1/2 Via Machala Pasaje * Telf: 2983362 - 2983365 - 2983363 - 2983364

DEDICATORIA

Ante todo, y siempre por delante este proyecto y todos los que obtenga se los dedico a mi Padre celestial y virgencita por darme la paciencia, la salud, inteligencia, entendimiento y salud para lograr durante todo este periodo con mi objetivo, a mi madre Carmen Estrella Torres Espinoza por estar siempre conmigo en todo momento, a mi papá, Luis Ortega por hacerme entender que la vida por más dura que esté nunca hay que perder la cordura, ni la fe. a mi hermana por ser mi pilar fundamental, y apoyarme en momentos difíciles. A mis hermanos, Israel y David por saber aconsejarme en momentos buenos y malos, a Karla Feijoo por ser esa persona incondicional que durante toda esta etapa nunca estuvo ausente, a mi mejor amigo que en paz descanse Paulo Figueroa (+) que me enseñó el significado de la vida, que desde arriba me supo guiar y cuidarme en todos mis pasos dados y por dar. A mi compañera, amiga y futura Ingeniera Química Joselyn Plúas de manera muy especial por ser testigo de su sacrificio y optimismo durante todo el proceso de estudio. A mi familia, amigos y colegas por reforzarme con su apoyo, aprecio y amor incondicional para que el día de hoy me sienta muy satisfecho con una de mis más grandes metas, Obtener mi título de Ingeniero Químico.

Eder Rolando Ortega Torres

Dedico este proyecto a mi familia, principalmente a mis padres, Carmen y Octavio que desde siempre me han impulsado a seguir adelante, dándome su apoyo incondicional y confianza para no rendirme y cumplir mi objetivo. A mis hermanos, Jonathan, Jeremy, Allan y Didier por su apoyo desinteresado. A mis queridos sobrinos Andrew y Yuliana, a mis abuelos, tíos y tías en especial a mi tío Carlos y mi tío Joselo los cuales han sido como padres para mí y desde siempre me han aconsejado y brindado todo su apoyo. A mi infaltable grupo de amigas, Jennifer, Dayana y Liliana que han estado incondicionalmente desde el inicio de nuestra carrera siendo parte fundamental en todo este proceso. A mi compañero de tesis y futuro colega Eder Ortega por su dedicación y entrega en la culminación de este proyecto. Y especialmente a mi novio Gary por su amor, paciencia y motivación brindada durante esta etapa.

Joselyn Belén Plúas Santana

AGRADECIMIENTO

Agradecemos primero a Dios todo poderoso por habernos dado la salud, sabiduría y fortaleza para saber guiarnos durante la realización de este proyecto y en todo el proceso académico.

Agradecemos a nuestras familias por su apoyo incondicional, confianza y ser nuestra motivación principal para cumplir con nuestros propósitos.

Al Ing. Jefferson Marcheno, Ing. Juan Ferrer, Lic. Anabel Matamoros, Ing. Gabriela Armijos, por la paciencia, dedicación y empeño al momento de impartir sus actividades como docente y transmitirnos en lo posible sus conocimientos.

Al Ing. Byron Lapo por saber guiarnos durante todo el proceso en la elaboración de esta investigación.

A la Ing. Tanya Carchi por su dedicación y ser una excelente docente, tutora y maravillosa persona.

Y de manera muy especial a los conserjes de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud por su calidad humana.

Eternamente agradecidos,

Joselyn y Eder.

RESUMEN

AUTORES:

Egdo. Eder Rolando Ortega Torres

Egda. Joselyn Belén Plúas Santana

TUTOR:

Ing. Tanya Carchi. Mg. Sc.

COTUTOR:

Ing. Byron Lapo. Mg. Sc.

Los elementos de tierras raras se utilizan ampliamente en la industria nuclear, metalúrgica, medicina, electrónica, cerámica, tecnología informática y otros campos, debido a sus propiedades únicas. Uno de los principales elementos de las tierras raras es el itrio, el cual es un elemento que pertenece a la familia de los lantánidos. El itrio es usado en la industria electrónica, láseres, polvos de fósforo, debido a tener mayor conductividad. Además, el itrio se usa a menudo en grandes cantidades, entre estos se tiene los equipos y herramientas como luces de fluorescentes, anteojos y televisores a color.

Uno de los problemas que busca solucionar la ciencia es desarrollar tecnologías de separación de estos metales de tierras raras mediante procesos sustentables y amigables con el medio ambiente. Una de las tecnologías más amigables es la relacionada con la bioadsorción, ya que utiliza materiales de origen orgánico. La celulosa y uno de sus principales derivados como las nanofibras de celulosa constituyen uno de los materiales con más auge en aplicaciones de la adsorción.

Para lograr una mejor adsorción por parte de las nanofibras, es importante seleccionar el extractante idóneo para un proceso específico. Muchas de estas moléculas tienen el poder de entrar en contacto con las nanofibras e incrementar su capacidad de adsorción.

Se probaron 3 materiales adsorbentes, los dos primeros consistieron en modificaciones de las nanofibras de celulosa, los cuales consistieron en: nanofibras de celulosa impregnadas con Cyanex 923, nanofibras de celulosa impregnadas con Metiltrimetoxisilano (MTMS) + Cyanex 923 y, el tercer material consistió en las nanofibras de celulosa solas. Las nanofibras de celulosa fueron sometidas a un tratamiento con Metiltrimetoxisilano (MTMS) a fin de formar una capa hidrofóbica con el objetivo de adherir la mayor cantidad de Cyanex 923 posible.

Las nanofibras de celulosa fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido. Gracias a esto se logró observar la morfología de las mismas, estas imágenes permitieron observar y poder analizar la presencia de diferentes agrupaciones que se encontraban de manera heterogénea. Estas microfibras compactadas son desfavorables para el proceso de adsorción, ya que se desea que las nanofibras se encuentren lo más desenlazadas posibles.

Para los tres materiales adsorbentes se efectuó estudiar el equilibrio el cual consistió en dividir en 3 etapas. El primero fue realizar estudios preliminares de la adsorción de itrio; la segunda fase consistió en un estudio para determinar el pH óptimo, en el cual se probaron valores de pH de 1, 3 y 5. Finalmente, la tercera etapa comprendió el estudio de isotermas, en las cuales se evaluaron concentraciones de itrio de 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750, y 1000 mg/L.

La mejor respuesta de adsorción fue el material NFC + Cyanex 923 + MTMS. El estudio de pH, dio como mejor resultado en un valor de pH = 1. La isoterma que mejor se ajustó a los resultados experimentales se inclinaron a la de SIPS, obteniendo como $R^2 = 0.9902$, y una máxima adsorción de 1072 mg de Y⁺³/g de material adsorbente.

La presente investigación demostró que las nanofibras de celulosa utilizando MTMS como pretratamiento y Cyanex 923 presentan una gran capacidad de adsorción para el Y, lo dicho hasta aquí supone que las nanofibras de celulosa pueden ser utilizadas para separar y recuperar otros elementos contaminantes del medio ambiente.

Palabras claves: Itrio, nanofibras, Cyanex 923, impregnación, adsorción.

ABSTRACT

AUTHORS:

Egdo. Eder Rolando Ortega Torres

Egda. Joselyn Belén Plúas Santana

TUTOR:

Ing. Tanya Carchi. Mg. Sc.

COTUTOR:

Ing. Byron Lapo. Mg. Sc.

Rare earth elements are widely used in the nuclear, metallurgical, medical, electronic, ceramic, computer technology and other fields due to their unique properties. One of the main rare earth elements is yttrium, which is an element that belongs to the lanthanide family. Yttrium is used in the electronics industry, lasers, phosphor powders, due to its higher conductivity. Also, yttrium is often used in large amounts, including equipment and tools such as fluorescent lights, eyeglasses, and color televisions.

One of the problems that science seeks to solve is to develop separation technologies for these rare earth metals through sustainable and environmentally friendly processes. One of the friendliest technologies is that related to bioadsorption, due to it uses materials of organic origin. Cellulose and one of its main derivatives such as cellulose nanofibers are one of the most popular materials in adsorption applications.

To achieve better adsorption by nanofibers, it is important to select the ideal extractant for a specific process. Many of these molecules have the power to come into contact with the nanofibers and increase their adsorption capacity.

Three adsorbent materials were tested, the first two consisted of modifications of cellulose nanofibers, which consisted of: cellulose nanofibers impregnated with Cyanex 923, cellulose nanofibers impregnated with Methyltrimethoxysilane (MTMS) + Cyanex 923, and the third material consisted of pure cellulose nanofibers. Cellulose nanofibers

were subjected to a treatment with Methyltrimethoxysilane (MTMS) in order to form a hydrophobic layer with the aim of adhering as much Cyanex 923 as possible.

Cellulose nanofibers were characterized by scanning electron microscopy. In which its morphology could be observed, these images allowed observing and being able to analyze the presence of different groups that were heterogeneous. These compacted microfibers are unfavorable for the adsorption process, since it is desired that the nanofibers be as unbound as possible.

For the three adsorbent materials, the equilibrium study was carried out dividing it into 3 phases. The first consisted of carrying out preliminary studies of yttrium adsorption; the second phase consisted of a study to determine the optimum pH, in which pH values of 1, 3 and 5 were tested. Finally, the third stage comprised the study of isotherms, in which yttrium concentrations of 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750, and 1000 mg/L.

The best adsorption response had the NFC + Cyanex 923 + MTMS material. The pH study gave the best result in a pH value = 1. The isotherm that best fit the experimental results was the SIPS isotherm, with a correlation coefficient R2 = 0.9902 and a maximum adsorption capacity of 1072 mg of Y+3 /g of adsorbent material.

This research showed that cellulose nanofibers using MTMS as pretreatment and Cyanex 923 have a high adsorption capacity for Y, what has been said so far means that cellulose nanofibers can be used as an alternative for the removal and recovery of other polluting elements of the environment.

Keywords: Yttrium, nanofibers, Cyanex 923, impregnation, adsorption.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTO	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE TABLAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE ANEXOS	XII
LISTADO DE ABREVIATURAS	XIII
INTRODUCCIÓN	XIV
OBJETIVOS	1
OBJETIVO GENERAL	
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	1
CAPÍTULO I	2
1. MARCO TEÓRICO	2
1.1 Tierras raras	2
1.1.1 Origen	2
1.1.2 Problemas Económicos	2
1.1.3 Producción	3
1.1.4 Aplicaciones	4
1.2 Itrio	5
1.2.1 Aplicaciones	6
1.3 Residuos Lignocelulósicos	6
1.3.1 Composición y características estructurales	7
1.3.2 Celulosa	8
1.3.3 Extracción de nanocelulosa a partir de biomasa lignocelulósica	a8
1.3.4 Nanofibras de celulosa (NFC)	9
1.4 Procesos selectivos aplicados en la separación de metales	10
1.4.1 Extracción líquido-líquido	11

1.4.2	Cyanex 923	12
1.4.3	Metiltrimetoxisilano (MTMS)	12
1.5 Apl	icación de materiales sólidos en la separación de metales	13
1.6 Cara	acterización del material	13
1.6.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	13
1.7 Ads	orción	15
1.7.1	Generalidades	15
1.7.2	Tipos de adsorción	16
1.7.3	Bioadsorción	17
1.7.4	Isotermas de adsorción	19
CAPÍTUL	O II	22
2. METO	DOLOGÍA	22
2.1 Ubi	cación de la Investigación	22
2.2 Mat	eriales, Reactivos y Equipos	22
2.2.1	Materiales	22
2.2.2	Equipos	22
2.2.3	Reactivos	23
2.3 Mat	eriales adsorbentes	23
2.3.1	Obtención de las nanofibras de celulosa (NFC)	23
2.3.2	Preparación de los materiales adsorbentes	23
2.3.3	Caracterización del material	24
2.3.4	Preparación de la solución de Óxido de itrio (Y ₂ O ₃)	25
2.3.5	Estudios de Adsorción	26
CAPÍTUL	O III	28
3. RESU	LTADOS	28
3.1 Efic	iencia de impregnación	28
3.2 Cara	acterización del material adsorbente	29
3.2.1	Microscopía electrónica de barrido	29
3.3 Estu	idios de adsorción	30
3.3.1	Estudio de pH	30
3.3.2	Estudio de equilibrio	31
CAPÍTUL	O IV	38

4. CONCLUSIONES	
CAPÍTULO V	
5. RECOMENDACIONES	
BIBLIOGRAFÍA	40
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del óxido de Itrio	5
Tabla 2. Comparación de adsorción física con adsorción química	15
Tabla 3. Capacidad de adsorción de varios tipos de adsorbentes	18
Tabla 4. Tipos de tratamientos	24
Tabla 5. Porcentaje de impregnación del Cy923	28
Tabla 6. Resultados de estudio de pH de la NFC sola	
Tabla 7. Resultados de estudio de pH NFC+Cy923	
Tabla 8. Resultados de estudio de pH NFC+Cy923+MTMS	31
Tabla 9. Resultados del isoterma de Freundlich para Itrio.	
Tabla 10. Resultados del isoterma de SIPS para Itrio.	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Itrio en su estado natural5
Figura 2. Presentación de la lignina en la naturaleza
Figura 3. Esquema de extracción de nanocelulosa a partir de biomasa lignocelulósica
Figura 4. Cubos de nata de coco10
Figura 5. Microscopio Electrónico de Barrido14
Figura 6. Esquema de los estudios de adsorción
Figura 7. Microscopía Electrónica de Barrido de las NFC
Figura 8. Efecto del pH en la adsorción de Itrio
Figura 9. Aplicación del modelo de Freundlich para isoterma de adsorción Itrio con NFC
sola
Figura 10. Aplicación del modelo de Freundlich para isoterma de adsorción Itrio con
NFC+Cy923
Figura 11. Aplicación del modelo de Freundlich para isoterma de adsorción Itrio con
NFC+Cy923+MTMS
Figura 12. Aplicación del modelo de SIPS para isoterma de adsorción Itrio con NFC sola35
Figura 13. Aplicación del modelo de SIPS para isoterma de adsorción Itrio con NFC+Cy923
Figura 14. Aplicación del modelo de SIPS para isoterma de adsorción Itrio con
NFC+Cy923+MTMS

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Nanofibras de celulosa	52
Anexo 2. Preparación de solución al 10% Cyanex 923+Etanol	52
Anexo 3. Pesaje de la NFC para los posteriores estudios	53
Anexo 4. Proceso de impregnación del Cy923 en las NFC	53
Anexo 5. Preparación de la solución patrón de óxido de itrio	54
Anexo 6. Preparación de la solución a pH 1, 3 y 5	54
Anexo 7. Reactor autoclave de síntesis hidrotérmica	55
Anexo 8. Muestras de NFC con solución de óxido de itrio en agitación	55
Anexo 9. Filtración de las muestras después de agitación durante 24 horas	56
Anexo 10. Muestras listas para las mediciones en ICP	56

LISTADO DE ABREVIATURAS

MTMS: Metiltrimetoxisilano

Cy923: Cyanex 923

NFC: Nanofibra de celulosa

TAF: Trialquilfosfina

ICP: Espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente.

REE: Tierras raras

SEM: Microscopía electrónica de barrido

Ce: Cerio

Pr: Praseodimio

Nd: Neodimio

Sm: Samario

INTRODUCCIÓN

Los elementos de tierras raras (REE) se utilizan ampliamente en la ingeniería química, la industria nuclear, la metalurgia, la medicina, la electrónica y la tecnología informática debido a sus propiedades que facilitan la aleación entre sí. Para satisfacer la demanda cada vez mayor de estos elementos, es muy importante reciclar los productos que contienen elementos de REE, así como su recuperación de las aguas residuales. Con el fin de recuperar elementos de REE de aguas residuales, se investiga en el presente trabajo su adsorción a partir de soluciones acuosas de baja concentración, mediante el uso de nanomateriales debido a su simplicidad tecnológica y alta eficiencia.¹

La extracción y preconcentración de estos valiosos iones de los desechos son extremadamente importantes por su limitada disponibilidad de recursos, y por la reducción de su cantidad para su eliminación como desechos radiactivos. Se han propuesto diferentes técnicas para la separación de grupos y la preconcentración de REE como: la coprecipitación, la extracción con disolventes, el intercambio iónico, la extracción en fase sólida, entre otros.²

La nanocelulosa es la fibra natural que se puede extraer de la celulosa. La atención especial es el tamaño de la fibra de nanocelulosa que generalmente contiene menos de 100 nm de diámetro y varios micrómetros de longitud. La nanofibra de celulosa es un material biodegradable de peso ligero, baja densidad (alrededor de 1,6 g/cm³) y propiedades de resistencia sobresalientes. Estas se clasifican en tres tipos: celulosa nanocristalina, nanofibrilada y nanocelulosa por medio de bacterias. En su totalidad son similares en composición química, y diferentes en morfología, tamaño, cristalinidad y distintas propiedades dependiendo de las fuentes y técnicas de extracción.³

Numerosas investigaciones han revelado que la adsorción es un método muy eficaz, económico y sencillo para la eliminación y preconcentración de REE a partir de soluciones acuosas entre los procesos de tratamiento fisicoquímico. La resina de intercambio iónico es uno de los materiales más útiles para este propósito. Como uno de estos materiales, la NFC es un adsorbente excelente debido a su fuerte estabilidad mecánica y alta resistibilidad química.⁴

La capacidad de adsorción es una de las características más importantes de un adsorbente. Esta se define como el total de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente. Esta variable se rige por una serie de propiedades, como: la distribución del tamaño de poros y partículas, el área superficial específica, la capacidad de intercambio catiónico, el pH, los grupos funcionales superficiales y la temperatura. Aparte de este hecho, los diferentes tipos de biosorbentes siguen siendo atractivos debido a sus ventajas de biosorción y rentabilidad para la recuperación de metales.⁵

En la actualidad la atención de las investigaciones se ha focalizado en la biosorción, un método biológico rentable que ha demostrado ser una tecnología rápida, reversible, económica y ecológica en comparación con los métodos convencionales para la recuperación de metales de REE.⁶

El Cyanex 923 (Cy923) es un óxido de fosfina líquido que tiene aplicaciones potenciales en la recuperación por extracción con solvente de solutos inorgánicos de una solución acuosa. La principal ventaja de Cy923 es su completa miscibilidad con otros diluyentes de hidrocarburos comunes, incluso a bajas temperaturas. Debido a esta naturaleza de alta solubilidad, es fácil preparar solventes concentrados y estables que pueden extraer metal que normalmente se extrae débilmente con otros extractantes solvatantes.⁷

El Metiltrimetoxisilano (MTMS) cuya fórmula química es $C_4H_{12}O_3Si$, es una solución transparente e incoloro, su punto de ebullición es de 102 °C. Puede polimerizarse en otros monómeros para obtener compuestos especiales con un alto contenido molecular. El MTMS también se puede utilizar como agente de fortalecimiento para materiales inorgánicos y agente de refuerzo para productos de plástico laminado⁸. Teniendo en cuenta que conlleva afectaciones en la salud humana, por lo cual es primordial tomar las debidas precauciones durante su utilización.⁹

Esta investigación posee un objetivo de estudio para analizar el procedimiento de un biosorbente para la recuperación de itrio utilizando NFC en soluciones acuosas, donde se realizaron ensayos en los cuales las nanofibras fueron impregnadas con Cy923 y Metiltrimetoxisilano (MTMS).

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

• Aplicar nanofibras de celulosa impregnadas con Cyanex 923 y MTMS para la recuperación de itrio en fases acuosas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar y caracterizar nanofibras de celulosa para posteriormente impregnar con Cyanex 923 y MTMS.
- Realizar un estudio de pH para determinar el pH óptimo para la recuperación de itrio.
- Analizar e interpretar los resultados obtenidos, mediante el ajuste de modelos puntuales no lineales para las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Sips.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Tierras raras

Los lantánidos al ser elementos de REE poseen un impacto específico debido a su comportamiento y eficacia al momento de ser reemplazantes de otros minerales. Estos metales se utilizan ampliamente en todos los campos de la tecnología. Desde otro punto de vista son necesarios para responder a la demanda que en la actualidad estamos acostumbrados. Para comprender mejor pongamos un caso común, en el cual tenemos un imán de ferrita y un imán de neodimio, en el cual este último es mucho más eficiente comparado al imán de ferrita. Teniendo en cuenta que este es uno de los 17 elementos pertenecientes a las tierras raras, esto ha llevado a realizar diferentes métodos de reciclaje en productos elaborados a partir de REE, al mismo tiempo se realizan investigaciones aplicadas a la utilizando nanomateriales como medio adsorbente en soluciones acuosas en bajas concentraciones.¹⁰

1.1.1 Origen

Se fomenta que las REE en si no son tan raras como comúnmente hemos venido escuchando y leyendo. Teniendo en cuenta que su nombre fue puesto por carácter de desconocimiento hace muchos años atrás, ya que desde un inicio se aseguraba que estos elementos no eran muy habituales o comunes en la naturaleza.¹¹

Estos elementos fueron descubiertos en el siglo XIX, a pesar de que el itrio fue descubierto en 1794 y así mismo otros elementos, que con el pasar de los años se fueron sumando hasta completar lo que hoy en día son los 15 lantánidos de los 17 metales agrupados de la tabla periódica que conforman las REE.¹²

En el año 1885 se dio a demostrar que este tipo de elementos eran escasos debido a que únicamente habían sido descubiertos en localidades específicas y no habían sido vistos en otros sitios. Por esta razón, se los conocía como elementos de REE y en la actualidad igual. Con la diferencia de que ahora la palabra o el término "*rara*" continúe por toda la historia y más no por la realidad a lo largo de los años de estudio.¹¹

1.1.2 Problemas Económicos

Para muchos países desde Brasil, Ecuador y otros más, exportan a China toneladas de minerales (relaves). El problema radica en tratar de sostener cierto equilibrio con la instancia del mercado y la disponibilidad que aporta la naturaleza. El auge que ha surgido con las REE es de suma importancia, Sin embargo, muy complicada. Una situación ideal es una combinación asombrosa de demanda del mercado y producción de energía renovable, de manera que no haya excedente para las otras dos entidades económicas. Esto significa que la industria de las REE debe encontrar nuevos usos para los excedentes de REE y alternativas con una demanda alta o limitada.¹³

Una descripción general de las tendencias de aplicación para muchos elementos de REE es su uso en imanes, catalizadores, aleaciones, materiales de pulido, vidrio y cerámica. Estos cambios en el mercado de REE afectan el equilibrio, ya que REE se puede reciclar a partir de lámparas fluorescentes y tubos de rayos catódicos (CRT). Las aleaciones de aluminio y magnesio brindan una oportunidad para mitigar el problema de equilibrio causado por estos cambios en el mercado de elementos de REE.¹⁴

Comercialmente existe una controversia entre China y Estados Unidos, China amenaza con dejar de exportar elementos de REE a América del Norte. Dado el dominio de China en la extracción de estas materias primas de alta tecnología, esta no es una buena señal para la economía mundial. La sólida posición de mercado presenta un riesgo significativo para las cadenas de valor donde se necesitan estos materiales. El precio medio de los elementos de REE como el escandio y el itrio exportados desde China en el año del 2011 fue unas 35 veces más alto que en el 2002. China puede intentar asegurar cada vez más medidas para lidiar con los materiales a nivel nacional, perjudicando así a las empresas ubicadas en el extranjero.¹⁵

1.1.3 Producción

A pesar de ser llamado REE, se sabe que la mayor parte de estos elementos se localizan en la corteza terrestre. Sin embargo, el proceso de extracción es complejo y caro, por lo general estos se encuentran combinados con diferentes minerales los cuales se asemejan entre sí, por esta razón el aislamiento implica procesos químicos complicados, subiendo el precio de estos elementos. Por muestra, en 2018 el neodimio (Nd) tenía un valor de \$107,000 dólares por tonelada cúbica, mientras que el del europio (Eu) era de \$712,000 dólares americanos por tonelada cúbica. la acelerada producción de estos productos electrónicos, la demanda ha crecido extensamente en los últimos años, por ende, no hay elecciones específicas para reemplazarlos.¹⁵

China se volvió desde el año 2008 en el vital productor de REE. Diferentes fabricantes incluyen Estados Unidos, Australia, Canadá, Rusia, India y Brasil. En los presentes años, este argumento de las REE ha sido tocado constantemente en diferentes medios de noticia, por la importancia que podría jugar en la guerra de comercio mundial entre Estados Unidos y China. Debido a que ambos países tienen en el liderazgo económico mundial.¹⁴

Donald Trump en su gobierno como presidente de los Estados Unidos (2017-2021), excluyó a las REE de las tarifas aplicadas a todos los productos chinos, pues estos elementos son inscritos por las autoridades norteamericanas, siendo materiales que afectan tanto a la economía como a la seguridad del país. Por otro lado, el mandatario chino, aplicó tarifas a los minerales ricos en REE extraídos en la Ciudad de California, e impuso estándares con respecto a la exportación de REE purificadas. Por otro lado, otra solución para no depender de la producción china y, para disminuir el impacto ambiental que producir la extensión de estos elementos, y que las compañías incrementen sus procesos de reciclado y recuperación de materiales.¹⁴

1.1.4 Aplicaciones

En la actualidad, la aplicación de las REE ha sido el impulso para el desarrollo tecnológico en todos los aspectos, por ejemplo, los imanes comunes están compuestos de óxido ferroso férrico. Hoy en día, los parlantes súper pequeños tienen la capacidad de tener un mejor sonido, esto por la opción de reemplazar el imán común al imán de neodimio. Después del trabajo de hace un siglo, el inventor continuo del procesador (1971), los imanes (1966-1983), internet (1981), los teléfonos móviles (1991) y los teléfonos inteligentes de electricidad (2005) aumentaron la demanda de las REE, llevando a una población de alta tecnología.¹⁶

Las tierras raras se encuentran incorporados en diferentes elementos, tales como: computadoras, pantallas, cocinas y maquinaria, vehículos, patinetas, frigoríficos y congeladores, raquetas de tenis, bicicletas (eléctricas o no), y lámparas; logrando una cómoda vida hacia las personas.¹⁵

1.2 Itrio

El itrio (Y) es un metal lustroso gris oscuro metálico plateado (como se observa en la figura 1) que es relativamente estable en el aire. Tiene un número atómico de 39, una masa atómica de 88,91 y una estructura cristalina hexagonal.¹⁷



Figura 1. Itrio en su estado natural

Fuente: 19

Aparece en la tabla periódica en el grupo 3, después del estroncio y antes del zirconio y el niobio. Posee un estado de oxidación de +3 y su óxido es Y_2O_3 . Este metal se extrae de diferentes minerales (como gadolinita, xenotima y monacita)¹⁷. En la siguiente tabla 1 se reflejan las propiedades del óxido de itrio.

Propiedades Del Óxido de Itrio			
Fórmula Y ₂ O ₃			
Masa molecular	225,81 g/mol		
Punto de fusión	2.425 °C		
Densidad	5,01 g/cm ³		
Punto de ebullición	4.300 °C		
Solubilidad	Soluble en alcohol y ácidos		
Estado de oxidación del Itrio	+3		

Tabla 1. Prop	oiedades	del	óxido	de	Itrio
---------------	----------	-----	-------	----	-------

Fuente:¹⁸

1.2.1 Aplicaciones

Es un elemento con diversos usos en el campo industrial, así como también en la parte de la medicina, en el campo tecnológico, láseres, polvos de fósforo, equipos y herramientas como luces de fluorescentes, anteojos y televisores a color.²⁰

Además, es utilizado ampliamente en la metalurgia, en las plantas nucleares, cerámica y otros campos. El mercado del itrio, al igual que otros metales de REE, es muy activo debido a que estos elementos ya mencionados son de gran importancia para las diferentes tecnologías. La desventaja con respecto a este elemento, es que tiene un fuerte efecto negativo en la salud humana ya que causa bloqueo en sí mismo, cáncer al pulmón y enfermedades hepáticas que causan principalmente cirrosis, esto puede suceder cuando se tiene una exposición prolongada a él.¹³

1.3 Residuos Lignocelulósicos

Los residuos lignocelulósicos tienen un potencial económico significativo y pueden emplearse como soportes catalíticos prometedores debido a características impresionantes como el área de superficie, la estructura porosa y la presencia de muchos grupos químicos (carboxilo, amino, tiol, hidroxilo y fosfato).²¹

Los residuos lignocelulósicos se producen de forma masiva cada año a través de industrias forestales o agrícolas, de catering, basura doméstica y distribución a gran escala. La eliminación de estos desechos es el principal desafío debido al almacenamiento inadecuado y, lamentablemente, es probable que gran parte del material de desecho de origen vegetal (biomasa lignocelulósica) se elimine mediante la quema.²²

Esta práctica da como resultado la producción de amoníaco y metano que contribuyen a la proyección de gases a nivel global y efecto invernadero, como resultado, causan serios problemas de contaminación ambiental. Actualmente, las biomasas lignocelulósicas han adquirido atribuciones de investigación especiales debido a su mayor disponibilidad y naturaleza bio-renovable. Una mayor fracción de biomasa lignocelulósica puede transformarse en productos de alto interés industrial como biocombustibles, química fina, producción de enzimas y podría usarse como soportes enzimáticos.²³

1.3.1 Composición y características estructurales

En cuanto a la composición, los desechos lignocelulósicos constan de tres componentes principales, que incluyen celulosa (13 a 50%), hemicelulosa (0,20 a 40%) y lignina (16 a 45%), que están constituidos en estructuras tridimensionales intrincadas y no uniformes.²⁴

Después de la celulosa, la hemicelulosa se refiere al constituyente más común y segundo más abundante de la lignocelulosa con estructura amorfa y aleatoria. Estos están organizados en cadenas ramificadas por β -1,4- con enlaces β -1,3-glicosídicos ocasionales y existen como intermediarios entre las estructuras de celulosa y lignina.²⁵

Su estructura consiste en hetero polímeros cortos y altamente ramificados, principalmente xilosa, manosa, glucosa, arabinosa y galactosa y ocasionalmente ácidos urónicos. Entre los componentes de la biomasa lignocelulósica que resaltan tenemos a la lignina que contiene tres unidades aromáticas (es decir, alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico). La lignina claramente está relacionada con la naturaleza por sus diversas unidades estructurales, las mismas que no suelen llevar una secuencia de forma regular, debido a que la estructura y organización de la lignina cambia. En particular de su origen y el método de extracción.²⁶

Generalmente, el peso molecular, la composición y la magnitud de la lignina varían según el tipo de planta. En particular, las maderas duras, las maderas blandas y los pastos dependen de la distribución de la lignina en el material vegetal, donde las maderas blandas contienen el mayor contenido de lignina (28–32%), seguidas de las maderas duras (20–25%) y las gramíneas (17–24%).²⁷ En la Figura 2 se refleja la proporción de lignina presente según el tipo de madera.







1.3.2 Celulosa

La celulosa y la hemicelulosa son componentes de las paredes celulósicas vegetales que intervienen en el suministro de resistencia mecánica. La celulosa se define como un polisacárido rectilíneo no dividido que consta de varios cientos a diez mil monómeros de glucosa unidos a través de enlaces B-{1},{4}-glicosídicos. Estas cadenas de celulosa se asocian entre sí formando fibrillas de celulosa, que están débilmente unidas a través de las potencias de Van Der Waals y los enlaces de hidrógeno.²⁸

Muchos estudios se han realizado sobre el aislamiento de nanocelulosa (NCC) a partir de diversas fuentes de celulosa natural, así, por ejemplo, el raquis de banano, la pulpa de madera o la paja de arroz han sido aplicadas como elemento primo para la obtención de nanocristales celulósicos cuyo conjunto único de propiedades permiten su uso en una amplia variedad de campos tecnológicos e industriales, que los pueden usar para: reforzar matrices poliméricas y biocompuestos, elaborar transformadores y capacitores eléctricos, fabricar aerogeles, hidrogeles, entre otras.²⁹

1.3.3 Extracción de nanocelulosa a partir de biomasa lignocelulósica

Debido a las excelentes propiedades de la nanocelulosa y la posibilidad de futuras aplicaciones, el estudio de la extracción de nanocelulosa a partir de biomasa lignocelulósica es muy atractivo. La Figura 3 refleja el esquema de extracción de nanocelulosa a partir de biomasa lignocelulósica que consta de dos pasos principales. En primer lugar, los componentes no celulósicos, como la lignina, la hemicelulosa y otros

compuestos, se eliminan mediante el pretratamiento. Luego, la nanocelulosa se extrae de las fibrillas de celulosa mediante varios métodos de extracción como son el método de hinchamiento químico y tratamiento ultrasónico.³⁰



Figura 3. Esquema de extracción de nanocelulosa a partir de biomasa lignocelulósica



1.3.4 Nanofibras de celulosa (NFC)

Las nanofibras de celulosa se producen a partir de materiales celulósicos derivados de diferentes orígenes botánicos, por ejemplo: madera, cáñamo, lino, algodón, algas o animales como los tunicados. Además, existe un determinado tipo de bacterias, siendo el productor más eficiente y estudiado *Acetobacter xylinum (Gluconacetobacter xylinum)*, que son capaces de secretar cintas de celulosa a nanoescala como metabolito extracelular ³¹. Esta llamada celulosa bacteriana (BC) carece de hemicelulosa, lignina y pectina, mientras que la NFC derivada de otras fuentes normalmente contiene tanto hemicelulosa como lignina. La celulosa bacteriana se considera un material prometedor para implantes y andamios en ingeniería de tejidos, debido a su biocompatibilidad, resistencia mecánica y controlabilidad química y morfológica ³². La celulosa bacteriana también es un producto de calidad alimentaria y se vende como el popular postre "*Nata de coco*" en Asia. La Nata de coco generalmente consiste en cubos cortados de BC emergidos en algún tipo de jugo de fruta o jarabe ³³. En la Figura 4 se presentan cubos de nata de coco.

Figura 4. Cubos de nata de coco



Fuente: ³⁴

En los últimos años, las NFC han cobrado importancia debido a sus características únicas, como una relación superficie/volumen muy grande, área superficial alta, buenas propiedades mecánicas que incluyen un módulo de Young alto, alta firmeza y tensión, bajo referente al coeficiente de expansión térmica y formación de malla altamente porosa en comparación con otras fibras comerciales.³⁵

1.4 Procesos selectivos aplicados en la separación de metales

Aunque las técnicas para la recuperación de metales han avanzado constantemente desde la Edad del Bronce y del Hierro ³⁶, se puede argumentar que la necesidad de acelerar el ritmo de desarrollo de nuevas tecnologías para la metalurgia extractiva nunca ha sido tan grande si se desea responder a una demanda en rápido aumento de metales, la disminución de los suministros de minerales de alta ley y las presiones para reciclar.³⁷

La mayoría de los metales se obtienen a partir de minerales oxídicos o sulfurosos y, los procesos de lixiviación pueden implicar una amplia gama de condiciones. Los medios de cloruro son los preferidos para la recuperación de metales preciosos, mientras que las corrientes de nitrato y sulfato están involucradas en la extracción y purificación de elementos del bloque.³⁸

La tecnología de extracción con solventes fue desarrollada por primera vez para operaciones a gran escala en la producción de uranio en el Proyecto Manhattan ³⁹, ha demostrado su solidez y puede utilizarse en procesos continuos en lugar de por lotes.

Los agentes extractivos que más resaltan de las REE son:

- Ácidos carboxílicos: se definen como ácidos factibles, aunque tienen el inconveniente de ser hidrosolubles. Los más utilizados son el ácido versático 10, el ácido nafténico y el ácido 2-bromodecanoico, todos ellos diluidos en xileno. El ácido nafténico cambia su solubilidad dependiendo del pH. El ácido 2-bromodecanoico reacciona con un mayor número de ácidos. El impedimento estérico de las moléculas de ácido afecta la extracción de los lantánidos, lo cual está relacionado con el número elemental de los elementos metálicos.⁴⁰
- Ácidos alquilfosfóricos: El más utilizado es el DEHPA (ácido dietilhexilfosfórico), que comúnmente se lo utiliza diluido con queroseno. Por ejemplo, una solución de queroseno consta de 0,1 M de HCl mediante una solución a 0,2 M de DEHPA en queroseno. El uso de ácidos fosfínicos mejora la ausencia entre elementos de tierras raras vecinos.⁴⁰
- Hidroxioximas: En particular, los reactivos son capaces de constituir quelatos. Aquellos extractos siempre se han usado ampliamente en el tratamiento de cobre, pero se usan cada vez más en el procesamiento de metales de REE, se usa para verificar los equilibrios de extracción de cerio (III) y lantano (III).⁴⁰

1.4.1 Extracción líquido-líquido

Es un proceso de drenaje basado en la transferencia de una o más sustancias entre dos fases de líquidos inmiscibles que están en contacto entre sí durante un tiempo determinado. Estas fases generalmente consisten en materia orgánica y otros líquidos. Normalmente, la fase acuosa inicial más la mezcla de solutos, son sometidas a una fase orgánica adecuada que contiene un disolvente o extractante que cumpla con las condiciones para análisis en la obtención de diferentes analitos. Los fluidos se pueden describir en términos simples de la siguiente manera.⁴¹

$$\mathbf{E} + \mathbf{C}_{\mathrm{ORG}} = \mathbf{E}_{\mathrm{CORG}} \tag{1}$$

Donde la abreviatura "**org** "acompaña a las especies en la fase orgánica y, a menudo se requiere un factor para facilitar la distribución con el fin de aumentar la selectividad del proceso. En este caso, el elemento "E" se convierte primero en la fase orgánica "C" en forma del complejo "EC". Todo este proceso requiere que la posición de equilibrio de otra reacción se desplace hacia la derecha. Este será un paso de extracción líquido-líquido, y si estamos hablando del segundo paso, hablaremos de reextracción.⁴²

1.4.2 Cyanex 923

Cyanex 923 es una mezcla comercial de óxidos de trialquilfosfina y se ha utilizado a menudo para la extracción con disolventes de REE. Es una mezcla de óxidos de trialquilfosfina principalmente con grupos n-hexilo y n-octilo. Con la fórmula general R₃PO (14 %), R₂R'PO (42 %), RR'₂PO (31 %) y R₃'PO (8 %), en la que R denota n-octilo y R' representa el grupo n-hexilo. Su masa molecular promedio es $348.^{43}$

Cy923 es uno de los reactivos solventes que mediante estudios realizados se ha podido comprobar que no es lo suficientemente eficaz para la extracción y separación de níquel ni bismuto. Sin embargo, los estudios hacen énfasis al Cy923 como extractante eficaz para la recuperación de elementos lantánidos. De la misma forma, ha demostrado que es un buen extractor de fenol en estudios de extracción en membranas líquidas, resinas impregnadas de disolvente, entre otros.⁴⁴

Existen diversas variables que son comunes en estos procesos, entre estos encontramos la cantidad de extracto, el pH de la solución acuosa, el tiempo de extracción y la reutilización de las resinas, es decir a la remoción de fenoles. Esta información es necesaria para comprender los principios que rigen el proceso de sorción y convertirlo en un sistema por lotes práctico para extraer fenol de aguas residuales industriales.⁴⁴

Los investigadores día a día buscan la manera de establecer un material de condiciones óptimas y rentables para la adsorción de REE. Sin embargo, para el comportamiento del Cy923 se han desarrollado tres resinas impregnadas, estas a su vez fueron claves para observar el comportamiento de adsorción asociado a la separación de moléculas, Sus resultados mostraron que la resina saturada Cy923 no era adecuada para separar Ce, Pr, Nd y Sm debido a su baja capacidad de adsorción.⁴⁵

1.4.3 Metiltrimetoxisilano (MTMS)

La mayoría de los organosilanos ampliamente utilizados son agentes de acoplamiento de silano que poseen un centro hidrolíticamente sensible que puede reaccionar fácilmente con sustratos para formar enlaces covalentes estables; comúnmente contienen tres sustituyentes hidrolizables y un sustituyente orgánico que altera su interacción física con los sustratos tratados ⁴⁶. El MTMS es el agente de acoplamiento de silano más simple y popular, se ha utilizado industrialmente para la transformación en el área de las fibras de

celulosa. Tiene tres grupos metoxi hidrolizables, y la modificación de la superficie de la celulosa por MTMS comienza con la solvólisis de estos grupos metoxi por un catalizador (ya sea un ácido o una base) antes de que reaccione con la superficie del sustrato. Después de la solvólisis, los grupos silanol formados reaccionan con los grupos hidroxilo de la celulosa, lo que da como resultado la modificación de la superficie de la celulosa.⁴⁷

Sin embargo, el MTMS es peligroso para la salud humana (al igual que el metanol, que es un subproducto de la reacción de polimerización del MTMS), e implementar medidas de seguridad adecuadas durante su mantenimiento (es decir, equipos de protección personal).⁴⁸

1.5 Aplicación de materiales sólidos en la separación de metales

La impregnación es un proceso químico y físico, cuyo objetivo es el intercambio de enlaces del reactivo a utilizar con dicha membrana, trabaja de la mejor manera para cualquier proceso u objetivo que pretendamos. Las membranas que más sobresalen son las de SLM (suport liquid membrane), las cuales cumplen el rol de impregnar otra membrana hidrófoba, por lo general, estas son utilizadas como soporte de polímeros porosos. También se tiene las de Emulsión Liquid Membrane (ELM), las mismas que son obtenidas gracias al cubrimiento total de la solución de carga, la emulsión inversa preparada desde una solución receptora. Las SLM y ELM se caracterizan por tener elevado potencial en el consumo de aplicaciones industriales. Según el tipo de celulosa que se utilice para la formación de las microfibras, indiscutiblemente se necesitará un pretratamiento antes de emplear un proceso. Esto es fundamental para el proceso de impregnación, esto es debido a que no todas las membranas son iguales. Algo semejante ocurre con el reactivo que se vaya a utilizar para la impregnación.⁴⁴

Las membranas líquidas se distinguen por el hecho de que tienen una parte activa que es un líquido de separación estable de dos fases. De esta manera, los sistemas de membrana líquida pueden realizar la extracción y recuperación de analitos en un solo paso, similar a los procesos de extracción y recuperación de solventes, en los que la fase portadora se transfiere al receptor por la diferencia de potenciales químicos entre las dos fases.⁴²

1.6 Caracterización del material

1.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La idea de la SEM se remonta al siglo XIII del siglo pasado cuando se construyó una primera microscopía electrónica basada en los trabajos que realizaron dos científicos físicos Ruska y Knoll en 1933.⁴⁹

Posteriormente, en 1938, Von Ardenne agregó una bobina de exploración a (TEM) construyendo un microscopio electrónico de transferencia de barrido (STEM) utilizando un voltaje de 23 Kv con un aumento de 8000x y una resolución de 50-100 nm.⁴⁹



Figura 5. Microscopio Electrónico de Barrido



Los sistemas de nanomanipulación dentro de los SEM consisten principalmente en una unidad de actuación, una unidad de detección, estrategias de control y nanoherramientas ⁵¹. En la Figura 5 se observa un microscopio electrónico de barrido empleado en la investigación del Estudio y adhesividad celular a biomateriales aplicados en cirugía ortopédica.⁵⁰

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) proporciona imágenes en tiempo real con resolución nanométrica y una gran área de escaneo, esto facilita el progreso y la composición de métodos robóticos de nanomanipulación dentro de una cámara de vacío para obtener imágenes simultáneas e interacciones directas con muestras a nanoescala.⁵² Las técnicas emergentes para la manipulación nanorobótica durante la obtención de imágenes SEM permiten la caracterización de nanomateriales y nanoestructuras y la creación de prototipos/ensamblaje de nanodispositivos ⁵¹. Cuenta con una enorme profundidad de campo, lo cual es beneficioso ya que permite enfocar la mayoría de las

muestras simultáneamente. Dependiendo del tipo de microscopio su resolución varía, estando entre los 4 y 20 nm.⁵³

1.7 Adsorción

La adsorción se puede definir como un proceso fisicoquímico, en el que un material (adsorbente) se mueve desde la fase gaseosa o líquida y forma una capa superficial monomolecular sobre una fase sólida o líquida (sustrato).⁵⁴

1.7.1 Generalidades

Las estrategias típicas para eliminar los contaminantes del medio ambiente incluyen la adsorción, precipitación química, separación de membranas y tratamiento electroquímico. De estos, la sorción sigue siendo uno de los procesos más eficaces y eficientes, siendo el carbón activado el pilar de los medios de sorción.⁵⁵

Este proceso es reversible (desorción), siendo útil tanto para sustraer sustancias como liberándolas. En la mayoría de los casos, este proceso se describe en equilibrio utilizando ecuaciones que muestran la cantidad de material adherido a la superficie en una concentración de líquido determinada. Dichas ecuaciones se denominan ecuaciones isotérmicas o isotermas (especialmente ecuaciones de Langmuir y Freundlich) debido a que sus parámetros dependen de la temperatura, el cual es uno de los principales factores ambientales que afectan el proceso de adsorción.⁵⁶

Según la diferencia en la fuerza de adsorción, el proceso de adsorción se puede dividir en dos tipos: adsorción física y adsorción química, como se muestra en la Tabla 2.

La adsorción física generalmente ocurre a baja temperatura, velocidad de adsorción rápida, bajo calor de adsorción y no selectividad. La adsorción debida a la acción de enlaces químicos es adsorción química, este proceso incluye la formación y destrucción de enlaces químicos. La adsorción física y la adsorción química no están aisladas y, a menudo, ocurren juntas.⁵⁷

Tabla 2. Comparación de adsorción física con adsorción química

Categorías de adsorción

	Adsorción Física	Adsorción Química
Fuerza de adsorción	Fuerza de Van der Waals	Fuerza de enlace químico
Selectividad	Adsorción no selectiva	Adsorción selectiva
Capa de adsorción	Capas simples o múltiples	Una sola capa
Calor de adsorción	Baja	Alta
Tasa de adsorción	Rápida	Lenta
Estabilidad	Inestable	Estable

Fuente: 57

1.7.2 Tipos de adsorción

1.7.2.1 Adsorción física

La adsorción física ocurre cuando un gas entra en contacto con la superficie de un sólido (adsorbente). Las sustancias en estado adsorbido se denominan sustancias adsorbato, a diferencia del adsorbente, que comúnmente es un gas o vapor adsorbido. Las fuerzas involucradas en la adsorción física son las fuerzas de van der Waals, que siempre incluyen la fuerza de dispersión de London de largo alcance y la repulsión intermolecular de corto alcance. Estas fuerzas combinadas dan lugar a interacciones moleculares inespecíficas. Las interacciones específicas entran en juego cuando las moléculas polares se adsorben en superficies iónicas o polares, pero, mientras no exista una forma de enlace químico, el proceso todavía se considera fisisorción. La adsorción física en materiales porosos está regulada por la interacción entre la fuerza del fluido-pared y la interacción fluido-fluido, y el efecto del espacio de poro limitado en el estado líquido y la estabilidad termodinámica en poros estrechos. Esto se ve representado en forma de isotermas de adsorción.⁵⁸

Los métodos más utilizados para el análisis de adsorción física son los métodos volumétricos (manométrico) y gravimétricos. El método gravimétrico se basa en una micro balanza sensible y un manómetro. Este método es conveniente para el estudio de
la adsorción no muy lejos de la temperatura ambiente, pero tiene deficiencias para las mediciones de adsorción a temperaturas criogénicas, como la temperatura de ebullición del nitrógeno y el argón (77 y 87 K, respectivamente), que se utilizan principalmente para caracterización del área superficial y del tamaño de los poros.⁵⁹

1.7.2.2 Adsorción química

La adsorción química es una técnica basada en la fijación de los elementos nocivos sobre la superficie del material; esta fijación puede ser por captaciones en los poros o por reacción química.⁶⁰

Durante la adsorción química, la molécula adsorbida y la red sólida forman un sistema mecánico cuántico unificado y se consideran una unidad (por ejemplo, siempre en el caso de catálisis heterogénea).⁶¹

La adsorción física tiene lugar en todas las superficies siempre que las condiciones de temperatura y presión sean favorables. Sin embargo, la quimisorción es altamente selectiva y ocurre sólo entre ciertas especies adsorbentes y solo si la superficie químicamente activa se limpia de moléculas previamente adsorbidas. En condiciones adecuadas, la adsorción física puede dar como resultado que las moléculas adsorbidas formen múltiples capas. La quimisorción, en el caso típico, solo procede mientras el adsorbente pueda hacer contacto directo con la superficie; por tanto, es un proceso de una sola capa. Pueden existir excepciones si el adsorbente es altamente polar, como por ejemplo el NH₃. Tanto la adsorción física como la química pueden ocurrir a la vez en una misma superficie; una capa de moléculas se puede adsorber físicamente encima de una capa adsorbida químicamente por debajo. La misma superficie puede mostrar adsorción física a una temperatura y adsorción química a temperaturas más altas. Por ejemplo, a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), el nitrógeno gas se adsorbe físicamente en el hierro, pero a 800 K, un nivel de energía demasiado alto para los enlaces de adsorción físicos, el nitrógeno se adsorbe químicamente para formar nitruro de hierro.⁶²

1.7.3 Bioadsorción

La biosorción es uno de los métodos biológicos emergentes que tiene varias ventajas sobre los métodos convencionales porque es ecológica, económica, selectiva, de bajo costo, entre otros aspectos. Este proceso no produce ningún lodo químico, por lo que no contamina, es fácil de operar y muy eficiente para la remoción de contaminantes de soluciones muy diluidas. Dado que la biosorción a menudo emplea biomasa muerta, esto elimina la necesidad de nutrientes y puede exponerse a entornos de alta toxicidad.⁶³

1.7.3.1 Materiales adsorbentes (estudios para la adsorción de otros contaminantes)

Los nanomateriales de celulosa son un adsorbente alternativo prometedor debido a su alta relación superficie-volumen, bajo costo, alta abundancia natural e inercia ambiental inherente.⁵⁵

Para que el proceso de adsorción sea atractivo y factible, se requieren nuevos adsorbentes de bajo costo con altas capacidades de adsorción. Varios materiales de base agrícola han sido ampliamente reportados por su capacidad para eliminar diferentes contaminantes del agua y las aguas residuales.⁶⁴

La tabla 3 compara la capacidad de adsorción de diferentes tipos de adsorbentes utilizados para la eliminación de distintos elementos.

Adsorbente	Elemento a adsorber	qmax (mg/g)	Referencias
Polvo de cáscara de almendra (<i>Prunus</i> <i>amygdalus</i>)	Cianuro	32,05	65
Tectona grandis (Sagwan)	Cianuro	18,45	65
Cáscara de almendra verde	Cromo hexavalente (Cr (VI))	2,04	66
Quitosano	Cobalto (Co (II))	76,34	67
Aserrín	Amonio (NH4+)	1,7	68

Tabla 3. Capacidad de adsorción de varios tipos de adsorbentes

Cáscara de almendra (Prunus dulcis)	Rodamina 6G	32,6	69
Piel de naranja	Ni (II)	62,3	70
Carbón activado de Euphorbia rigida	Plomo (Pb (II))	279,72	71
Cáscaras de habas	Azul de metileno	192.7	72
Partículas de alginato/sericinas reticuladas	Iterbio (Yb)	111,09	73

La bioadsorción se está convirtiendo en una alternativa potencial para el tratamiento de aguas residuales, especialmente para la remoción de metales pesados, aunque queda mucho por aprender antes de considerar su aplicación a escala industrial, especialmente debido a la baja estabilidad y baja resistencia mecánica de la biomasa. La bioadsorción tiene muchas ventajas en comparación con otros tipos de tratamiento, por ejemplo, alta eficiencia de adsorción en bajas concentraciones de metales, eficiencia en diversas condiciones de pH y temperatura, fácil recuperación del material adsorbido, adsorción y producción de biomasa simples y económicas. La bioadsorción ofrece la ventaja adicional de trabajar con biomasa no viva, lo que reduce la contaminación, efectos tóxicos y actividades metabólicas.⁷⁴

1.7.4 Isotermas de adsorción

1.7.4.1 Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir se basa en el supuesto de que la adsorción ocurre en una superficie con sitios homogéneos, donde cada molécula del adsorbato ocupa un sitio de adsorción, y la adsorción máxima ocurre con la formación de la monocapa completa, en la que las moléculas adsorbentes se mueven sobre la superficie del adsorbente⁷⁵, la ecuación de Langmuir se puede escribir como se observa en la ecuación 2⁵:

$$qe = \frac{q_m K_a C_e}{I + K_a C_e} \tag{2}$$

donde C_e es la concentración de equilibrio (mg/L); q_e la cantidad de ion metálico adsorbido (mg/g); q_m es q_e para una monocapa completa (mg/g); K_a es la constante de equilibrio de biosorción (L/mg).⁷⁶

1.7.4.2 Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich se describe mediante una ecuación empírica utilizada para sistemas con un alto grado de heterogeneidad. En este modelo, se supone que la adsorción ocurre en diferentes sitios y la formación de multicapas ocurre con diferentes energías de adsorción. Esto conduce a una disminución exponencial de la energía a medida que se origina la cobertura de la superficie.⁷⁷

La isoterma empírica de Freundlich, basada en la sorción en una superficie heterogénea, puede derivarse suponiendo una disminución logarítmica de la entalpía de sorción con el aumento de la fracción de sitios ocupados y está dada por la ecuación 3⁷⁸:

$$qe = K_F C_e^{-1/n} \tag{3}$$

En esta ecuación, C_e es la concentración del adsorbato en solución (mg/L) en equilibrio, qe es la cantidad adsorbida (mg/g) en la interfase sólido/líquido, K_f y 1/n son parámetros empíricos, K_f es la constante de adsorción relacionada con la energía de enlace y 1/nestá asociada a la heterogeneidad de la superficie, indican la capacidad de sorción y la intensidad de sorción, respectivamente.⁷⁹

1.7.4.3 Isoterma de SIPS

La isoterma de Sips es una mezcla de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich que prometen una mejor descripción de superficies heterogéneas. Cuando se presentan bajas concentraciones de sorbato, se presenta como isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de sorbato, se muestra una capacidad de adsorción con características de una sola capa de la isoterma de Langmuir. El modelo se puede escribir de acuerdo a la ecuación 4^{80} :

$$qe = \frac{q_{max}bC_e^{1/n}}{1+bC_e^{1/n}} \tag{4}$$

donde **q***max* es la capacidad de adsorción de la monocapa (mg/g) y **b** es la constante de Sips relacionada con la energía de adsorción, **Ce** es la concentración en equilibrio de la fase líquida (mg/L) y **n** es la intensidad de adsorción.⁸¹

Como regla general, los parámetros de la ecuación se ven afectados principalmente por las condiciones de operación, como cambios en el pH, la temperatura y la concentración.⁸²

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA

2.1 Ubicación de la Investigación

La presente investigación fue desarrollada en la Universidad Técnica de Machala en el Laboratorio de Investigaciones ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud.

2.2 Materiales, Reactivos y Equipos

2.2.1 Materiales

- Balones volumétricos (10 ml; 25 ml; 100 ml; 1000 ml).
- Bureta volumétrica (25 ml).
- Erlenmeyer (250 ml).
- Probetas (50 ml).
- Vasos de precipitación (25 ml; 50 ml; 100 ml; 250 ml).
- Tubos centrífugos (15 ml de capacidad).
- Tubos centrífugos (45 ml de capacidad).
- Papel filtro Whatman 595 diámetro 110 mm.
- Pipetas graduadas.
- Pipetas aforadas.
- Micropipeta.
- Soporte universal.
- Frascos goteros.
- Espátula.
- Embudos.
- Vidrio de reloj.
- Gradillas.
- Tubos de ensayo.
- Pera volumétrica

2.2.2 Equipos

- Espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente (ICP-OES).
 Modelo: Optima 8000. Marca: Perkin Elmer
- Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
- Agitador magnético

- Agitador Orbital (CIMAREC)
- Balanza (SHIMADZU AUX 200)
- Desecador
- Extractor de gases
- pHmetro (METTLER TOLEDO)

2.2.3 Reactivos

- Cyanex 923 (Pureza: 93%, densidad: 880 kg/m³, peso molecular: 348 g/mol, Cytec Industries Inc., Canadá)
- Etanol. (C₂H₅OH, pureza: 75%, Incodisa, Cuenca, Ecuador)
- MTMS (Pureza: 99.99% Sigma Aldrich, USA)
- Ácido Nítrico (HNO₃)
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Óxido de Itrio (Y₂O₃, Pureza: 99%, Alfa Aesar, USA).

2.3 Materiales adsorbentes

2.3.1 Obtención de las nanofibras de celulosa (NFC)

Las NFC fueron obtenidas a partir de nata de coco comercial. La nata de coco cruda fue lavada repetidamente con agua destilada para purificarla, luego fue mezclada con la ayuda de un mezclador convencional a 2000 rpm durante 5 minutos, después fue tratado con una solución de NaOH 1N a 90°C durante 1 hora, posteriormente se lavó con agua destilada varias veces para neutralizarla. Se tomó una porción de nata de coco purificada, se liofilizó con la ayuda de un liofilizador de sobremesa a una temperatura de -50°C durante 48 horas. Una vez secas las muestras fueron llevadas a un molino de rotor con una velocidad variable, luego se fraccionaron en un tamiz vibratorio. El resultado final fue una nata de coco microfina con una fracción de tamaño de partícula de \leq 50 µm⁸³. La suspensión se sometió a varios ciclos de centrifugación y lavado con agua purificada desionizada a 10000 rpm y 25°C durante 20 minutos hasta que quedó neutralizado. Una gran parte de la nata se liofilizó, micronizó y etiquetó.⁸³ Las NFC obtenidas pueden ser observadas en el ANEXO 1.

2.3.2 Preparación de los materiales adsorbentes

Se desarrollaron tres materiales utilizando el mismo sustrato consistente en NFC. El primer material consistió en NFC sin ningún tratamiento, el segundo material consistió

en la impregnación de las nanofibras de celulosa con Cyanex 923, teniendo NFC+Cy923, y el tercer material consistió en NFC+MTMS+Cy923. La lista de materiales con los que se llevó a cabo los experimentos aplicados para la recuperación de itrio (Y) se la puede encontrar en la Tabla 4.

MATERIALNOMENCLATURAMATERIAL 1NFC SOLAMATERIAL 2NFC+ Cy923MATERIAL 3NFC+ MTMS + Cy923

Tabla 4. Tipos de tratamientos

Fuente: Elaboración propia.

Para la fijación del Cy923 y el MTMS se utilizó la técnica de impregnación.

2.3.2.1 Impregnación de Cy923

Se preparó 50 ml de solución al 10 % de Cy923-Etanol, tomando 5 mL de Cy923 y colocándolo en un balón de 50 mL, luego se aforó con etanol. Luego se prepararon 3 muestras, pesando aproximadamente 0,12 g de NFC y se colocaron en 3 vasos de precipitación. Luego se añadió 10 mL de solución 10% Cy923-Etanol a las 3 muestras. Las muestras se colocaron en la estufa a 60°C durante 24 horas, posteriormente fueron pesadas.

2.3.2.2 Impregnación de MTMS + Cy923

Para este procedimiento se utilizó un reactor autoclave de síntesis hidrotérmica y una malla pequeña (ANEXO 7). Primero se colocó el crisol dentro del reactor, se agregó 1 mL de MTMS en el mismo y se cubrió con una malla. Se pesó 0,12 g de NFC, una vez sellado el reactor fue llevado a la estufa a una temperatura de 70°C durante 4 horas. Pasado ese tiempo se realiza el proceso de impregnación de Cy923 antes mencionado.

2.3.3 Caracterización del material

Se utilizó microscopía electrónica de barrido para analizar y conocer morfología y características de la superficie de las muestras de NFC obtenidas a partir de la nata de coco. Los análisis SEM se realizaron en un microscopio electrónico JEOL JSM-IF700.

2.3.4 Preparación de la solución de Óxido de itrio (Y₂O₃)

Se pesó 1.26 g de óxido de itrio (Y_2O_3) para preparar 500 mL de solución de patrón (ANEXO 5). En un vaso de precipitación se colocó 200 mL de agua destilada y se llevó a una temperatura de 100°C, poco a poco se le fue añadiendo el Y_2O_3 con agitación constante, a su vez se fue añadiendo en partes las alícuota de HNO₃, las cual fueron 3 ml. Una vez disuelto se dejó enfriar la solución y se llevó a un balón volumétrico de 500 mL y se aforó, obteniendo así una solución patrón con una concentración de 2000 mg/L. Para conocer la cantidad que se necesita pesar del se utilizó la fórmula de la ecuación 5:

$$Conc * \frac{Pm}{Z} * \frac{Vp}{Vt}$$
(5)

Donde:

Conc: Concentración que se va a preparar (g/L)

Pm: peso molecular del compuesto

Z: peso atómico del elemento (gramos de Y)

Vp: volumen a preparar (Lt)

Vt: volumen total (1 Lt)

2.3.4.1 Dilución de la solución de Óxido de itrio (Y2O3)

Se tomó 12,5 mL de la solución de óxido de itrio a 2000 mg/L que se preparó en el apartado 2.3.4, se colocó en un balón volumétrico de 250 mL y se aforó con agua destilada, obteniendo una solución diluida de óxido de itrio de concentración de 100 mg/L. Para conocer el volumen necesario requerido de solución patrón se aplicó la ecuación 6:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$
 (6)

Donde:

C1: Concentración inicial

V₁: Volumen inicial (Lt)

C2: Concentración deseada

V₂: Volumen a preparar (Lt)

2.3.5 Estudios de Adsorción

Una vez obtenidos los materiales adsorbentes (NFC, NFC+Cy923 y NFC+MTMS+Cy923) fueron almacenados en recipientes cerrados para evitar que adquieran humedad. En la Figura 6 se observa un esquema de los estudios de adsorción que se realizaron en el presente trabajo de investigación.

Figura 6. Esquema de los estudios de adsorción



Fuente: Elaboración propia.

2.3.5.1 Dependencia del pH

Se colocó 50 mL de solución de itrio de 100 ppm en 3 vasos de precipitación, se llevó las 3 soluciones a valores diferentes de pH 1, 3 y 5 respectivamente. Se pesó aproximadamente 0.025 g de cada material adsorbente (ver tabla 2), al cual se agregaron 25 ml de la solución de itrio. Los ensayos fueron realizados por duplicado, se dejó en agitación por 24 horas, posteriormente se filtraron las muestras tomándose alícuotas de 10 mL, las cuales fueron analizadas y llevadas a leer en el ICP para determinar la concentración final de itrio.

2.3.5.2 Isotermas de adsorción

Para ajustar los datos experimentales se emplearon modelos de las isotermas de Freundlich y SIPS. Para estos experimentos se ajustaron a un pH de 1 y por duplicado, Se prepararon soluciones de itrio a diferentes valores de concentraciones de 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750, y 1000 mg/L de solución de itrio. Se agregó 1 g/L de material adsorbente para cada solución, posteriormente se dejó en agitación por 24 horas. Pasado ese tiempo las muestras fueron filtradas y llevadas a lectura en el equipo ICP.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS

3.1 Eficiencia de impregnación

Una vez determinado el peso total de la NFC (0,12 g) que englobaría a todas las muestras para cada técnica. Se procedió a llevarlas a un proceso de impregnación diferente. Tanto para el Cy923y el MTMS + Cy923. Para la impregnación de Cy923 la nanofibra fue previamente pesada para después añadir una alícuota de 10 ml en proporción de 9 ml de Cy923 + 1ml de Etanol. Esta fue llevada a una temperatura de 70 °C por 24 horas. Una vez finalizado el tiempo fue previamente pesada la nanofibra y de esa manera mediante diferencia de peso final se determinó la cantidad de Cy923 impregnado.

En cambio, para la impregnación de Cy923 + MTMS, la nanofibra fue previamente impregnada con MTMS con una alícuota de 5 ml con la ayuda de un reactor autoclave de síntesis hidrotérmica. Esta fue llevada a una temperatura de 70 °C por 4 horas. Una vez finalizado el tiempo, fue previamente pesada la nanofibra y de esa manera mediante diferencia de peso se pudo determinar la cantidad de MTMS + Cy923 impregnado. La tabla 5, muestra la cantidad de Cy923 impregnado por las NFC.

Tratamiento	Repetición	Masa	Masa	Masa	°⁄0	% de
		inicial	final	impregnada Cv923 (g)	Cy923	MTMS
		(g)	(g)	Cj)=0 (g)	impregnado	impregnado
Cy923	R1	0,1145	0,8593	$0,7448 \pm$	86,67 ±	_
	R2	0,1613	0,8614	0,7001 ±	81,27 ±	NO APLICA
	R3	0,1192	0,8665	0,7473 ±	86,24 ±	
MTMS + Cy923	R1	0,0472	0,4511	$0{,}4039 \pm$	89,5 ±	_
	R2	0,0461	0,4531	$0{,}407 \pm$	89,8±	13,68
	R3	0,0464	0,4508	0,4044 ±	89,7 ±	

Tabla 5. Porcentaje de impregnación del Cy923

Fuente: Elaboración propia.

3.2 Caracterización del material adsorbente

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido

En la determinación morfológica de las NFC se proyectan las siguientes ilustraciones por microscopía electrónica de barrido. En la imagen se puede observar la morfología de la NFC, se encuentran aún conjugadas entre sí en formas de espiral. Estas microfibras son perjudiciales ya que lo que se busca es que la NFC cuente con casi nada de estos. Con esto se establece que las NFC pueden tener mejor condición para todo el proceso de adsorción. En la Figura 7 se puede observar nanofibras de celulosa prolongadas, con un sin número de hilos dispersos pequeños y brillantes. Así mismo se puede observar que existen hilos sólidos y compactos los cuales llevándola a un proceso de obtención más avanzada se podría tener hilos más inconsistentes.

Figura 7. Microscopía Electrónica de Barrido de las NFC



Fuente: Elaboración propia

3.3 Estudios de adsorción

3.3.1 Estudio de pH

En la tabla 6, se muestran los resultados del estudio de pH para el material "NFC sola". Los resultados indicaron una mayor capacidad de adsorción de Itrio en la muestra de codificación 4, con la solución ajustada a pH = 1, con un valor de 13,82 mg Y/g y un porcentaje de adsorción de 14,09.

CÓDIGO	рН	% ADSORCIÓN	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)
4	1	14,09	13,82
5	3	9,54	9,30
6	5	11,63	11,40

Tabla 6. Resultados de estudio de pH de la NFC sola

Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, en la tabla 7 se observan los resultados correspondientes al estudio de pH del NFC + Cy923. Se obtuvo una mayor capacidad y porcentaje de adsorción 27,98 mg Y/g 1 y 28,54 %, respectivamente de itrio, con un valor de pH = 1 en la muestra 1.

CÓDIGO	рН	% ADSORCIÓN	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)
1	1	28,54	27,98
2	3	15,61	15,27
3	5	21,15	20,70

Tabla 7. Resultados de estudio de pH NFC+Cy923

Fuente: Elaboración propia.

En cambio, para el material NFC+Cy923+MTMS los resultados variaron, observando la mayor capacidad y porcentaje de adsorción para la solución ajustada con pH de 5, siendo éstos 18,40 mg Y/g 9 y 19,08 % respectivamente, estos valores se reflejan en la tabla 8:

CÓDIGO	рН	% ADSORCIÓN	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)
7	1	17,89	17,44
8	3	16,38	15,97
9	5	19,08	18,40

Tabla 8. Resultados de estudio de pH NFC+Cy923+MTMS

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 8 se observa el comportamiento de la capacidad de adsorción de Itrio por parte de cada material en relación al pH, se muestra la diferencia entre las cantidades adsorbidas de Itrio en las 3 condiciones de pH y los 3 tipos de materiales.



Figura 8. Efecto del pH en la adsorción de Itrio

Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Dosificación 0,1 g/L, Volumen 25 mL, agitación mecánica 150 rpm, tiempo 24 horas, Temperatura 25°C

3.3.2 Estudio de equilibrio

Los datos experimentales fueron ajustados a tres modelos matemáticos de isotermas que fueron los siguientes:

- · LANGMUIR
- · SIPS
- · FREUNDLICH

Los siguientes resultados muestran únicamente los ajustes de los modelos de Freundlich y SIPS. El ajuste al modelo de Langmuir no presentó un coeficiente de correlación lineal adecuado, siendo éste <0.5.

3.3.2.1 Isoterma Freundlich

Este tipo de isoterma es aplicado para la descripción de la adsorción superficial heterogénea y la adsorción multicapa. Este tipo de modelo proporciona cifras o valores de las constantes kf y n, que revelan la capacidad o cantidad de adsorción y la fuerza de adsorción, respectivamente⁸⁴. La Figura 9 muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo matemático no lineal de Freundlich, correspondientes a la adsorción de Y con NFC sola.

Figura 9. Aplicación del modelo de Freundlich para isoterma de adsorción Itrio con NFC sola.



Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Toma 1 g/L, volumen 25 ml, **T**= 25°C, **tiempo** 24h, **agitació**n 150 rpm, pH 1

El análisis de las isotermas de adsorción, hace referencia a cómo las moléculas de adsorbato se dosifican entre la fase líquida y la fase sólida cuando el procedimiento adquiere el equilibrio.

Como se observa en la Tabla 9, el comportamiento de la interacción entre los iones de itrio y el material bioadsorbente (NFC sola), estos dieron como resultados para la isoterma de Freundlich un coeficiente de correlación de 0.9963 y la capacidad máxima de adsorción (qmax) fue de 0.8421mg de Y^{+3} /g de material bioadsorbente NFC solo. Por otra parte, los resultados para la NFC impregnada con Cy923 se observan en la Figura 10.

Figura 10. Aplicación del modelo de Freundlich para isoterma de adsorción Itrio con NFC+Cy923



Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Toma 1 g/L, volumen 25 ml, T= 25°C, tiempo 24h, agitación 150 rpm,

pH 1

En el análisis de este modelo es de Freundlich donde moléculas de adsorbato se dosifican entre la fase líquida y la fase sólida cuando el procedimiento adquiere la respectiva moderación.

Como se observa en la tabla 9, el comportamiento de la interacción entre los iones de Itrio y el material bioadsorbente con el extractante de Cy923 dieron como resultados para la isoterma de Freundlich un coeficiente de correlación de 0.9843, mientras que la capacidad máxima de adsorción (Qmax) fue de 0.8836 mg de Itrio+3 /g de material bioadsorbente NFC + Cy923. Los resultados para la NFC impregnada con Cy923 + MTMS se muestran en la Figura 11.

Figura 11. Aplicación del modelo de Freundlich para isoterma de adsorción Itrio con NFC+Cy923+MTMS



Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Toma 1 g/L, volumen 25 ml, **T**= 25°C, **tiempo** 24h, **agitació**n 150 rpm, pH 1

En el análisis para este modelamiento fue similar en el que la isoterma de adsorción, hace referencia a cómo las moléculas de adsorbato se dosifican entre la fase líquida y la fase sólida cuando el procedimiento adquiere el equilibrio.

Como se observamos en la Figura 11 el comportamiento de la interacción entre los iones de Itrio y el material bioadsorbente, estos dieron como resultados para la isoterma de Freundlich un coeficiente de correlación de 0.9916, y una capacidad máxima de adsorción (qmax) de 0.9702 mg de Itrio+3 /g de material bioadsorbente NFC + Cy923+ MTMS.

Material	kf (mg/g)	n	R ²
NFC SOLO	0.8421	1.065	0.9963
NFC+CY923	0.8836	1.083	0.9843
NFC+CY923+MTMS	0.9702	0.4392	0.9916
4 171 1 1 1 1			

Tabla 9. Resultados del isoterma de Freundlich para Itrio.

Fuente: Elaboración propia

3.3.2.2 Isoterma SIPS

Es un modelo empírico como el modelo de Freundlich, y en su forma matemática es similar al modelo de Langmuir, sin embargo, el modelo de Sips termina cuando la concentración del soluto en la fase acuosa es lo suficientemente alta. El modelo Sips también se conoce como modelo Langmuir-Freundlich, sin embargo, este último modelo es una transformación del modelo Sips.⁸⁵

Las ecuaciones de Langmuir y Freundlich se ajustan en línea recta y sabemos que son modelos ampliamente utilizados para describir los datos de adsorción. Sin embargo, no proporciona una imagen completa del proceso de adsorción. Actualmente, el uso de cálculos estadísticos y computacionales permite ajustar los datos de adsorción a modelos con más de dos parámetros, ventaja que presenta el modelo Sips, como otros estudios reportados que describen mejor los datos de adsorción en distintos rangos de concentración⁸⁵. Los resultados para la NFC sola se muestran en la Figura 12.





Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Toma 1 g/L, volumen 25 ml, **T**= 25°C, **tiempo** 24h, **agitació**n 150 rpm, pH 1

Como se observa en la tabla 10, el comportamiento de la interacción entre los iones del Itrio y el material bioadsorbente, estos dieron como resultados para la isoterma de SIPS un coeficiente de correlación de 0.9842 para NFC sola, mientras que la capacidad máxima de adsorción (qmax) fue de 688.7 mg de Itrio+3 /g de material bioadsorbente NFC solo.

Los resultados para la nanofibra impregnado el Cy923 los podemos ver en la Figura 13.



Figura 13. Aplicación del modelo de SIPS para isoterma de adsorción Itrio con NFC+Cy923

Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Toma 1 g/L, volumen 25 ml, **T**= 25°C, **tiempo** 24h, **agitació**n 150 rpm, pH 1

En el análisis de este modelo es de Sips donde moléculas de adsorbato se dosifican entre la fase líquida y la fase sólida cuando el procedimiento adquiere la respectiva moderación.

Como se observa en la tabla 10, el comportamiento de la interacción entre los iones del Itrio y el material bioadsorbente con el extractante de Cy923, estos dieron como resultados un coeficiente de correlación de 0.9683 y la capacidad máxima de adsorción (qmax) fue de 957.6 mg de Itrio+3 /g de material bioadsorbente NFC +Cy923.

Los resultados para la NFC impregnada el Cy923 + MTMS se observan en la Figura 14.



Figura 14. Aplicación del modelo de SIPS para isoterma de adsorción Itrio con NFC+Cy923+MTMS

Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Toma 1 g/L, volumen 25 ml, **T**= 25°C, **tiempo** 24h, **agitació**n 150 rpm, pH 1

Como se observamos en la gráfica el comportamiento de la interacción entre los iones de Itrio y el material bioadsorbente, estos dieron como resultados para la isoterma de SIPS un coeficiente de correlación de 0.9902, y una capacidad máxima de adsorción (qmax) fue de 1072 mg de Itrio+3 /g de material bioadsorbente NFC + Cy923+ MTMS.

Material	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	n	R ²
NFC SOLO	688.7	0.001639	0,7	0.9842
NFC+Cy923	957.6	0.0009904	0,79	0.9683
NFC+Cy923+	1072	0.0008572	0,78	0.9902
MTMS				

Tabla 10. Resultados del isoterma de SIPS para Itrio.

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES

- Se logró obtener NFC a partir de la nata de coco, las mismas que fueron sintetizadas químicamente y caracterizadas mediante microscopía SEM, observándose la formación de nanofibras de ~50 nm de diámetro.
- Las NFC obtenidas fueron impregnadas con MTMS y Cyanex 923 satisfactoriamente, logrando impregnar 86% de Cy923 para las NFC puras, y 89,7% para las NFC previamente impregnadas con MTMS.
- Se estableció que el estudio del pH en este caso de 1, es primordial para poder determinar el entorno en el que mejor se desarrollará los experimentos posteriores a la adsorción.
- La mejor capacidad de adsorción de Itrio en fases acuosas fue con NFC+Cy923+MTMS valor de 1072 mg Y/g.
- Se estableció que dependiendo del pretratamiento en este caso para una obtención tradicional y una obtención más avanzada se puede obtener nanofibras de celulosa que podrían mejorar la capacidad de adsorción y su vez ser aplicadas en distintas ramas de estudio.

CAPÍTULO V

5. RECOMENDACIONES

- Es recomendable que se efectúen estudios de desorción para estar al tanto de la cuál es la regenerabilidad el tiempo de vida útil del tratamiento en la NFC modificada y sola.
- Seguir utilizando MTMS para la optimización de experimentos las cuales permiten una mejor impregnación del Cy923.
- Es conveniente realizar una obtención más avanzada para las NFC con el objetivo de reducir aún más el tamaño de partícula para obtener fibras con una estructura más homogénea las cuales podrían mejorar la capacidad de adsorción.

BIBLIOGRAFÍA

- Kegl, T.; Košak, A.; Lobnik, A.; Novak, Z.; Kralj, A. K.; Ban, I. Adsorption of Rare Earth Metals from Wastewater by Nanomaterials: A Review. *J. Hazard. Mater.* 2020, 386, 121632. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121632.
- XIONG, C.; LIU, X.; YAO, C. Effect of pH on Sorption for RE(III) and Sorption Behaviors of Sm(III) by D152 Resin. *J. Rare Earths* 2008, *26* (6), 851–856. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60020-X.
- Phanthong, P.; Reubroycharoen, P.; Hao, X.; Xu, G.; Abudula, A.; Guan, G.
 Nanocellulose: Extraction and Application. *Carbon Resour. Convers.* 2018, 1 (1), 32–43. https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004.
- Yao, C. Adsorption and Desorption Properties of D151 Resin for Ce(III). J. Rare Earths 2010, 28 (SUPPL. 1), 183–188. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60324-9.
- (5) Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y. H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Heavy Metals Using Biosorbent: A Summary of Recent Studies. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162* (2–3), 616–645. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042.
- (6) Chen, Q. Study on the Adsorption of lanthanum(III) from Aqueous Solution by Bamboo Charcoal. J. Rare Earths 2010, 28 (SUPPL. 1), 125–131. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60272-4.
- Padhan, E.; Sarangi, K. Solvent Extraction of Dysprosium with Cyanex 923. *Miner. Process. Extr. Metall. Trans. Inst. Min. Metall.* 2019, *128* (3), 168–174.
 https://doi.org/10.1080/03719553.2017.1381815.

- (8) DOW Chemical Iberica S.L. Ficha de datos de seguridad https://docs.rsonline.com/bd26/0900766b807502e8.pdf.
- Broda, M.; Curling, S. F.; Spear, M. J.; Hill, C. A. S. Effect of Methyltrimethoxysilane Impregnation on the Cell Wall Porosity and Water Vapour Sorption of Archaeological Waterlogged Oak. *Wood Sci. Technol.* 2019, 53 (3), 703–726. https://doi.org/10.1007/s00226-019-01095-y.
- (10) Kegl, T.; Košak, A.; Lobnik, A.; Novak, Z.; Kralj, A. K.; Ban, I. Adsorption of Rare Earth Metals from Wastewater by Nanomaterials: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *386*, 121632. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121632.
- (11) Enrique, C.; Calderón, Á. Estado Geopolítica de Las Tierras Raras : Un Recurso Natural Estratégico Para La Seguridad Multidimensional Del Estado Geopolitics of Rare Earths : A Strategic Natural Resource for the. **2020**, *6586*.
- (12) Nascimento, M.; Sergio, P.; Soares, M. Metallurgy and Materials. 2015, 68 (4), 427–434.
- Mancheri, N. A.; Sprecher, B.; Bailey, G.; Ge, J.; Tukker, A. Effect of Chinese Policies on Rare Earth Supply Chain Resilience. *Resour. Conserv. Recycl.* 2019, 142 (July 2018), 101–112. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.017.
- (14) Binnemans, K.; Jones, P. T.; Müller, T.; Yurramendi, L. Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets? *J. Sustain. Metall.* 2018, *4* (1), 126–146. https://doi.org/10.1007/s40831-018-0162-8.
- (15) da Silva, Y. J. A. B.; do Nascimento, C. W. A.; da Silva, Y. J. A. B.; Biondi, C. M.;
 Silva, C. M. C. A. C. Rare Earth Element Concentrations in Brazilian Benchmark
 Soils. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 2016, *40*, 1–13.
 https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20150413.

- Wang, Y.; Su, J.; Guo, X.; Cui, J.; Bai, Y.; Li, F.; Sun, X. Precipitation
 Transformation of Rare Earth Sulfate into Chloride with P-Dodecylphenoxy
 Carboxylic Acids. *J. Rare Earths* 2019, *37* (12), 1326–1333.
 https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.03.019.
- (17) Innocenzi, V.; De Michelis, I.; Kopacek, B.; Vegliò, F. Yttrium Recovery from Primary and Secondary Sources: A Review of Main Hydrometallurgical Processes. *Waste Manag.* 2014, *34* (7), 1237–1250. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.010.
- (18) Alarcón, G. Obtención de Películas Delgadas de Óxido de Itrio Mediante La Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico Y Su Caracterización Estructural, Óptica Y Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional, 2008.
- (19) Flores, O. Todo sobre Tierras Raras. ¿Qué son? ¿Para qué se utilizan? https://mineriaenlinea.com/2018/08/todo-sobre-las-tierras-raras/.
- Mahmoud, M. E.; Mohamed, A. K. Removal of Yttrium (III) from Aqueous Solution Using Surface Metal Sequestration Methodology by 3-azo-phenolate Salicylic Acid. J. Mol. Liq. 2019, 274 (Iii), 25–32. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.065.
- Bilal, M.; Wang, Z.; Cui, J.; Ferreira, L. F. R.; Bharagava, R. N.; Iqbal, H. M. N.
 Environmental Impact of Lignocellulosic Wastes and Their Effective Exploitation as Smart Carriers - A Drive towards Greener and Eco-Friendlier Biocatalytic Systems.
 Sci. Total Environ. 2020, *722*, 137903.
 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137903.
- (22) Anwar, Z.; Gulfraz, M.; Irshad, M. Agro-Industrial Lignocellulosic Biomass a Key to Unlock the Future Bio-Energy: A Brief Review. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2014, 7 (2), 163–173. https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003.

- (23) Asgher, M.; Wahab, A.; Bilal, M.; Nasir Iqbal, H. M. Lignocellulose Degradation and Production of Lignin Modifying Enzymes by Schizophyllum Commune IBL-06 in Solid-State Fermentation. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2016**, *6*, 195–201. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2016.04.003.
- (24) Iqbal, H. M. N.; Kyazze, G.; Keshavarz, T. Advances in the Valorization of Lignocellulosic Materials by Biotechnology: An Overview. *BioResources* 2013, 8
 (2), 3157–3176. https://doi.org/10.15376/biores.8.2.3157-3176.
- (25) Kumar, M.; Thammannagowda, S.; Bulone, V.; Chiang, V.; Han, K. H.; Joshi, C.
 P.; Mansfield, S. D.; Mellerowicz, E.; Sundberg, B.; Teeri, T.; Ellis, B. E. An
 Update on the Nomenclature for the Cellulose Synthase Genes in Populus. *Trends Plant Sci.* 2009, 14 (5), 248–254. https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.02.004.
- (26) Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A. Lignin as Renewable Raw Material. *ChemSusChem* 2010, 3 (11), 1227–1235. https://doi.org/10.1002/cssc.201000157.
- Becker, J.; Wittmann, C. A Field of Dreams: Lignin Valorization into Chemicals, Materials, Fuels, and Health-Care Products. *Biotechnol. Adv.* 2019, 37 (6), 107360. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.02.016.
- (28) Pérez, J.; Muñoz-Dorado, J.; De La Rubia, T.; Martínez, J. Biodegradation and Biological Treatments of Cellulose, Hemicellulose and Lignin: An Overview. *Int. Microbiol.* **2002**, *5* (2), 53–63. https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3.
- (29) Khadir, A.; Motamedi, M.; Pakzad, E.; Sillanpää, M.; Mahajan, S. The Prospective Utilization of Luffa Fibres as a Lignocellulosic Bio-Material for Environmental Remediation of Aqueous Media: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (1), 104691. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104691.

- Haafiz, M. K. M.; Hassan, A.; Zakaria, Z.; Inuwa, I. M. Isolation and Characterization of Cellulose Nanowhiskers from Oil Palm Biomass Microcrystalline Cellulose. *Carbohydr. Polym.* 2014, *103* (1), 119–125. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.055.
- (31) Chawla, P. R.; Bajaj, I. B.; Survase, S. A.; Singhal, R. S. Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications. *Food Technol. Biotechnol.* 2009, 47
 (2), 107–124.
- Petersen, N.; Gatenholm, P. Bacterial Cellulose-Based Materials and Medical Devices: Current State and Perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011, *91* (5), 1277–1286. https://doi.org/10.1007/s00253-011-3432-y.
- (33) Fontana, J. D.; Koop, H. S.; Tiboni, M.; Grzybowski, A.; Pereira, A.; Kruger, C. D.;
 da Silva, M. G. R.; Wielewski, L. P. *New Insights on Bacterial Cellulose*; Elsevier
 Inc., 2017. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811372-1.00007-5.
- Löbmann, K.; Svagan, A. J. Cellulose Nanofibers as Excipient for the Delivery of Poorly Soluble Drugs. Int. J. Pharm. 2017, 533 (1), 285–297.
 https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.09.064.
- (35) Rani, A.; Monga, S.; Bansal, M.; Sharma, A. Bionanocomposites Reinforced with Cellulose Nanofibers Derived from Sugarcane Bagasse. *Polym. Compos.* 2018, 39, E55–E64. https://doi.org/10.1002/pc.24112.
- (36) Walker, R. Principles and Prevention of Corrosion. *Mater. Des.* 1993, 14 (3), 207.
 https://doi.org/10.1016/0261-3069(93)90066-5.
- (37) Graedel, T. E.; Allwood, J.; Birat, J. P.; Buchert, M.; Hagelüken, C.; Reck, B. K.;Sibley, S. F.; Sonnemann, G. What Do We Know about Metal Recycling Rates? J.

Ind. Ecol. **2011**, *15* (3), 355–366. https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00342.x.

- Wilson, A. M.; Bailey, P. J.; Tasker, P. A.; Turkington, J. R.; Grant, R. A.; Love, J.
 B. Solvent Extraction: The Coordination Chemistry behind Extractive Metallurgy. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43 (1), 123–134. https://doi.org/10.1039/c3cs60275c.
- (39) Habashi, F. A Short History of Hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 2005, 79 (1–2), 15–22. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.01.008.
- (40) Tuset, S. Métodos Para La Extracción de Minerales Con Tierras Raras. Congorchem Envitech. 2020.
- Mennickent, S.; Diego, M. D. E.; Liser, B.; Trujillo, L. Simplified Liquid-Liquid Extraction Method Coupled with LC/DAD by Quantitative Determination of Risperidone in Human Serum. *J. Chil. Chem. Soc.* 2019, *64* (1), 4265–4267. https://doi.org/10.4067/s0717-97072019000104265.
- Mohammedi, H.; Miloudi, H.; Tayeb, A.; Bertagnolli, C.; Boos, A. Study on the Extraction of Lanthanides by a Mesoporous MCM-41 Silica Impregnated with Cyanex 272. Sep. Purif. Technol. 2019, 209 (February 2018), 359–367. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.035.
- (43) Dziwiński, E.; Szymanowski, J. Composition of CYANEX® 923, CYANEX® 925,
 CYANEX® 921 and TOPO. Solvent Extr. Ion Exch. 1998, 16 (6), 1515–1525.
 https://doi.org/10.1080/07366299808934592.
- (44) Pérez-Silva, I.; Ibarra, I. S.; Castañeda-Ovando, A.; Galán-Vidal, C. A.; Páez-Hernández, M. E. Development of Cellulose Acetate Microcapsules with Cyanex
 923 for Phenol Removal from Aqueous Media. *J. Chem.* 2018, 2018. https://doi.org/10.1155/2018/9506489.

- Lee, G. S.; Uchikoshi, M.; Mimura, K.; Isshiki, M. Distribution Coefficients of La, Ce, Pr, Nd, and Sm on Cyanex 923-, D2EHPA-, and PC88A-Impregnated Resins. *Sep. Purif. Technol.* 2009, 67 (1), 79–85. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.033.
- (46) Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Salah, A. Ben; Belgacem, M. N.; Gandini, A.
 Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. *Langmuir* 2002, *18* (8), 3203–3208. https://doi.org/10.1021/la011657g.
- Kono, H.; Uno, T.; Tsujisaki, H.; Anai, H.; Kishimoto, R.; Matsushima, T.; Tajima,
 K. Nanofibrillated Bacterial Cellulose Surface Modified with Methyltrimethoxysilane
 for Fiber-Reinforced Composites. ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3 (8), 8232–8241.
 https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01670.
- (48) Broda, M.; Mazela, B.; Radka, K. Methyltrimethoxysilane as a Stabilising Agent for Archaeological Waterlogged Wood Differing in the Degree of Degradation. *J. Cult. Herit.* **2019**, *35*, 129–139. https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.06.004.
- (49) Abdullah, A.; Mohammed, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Int. Conf. Hydraul. Pneum.* **2019**, No. January, 1–9.
- (50) Pino, J. Estudio Nanométrico de Biocompatibilidad Y Adhesividad Celular a Biomateriales Utilizados En Cirugía Ortopédica, Universidad de Santiago de Compostela, 2008.
- (51) Shi, C.; Luu, D. K.; Yang, Q.; Liu, J.; Chen, J.; Ru, C.; Xie, S.; Luo, J.; Ge, J.; Sun,
 Y. Recent Advances in Nanorobotic Manipulation inside Scanning Electron
 Microscopes. *Microsystems Nanoeng.* 2016, *2* (April).
 https://doi.org/10.1038/micronano.2016.24.

- (52) Dong, L.; Nelson, B. J. Tutorial Robotics in the Small Part II: Nanorobotics. *IEEE Robot. Autom. Mag.* 2007, *14* (3), 111–121.
 https://doi.org/10.1109/MRA.2007.905335.
- (53) Castroviejo Fernández, M. P. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientificotecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb.
- (54) Crawford, C. B.; Quinn, B. 6 The Interactions of Microplastics and Chemical Pollutants. In *Microplastic Pollutants*; Crawford, C. B., Quinn, B., Eds.; Elsevier, 2017; pp 131–157. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00006-2.
- (55) Carpenter, A. W.; De Lannoy, C. F.; Wiesner, M. R. Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies. *Environ. Sci. Technol.* 2015, *49* (9), 5277–5287. https://doi.org/10.1021/es506351r.
- (56) Artioli, Y. Adsorption. In *Encyclopedia of Ecology*; Jørgensen, S. E., Fath, B. D.,
 Eds.; Academic Press: Oxford, 2008; pp 60–65.
 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4.
- (57) Hu, H.; Xu, K. *Physicochemical Technologies for HRPs and Risk Control*; 2019. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3.
- (58) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619. https://doi.org/10.1351/pac198557040603.

- (59) Thommes, M.; Cychosz, K. A. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials: Progress and Challenges. *Adsorption* 2014, *20* (2–3), 233– 250. https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z.
- (60) Menkouchi Sahli, M. A.; Annouar, S.; Mountadar, M.; Soufiane, A.; Elmidaoui, A. Nitrate Removal of Brackish Underground Water by Chemical Adsorption and by Electrodialysis. *Desalination* **2008**, *227* (1–3), 327–333. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.021.
- (61) Lavrenko, V. A.; Podchernyaeva, I. A.; Shchur, D. V.; Zolotarenko, A. D.;
 Zolotarenko, A. D. Features of Physical and Chemical Adsorption During Interaction of Polycrystalline and Nanocrystalline Materials with Gases. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2018, *56* (9–10), 504–511. https://doi.org/10.1007/s11106-018-9922-z.
- (62) Webb, P. a. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and Their Applications to Catalysis. *MIC Tech. Publ.* **2003**, *13* (January), 1–4.
- (63) Das, N.; Das, D. Recovery of Rare Earth Metals through Biosorption: An
 Overview. J. Rare Earths 2013, 31 (10), 933–943. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(13)60009-5.
- Moussavi, G.; Khosravi, R. Removal of Cyanide from Wastewater by Adsorption onto Pistachio Hull Wastes: Parametric Experiments, Kinetics and Equilibrium Analysis. *J. Hazard. Mater.* 2010, *183* (1–3), 724–730. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.086.
- (65) Dwivedi, N.; Balomajumder, C.; Mondal, P. Comparative Investigation on the Removal of Cyanide from Aqueous Solution Using Two Different Bioadsorbents. *Water Resour. Ind.* **2016**, *15*, 28–40. https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.06.002.

- (66) Sahranavard, M.; Ahmadpour, A.; Doosti, M. R. Biosorption of Hexavalent
 Chromium Ions from Aqueous Solutions Using Almond Green Hull as a Low-Cost
 Biosorbent. *Eur. J. Sci. Res.* 2011, *58* (3), 392–400.
- (67) Assaad, E.; Azzouz, A.; Nistor, D.; Ursu, A. V.; Sajin, T.; Miron, D. N.; Monette, F.; Niquette, P.; Hausler, R. Metal Removal through Synergic Coagulation-Flocculation Using an Optimized Chitosan-Montmorillonite System. *Appl. Clay Sci.* 2007, *37* (3–4), 258–274. https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.02.007.
- (68) Wahab, M. A.; Jellali, S.; Jedidi, N. Ammonium Biosorption onto Sawdust: FTIR Analysis, Kinetics and Adsorption Isotherms Modeling. *Bioresour. Technol.* 2010, 101 (14), 5070–5075. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.121.
- Senturk, H. B.; Ozdes, D.; Duran, C. Biosorption of Rhodamine 6G from Aqueous Solutions onto Almond Shell (Prunus Dulcis) as a Low Cost Biosorbent.
 Desalination 2010, 252 (1–3), 81–87. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.021.
- (70) Ferda Gönen. Adsorption Study on Orange Peel: Removal of Ni(II) Ions from Aqueous Solution. *African J. Biotechnol.* 2012, *11* (5), 1250–1258.
 https://doi.org/10.5897/ajb11.1753.
- (71) Gerçel, Ö.; Gerçel, H. F. Adsorption of lead(II) Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Biomass Plant Material of Euphorbia Rigida. *Chem. Eng. J.* 2007, *132* (1–3), 289–297. https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.010.
- Hameed, B. H.; El-Khaiary, M. I. Sorption Kinetics and Isotherm Studies of a Cationic Dye Using Agricultural Waste: Broad Bean Peels. *J. Hazard. Mater.* 2008, 154 (1–3), 639–648. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.081.

- (73) da Costa, T. B.; da Silva, M. G. C.; Vieira, M. G. A. Crosslinked Alginate/sericin Particles for Bioadsorption of Ytterbium: Equilibrium, Thermodynamic and Regeneration Studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, *165*, 1911–1923. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.072.
- Tripathi, B. N.; Kumar, D. Prospects and Challenges in Algal Biotechnology.
 Prospect. Challenges Algal Biotechnol. 2017, 1–326. https://doi.org/10.1007/978-981-10-1950-0.
- McKay, G.; Mesdaghinia, A.; Nasseri, S.; Hadi, M.; Solaimany Aminabad, M.
 Optimum Isotherms of Dyes Sorption by Activated Carbon: Fractional Theoretical Capacity & Error Analysis. *Chem. Eng. J.* 2014, 251, 236–247. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.054.
- Y., H. Isotherms for the Sorption of Lead Onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Polish J. Environ. Stud.* 2006, 15 (1), 81–86.
- Barka, N.; Ouzaouit, K.; Abdennouri, M.; Makhfouk, M. El. Dried Prickly Pear
 Cactus (Opuntia Ficus Indica) Cladodes as a Low-Cost and Eco-Friendly
 Biosorbent for Dyes Removal from Aqueous Solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2013**, *44* (1), 52–60. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.007.
- Ho, Y. S.; Ofomaja, A. E. Biosorption Thermodynamics of Cadmium on Coconut Copra Meal as Biosorbent. *Biochem. Eng. J.* 2006, *30* (2), 117–123. https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.02.012.
- Zenasni, M. A.; Meroufel, B.; Merlin, A.; George, B. Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution Using CTAB-Kaolin from Bechar Algeria. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2014, *4* (6), 332–341.
 https://doi.org/10.4236/jsemat.2014.46037.

- Pérez-Marín, A. B.; Zapata, V. M.; Ortuño, J. F.; Aguilar, M.; Sáez, J.; Lloréns, M. Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption onto Orange Waste. *J. Hazard. Mater.* 2007, *139* (1), 122–131. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008.
- (81) Günay, A.; Arslankaya, E.; Tosun, I. Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *J. Hazard. Mater.* 2007, *146* (1–2), 362–371. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034.
- (82) Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* 2010, *156* (1), 2–10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013.
- (83) Amin, M. C. I. M.; Abadi, A. G.; Katas, H. Purification, Characterization and Comparative Studies of Spray-Dried Bacterial Cellulose Microparticles. *Carbohydr. Polym.* 2014, 99, 180–189. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.041.
- (84) Kong, A.; He, B.; Liu, G.; Lu, X.; Hao, Y.; Bao, X.; Yan, F.; Li, J. A Novel Green Biosorbent from Chitosan Modified by Sodium Phytate for Copper (II) Ion Removal. *Polym. Adv. Technol.* 2018, *29* (1), 285–293. https://doi.org/10.1002/pat.4113.
- (85) Carvajal-Bernal, A. M.; Gómez, F.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Adsorption Study of 4-Nitrophenol from Aqueous Solution on Activated Carbon with Nitrogen Heteroatoms on Its Surface: Application of the Sips Model. *Rev. Colomb. Quim.*2018, 47 (1), 27–33. https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v47n1.64561.

ANEXOS

Anexo 1. Nanofibras de celulosa



Anexo 2. Preparación de solución al 10% Cyanex 923+Etanol




Anexo 3. Pesaje de la NFC para los posteriores estudios

Anexo 4. Proceso de impregnación del Cy923 en las NFC







Anexo 5. Preparación de la solución patrón de óxido de itrio

Anexo 6. Preparación de la solución a pH 1, 3 y 5.





Anexo 7. Reactor autoclave de síntesis hidrotérmica

Anexo 8. Muestras de NFC con solución de óxido de itrio en agitación





Anexo 9. Filtración de las muestras después de agitación durante 24 horas

Anexo 10. Muestras listas para las mediciones en ICP

