



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA MEDIANTE  
REACTIVO TEMPO PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN FASE  
ACUOSA

PINTADO VIVEROS KARLA ESTEFANÍA  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2022



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA  
MEDIANTE REACTIVO TEMPO PARA LA RECUPERACIÓN DE  
ITRIO EN FASE ACUOSA

PINTADO VIVEROS KARLA ESTEFANÍA  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2022



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN  
TRABAJO EXPERIMENTAL

APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA MEDIANTE REACTIVO  
TEMPO PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN FASE ACUOSA

PINTADO VIVEROS KARLA ESTEFANÍA  
INGENIERA QUÍMICA

LAPO CALDERON BYRON

MACHALA, 21 DE FEBRERO DE 2022

MACHALA  
2022

# APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA MEDIANTE REACTIVO TEMPO PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN FASE ACUOSA

## INFORME DE ORIGINALIDAD

7 %

INDICE DE SIMILITUD

6 %

FUENTES DE INTERNET

1 %

PUBLICACIONES

2 %

TRABAJOS DEL  
ESTUDIANTE

## FUENTES PRIMARIAS

1	<a href="http://www.ecorfan.org">www.ecorfan.org</a> Fuente de Internet	1 %
2	<a href="http://revistas.unal.edu.co">revistas.unal.edu.co</a> Fuente de Internet	1 %
3	<a href="http://patents.google.com">patents.google.com</a> Fuente de Internet	<1 %
4	Submitted to Universidad Santo Tomas Trabajo del estudiante	<1 %
5	<a href="http://revistas.uis.edu.co">revistas.uis.edu.co</a> Fuente de Internet	<1 %
6	Submitted to Escuela Politecnica Nacional Trabajo del estudiante	<1 %
7	<a href="http://repositorio.unfv.edu.pe">repositorio.unfv.edu.pe</a> Fuente de Internet	<1 %
8	<a href="http://hdl.handle.net">hdl.handle.net</a> Fuente de Internet	<1 %

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

La que suscribe, PINTADO VIVEROS KARLA ESTEFANÍA, en calidad de autora del siguiente trabajo escrito titulado APLICACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA MEDIANTE REACTIVO TEMPO PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN FASE ACUOSA, otorga 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 tiene potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

La autora declara que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones 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.

La autora como garante de la autoría de la obra y en relación a la misma, declara que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asume 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, 21 de febrero de 2022



PINTADO VIVEROS KARLA ESTEFANÍA  
0706978418

## **DEDICATORIA**

Dedico mi tesis con todo amor a mi querido esposo Gabriel Guzmán por su gran esfuerzo para poder brindarme su ayuda incondicional para poder construir mi carrera profesional para nuestro futuro y siempre estuvo allí en los momentos difíciles con su gran comprensión, cariño y amor.

A mis queridos hijos por ser la principal fuente de motivación y darme esa fuerza para poder superarme día a día para poder construir un futuro mejor para ellos.

A mis adorados padres quienes con su consejo no me dejaron decaer hasta cumplir mi meta propuesta, ya que siempre me enseñaron a cumplir todos mis objetivos por más duros que sean, gracias por enseñarme los valores y principios fundamentales para ser la mujer que soy y por nunca dejarme sola.

A mi suegra Deisy Cevallos por siempre estar allí cuando necesitaba de su ayuda para poder cumplir el rol de estudiante, y por ser tan especial conmigo y siempre creer en que cumpliría mi meta.

Con amor,

*Karla Estefanía Pintado Viveros*

## **AGRADECIMIENTO**

Primeramente, doy gracias a Dios por regalarme vida y salud, y por permitirme tener una gran experiencia dentro de la Universidad, mi agradecimiento sincero a cada docente que hizo parte de mi trabajo de titulación.

Al Ing. Byron Lapo por ser mi guía durante mi proceso de titulación, por su gran profesionalismo, dedicación y experiencias.

A la Ing. Tanya Carchi por brindarme su ayuda incondicional y su gran conocimiento hacia mi trabajo de titulación.

A los especialistas que me han acompañado durante el proceso de titulación con sus respectivas revisiones e impartir sus conocimientos para un mejor resultado.

Gracias a todos mis docentes en general por aportar su conocimiento, a mis compañeros por ser parte de este proceso y a mi familia por ser los promotores y motivadores de cumplir mi meta.

*Karla Estefanía Pintado Viveros*

## RESUMEN

Las tierras raras (REE) están formadas por un grupo de 17 elementos dividido en dos grupos: elementos de tierras raras ligeros y elementos de tierras raras pesados. Las REE son elementos aplicados a diversas tecnologías del mundo moderno. Hoy en día el itrio ha jugado un papel de suma importancia para el desarrollo de nuevas tecnologías innovadoras, entre ellas las lámparas fluorescentes y pantallas de cristal líquido. Por otra parte, la celulosa y la nanocelulosa constituyen uno de los materiales biodegradables más abundantes en el mundo, constituyendo una de las mejores opciones en la búsqueda de materiales sustentables.

El presente trabajo experimental tiene como objetivo principal aplicar nanofibras de celulosa oxidada mediante activación química TEMPO, para la recuperación de tierras raras (itrio) en soluciones acuosas, preparar el material adsorbente a partir de nanofibras de celulosa con TEMPO, caracterizar el material adsorbente de celulosa oxidada mediante titulación de boehm, realizar estudios de pH e isothermas de adsorción con el material adsorbente para determinar la capacidad de adsorción en la recuperación de tierras raras (itrio) y poder analizar e interpretar los resultados obtenidos mediante modelos matemáticos de adsorción.

Se preparó el material adsorbente a partir de nanofibras de celulosa con TEMPO, luego se caracterizó el material adsorbente de celulosa oxidada mediante titulación de Boehm, se realizó estudios de pH, isothermas de adsorción con el material adsorbente para determinar la capacidad de adsorción en la recuperación de tierras raras (itrio) y se procedió a analizar e interpretar los resultados obtenidos mediante modelos matemáticos.

La metodología utilizada fue obtener dos materiales adsorbentes, para la obtención de las NFC se utilizó celulosa bacteriana de nata de coco cruda, se procedió a varios lavados con agua destilada y se mezcló en una licuadora durante cinco minutos, luego se la trató con NaOH (1N) a una temperatura de 90°C por una hora, se volvió a lavar y enjuagar con agua destilada, hasta poder llegar a su neutralidad y se obtuvo la celulosa bacteriana purificada, de allí se procedieron a liofilizar en el equipo que se encuentra en el laboratorio de suelos (INIAP- Pichilingue) a una temperatura de -50°C durante aproximadamente 48 horas. Las muestras procedieron a secarse y fueron micronizadas por un molino de rotor (INIAP- Pichilingue) a diferentes velocidades y luego fueron traspasadas a un tamiz vibratorio y fue recolectado y asignado como NFC, en cambio para obtener la NFC+TEMPO se procedió a preparar la solución y se añadió: 25 gramos de NFC, 0,5 gramos de TEMPO y 2,5 gramos



de NaBr en soluciones líquida a un pH 10, se realizó la oxidación mediante la solución de NaClO 12% como el oxidante primario. Luego se dejó en agitación por seis horas, se lavó diez veces con agua desionizada, se procedió a realizar la respectiva filtración para finalmente obtener el material NFC+TEMPO. A los dos materiales obtenidos se los caracterizó por la técnica de Titulación Boehm. Por otra parte, para el estudio de adsorción de itrio (Y) se realizó estudios como: estudio de pH e isothermas de adsorción empleando modelos matemáticos no lineales de Freundlich y SIPS.

Dando como resultado que mediante la Titulación Boehm realizada a los dos materiales adsorbentes (NFC sola y NFC+TEMPO), se identificó la presencia de grupos carboxílicos, ácidos y fenólicos, estableciendo que el material adsorbente NFC+TEMPO obtuvo valores de total de ácidos de 34,26 mmol/g, fenólicos 31,50 mmol/g y carboxílicos 39,10 mmol/g, en comparación con el material de NFC sola que presentó valores totales de ácido 26,37 mmol/g, fenólicos 11,96 mmol/g y carboxílicos 22,38 mmol/g. Dado que el material adsorbente más óptimo es NFC+TEMPO ya que es favorable debido a que los grupos carboxílicos tienen una gran afinidad a las REE.

Para el estudio de adsorción se estableció un pH óptimo en donde se realizó a diferentes pH (1, 3 y 5) para cada material adsorbente NFC sola y NFC+TEMPO, en donde se obtuvo los siguientes resultados con el material de NFC sola con pH 1= 13,82 mg/g, pH 3= 9,32 mg/g y pH 5= 11,41 mg/g y en el material adsorbente de NFC+TEMPO con pH 1= 17,68 mg/g, pH 3= 21,94 mg/g y pH 5= 24,85 mg/. Resultando que el estudio de pH presenta una mejor capacidad de adsorción para NFC+TEMPO a pH 5 dando como un resultado óptimo de 24,85% de adsorción de itrio.

La capacidad de adsorción de los dos materiales se ajustó los resultados experimentales con el modelo matemático de Freundlich y SIPS, donde se realizó la isoterma de adsorción de Freundlich en el material de NFC sola dando resultado la q máx. de 135 mg/g, el coeficiente de correlación  $r^2 = 0,9063$  y en el material adsorbente de NFC+TEMPO obteniendo una q máx. de 200 mg/g de itrio y su coeficiente de correlación  $r^2 = 0,9959$ .

Aplicando el modelo matemático SIPS en el material de NFC sola dio como resultado que su capacidad máxima de adsorción es de 140 mg/g y el coeficiente de correlación  $r^2 = 0,862$  en cambio en el material adsorbente de NFC+TEMPO se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 200 mg/g y su coeficiente de correlación  $r^2 = 0,9926$ .

Se establece estadísticamente que entre los dos materiales adsorbente (NFC sola y NFC+TEMPO) para la recuperación de itrio se ajustó un mejor modelo matemático en la ecuación de Freundlich con el material adsorbente de NFC+TEMPO ya que tiene una mejor capacidad de adsorción máxima de 200 mg/g y su coeficiente de correlación  $r^2 = 0,9959$  con una diferencia significativa entre los dos materiales adsorbentes.

**Palabras claves:** Tierras raras, NFC sola, NFC+TEMPO, Adsorbente, Isotermas, Freundlich, SIPS.

## ABSTRACT

Rare earth elements (REE) are made up of a group of 17 elements divided into two groups: light rare earth elements and heavy rare earth elements. REEs are elements applied to various technologies of the modern world. Today yttrium has played a very important role in the development of innovative new technologies, including fluorescent lamps and liquid crystal displays. On the other hand, cellulose and nanocellulose constitute one of the most abundant biodegradable materials in the world, constituting one of the best options in the search for sustainable materials.

The main objective of this experimental work is to apply oxidized cellulose nanofibers by chemical activation TEMPO, for the recovery of rare earths (yttrium) in aqueous solutions, to prepare the adsorbent material from cellulose nanofibers with TEMPO, to characterize the cellulose adsorbent material oxidized by boehm titration, carry out pH and adsorption isotherm studies with the adsorbent material to determine the adsorption capacity in the recovery of rare earths (yttrium) and be able to analyze and interpret the results obtained through mathematical adsorption models.

The adsorbent material was prepared from cellulose nanofibers with TEMPO, then the oxidized cellulose adsorbent material was characterized by Boehm titration, pH studies, adsorption isotherms were performed with the adsorbent material to determine the adsorption capacity in the recovery of rare earths (yttrium) and proceeded to analyze and interpret the results obtained through mathematical models.

The methodology used was to obtain two adsorbent materials, to obtain the NFC, bacterial cellulose from raw coconut cream was used, several washings were carried out with distilled water and mixed in a blender for five minutes, then it was treated with NaOH ( 1N) at a temperature of 90°C for one hour, washed and rinsed again with distilled water, until reaching its neutrality and purified bacterial cellulose was obtained, from there they proceeded to lyophilize in the equipment found in the soil laboratory (INIAP-Pichilingue) at a temperature of -50°C for approximately 48 hours. The samples proceeded to dry and were micronized by a rotor mill (INIAP-Pichilingue) at different speeds and then transferred to a vibrating sieve and were collected and assigned as NFC, instead to obtain the NFC+TEMPO we proceeded to prepare the solution and added: 25 grams of NFC, 0.5 grams of TEMPO and 2.5 grams of NaBr in liquid solutions at pH 10, oxidation was carried out using the 12%

NaClO solution as the primary oxidant. Then it was left stirring for six hours, washed ten times with deionized water, and the respective filtration was carried out to finally obtain the NFC+TEMPO material. The two materials obtained were characterized by the Boehm Titration technique. On the other hand, for the yttrium (Y) adsorption study, studies were carried out such as: study of pH and adsorption isotherms using non-linear mathematical models of Freundlich and SIPS.

Resulting in the Boehm Titration performed on the two adsorbent materials (NFC alone and NFC+TEMPO), the presence of carboxylic, acid and phenolic groups was identified, establishing that the NFC+TEMPO adsorbent material obtained values of total acids of 34.26 mmol/g, phenolic 31.50 mmol/g, and carboxylic 39.10 mmol/g, compared to NFC material alone which had total acid values 26.37 mmol/g, phenolic 11.96 mmol/g carboxylic 22.38 mmol/g. Given that the most optimal adsorbent material is NFC+TEMPO, since it is favorable because the carboxylic groups have a great affinity for REEs.

For the adsorption study, an optimal pH was established where it was carried out at different pH (1, 3 and 5) for each adsorbent material NFC alone and NFC+TEMPO, where the following results were obtained with the NFC material alone with pH 1= 13.82 mg/g, pH 3= 9.32 mg/g and pH 5= 11.41 mg/g in the NFC+TEMPO adsorbent material with pH 1= 17.68 mg/g, pH 3= 21.94 mg/g and pH 5= 24.85 mg/. As a result, the pH study presents a better adsorption capacity for NFC+TEMPO at pH 5, giving an optimal result of 24.85% yttrium adsorption.

The adsorption capacity of the two materials was adjusted to the experimental results with the mathematical model of Freundlich and SIPS, where the Freundlich adsorption isotherm was performed on the NFC material alone, resulting in the  $q_{max}$  of 135 mg/g, the correlation coefficient  $r^2 = 0.9063$  and in the adsorbent material of NFC+TEMPO obtaining a  $q_{max}$  of 200 mg/g of yttrium and its correlation coefficient  $r^2 = 0.9959$ .

Applying the SIPS mathematical model to the NFC material alone, it resulted in a maximum adsorption capacity of 140 mg/g and the correlation coefficient  $r^2 = 0.862$ , while in the NFC+TEMPO adsorbent material, a maximum adsorption capacity was obtained of 200 mg/g and its correlation coefficient  $r^2 = 0.9926$ .

It is statistically established that between the two adsorbent materials (NFC alone and NFC+TEMPO) for yttrium recovery, a better mathematical model was fitted in the Freundlich equation with the NFC+TEMPO adsorbent material since it has a better

maximum adsorption capacity of 200 mg/g and its correlation coefficient  $r^2 = 0.9959$  with a significant difference between the two adsorbent materials.

**Keywords:** Rare earths, NFC alone, NFC+TEMPO, Adsorbent, Isotherms, Freundlich, SIPS.

## ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA .....	I
AGRADECIMIENTO.....	II
RESUMEN .....	III
ABSTRACT .....	VI
ÍNDICE GENERAL .....	IX
ÍNDICE DE TABLAS .....	1
ÍNDICE DE FIGURAS .....	2
ÍNDICE DE ANEXOS.....	3
LISTADO DE ABREVIATURAS.....	4
INTRODUCCIÓN .....	5
OBJETIVOS .....	7
Objetivo General.....	7
Objetivos Específicos .....	7
CAPITULO I.....	8
1.MARCO TEÓRICO.....	8
1.1. Tierras raras .....	8
1.1.1. Generalidades.....	8
1.1.2. Recuperación de tierras raras.....	9
1.1.3. Itrio.....	9
1.1.3.1. Contaminación del agua por Itrio.....	10
1.1.3.2. Contaminación del suelo por Itrio .....	10
1.1.3.3. Sistema de extracción de ácido carboxílico en Itrio.....	11
1.1.3.4. Aplicación industrial del Itrio .....	11
1.2. Residuos Lignocelulósicos .....	12
1.2.1. Celulosa .....	12
1.2.2. Hemicelulosa.....	13
1.2.3. Lignina.....	14
1.3. Nanofibras.....	14

1.3.1. Nanofibras de Celulosa .....	15
1.3.1.1. Nanofibras de Celulosa de nata de coco.....	15
1.3.1.2. Nanofibras de celulosa, características fuertes y resistentes .....	16
1.3.1.3. Preparación y caracterización química de NFC .....	17
1.4. Oxidación TEMPO.....	18
1.4.1. Nanofibras de celulosa oxidada con TEMPO.....	19
1.5. Caracterización del material.....	20
1.5.1. Titulación Boehm.....	20
1.5.2. Microscopía electrónica de barrido .....	20
1.5.3. Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....	21
1.6. Adsorción .....	21
1.6.1. Bioadsorción.....	22
1.6.2. Estudio de pH.....	23
1.6.3. Estudio de equilibrio .....	23
1.6.3.1. Isoterma de Langmuir .....	23
1.6.3.2. Isoterma de Freundlich .....	24
1.6.3.4. Modelo de isoterma SIPS .....	25
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>27</b>
<b>2. METODOLOGÍA.....</b>	<b>27</b>
2.1. Tipo de investigación.....	27
2.2. Ubicación de la Investigación .....	27
2.3. Materiales, Reactivos y Equipos .....	27
2.3.1. Materiales.....	27
2.3.2. Reactivos .....	28
2.3.3. Equipos.....	29
2.4. Desarrollo Experimental .....	29
2.4.1. Obtención de las nanofibras de celulosa (NFC) .....	29
2.4.2. Oxidación con el reactivo TEMPO del material adsorbente .....	30
2.5. Caracterización del material.....	30
2.5.1. Titulación Boehm .....	30
2.6. Estudios de adsorción .....	33
2.6.1. Preparación de la solución a partir del $Y_2O_3$ .....	33
2.6.2. Dilución de la solución de Óxido de itrio .....	34

2.6.3. Preparación de muestras para previos análisis de la adsorción en espectrometría de emisión atómica (ICP).....	34
2.6.4. Estudios de Adsorción .....	34
2.6.4.1 Estudio del pH óptimo de adsorción .....	34
2.6.4.2 Estudio de equilibrio.....	35
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>36</b>
<b>3. RESULTADOS .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1. Caracterización del material adsorbente .....</b>	<b>36</b>
3.1.1. Titulación Boehm .....	36
<b>3.2. Estudio de adsorción .....</b>	<b>37</b>
3.2.1. Estudio de pH.....	37
3.2.2. Estudio de equilibrio.....	38
3.2.2.1. Isoterma de Freundlich.....	38
3.2.2.2. Isoterma de modelo SIPS .....	40
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>43</b>
<b>4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>43</b>
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>44</b>
<b>5. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>44</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>45</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>50</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Efecto de la composición química de las muestras sobre el rendimiento NFC....	17
<b>Tabla 2.</b> Titulación Boehm de los adsorbentes .....	36
<b>Tabla 3.</b> Resultados de isotermas para Itrio (Freundlich).....	40
<b>Tabla 4.</b> Resultados de isotermas para Itrio (SIPS) .....	41

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura del material lignocelulósico .....	12
<b>Figura 2.</b> Estructura molecular de la celulosa .....	13
<b>Figura 3.</b> Estructura molecular de la hemicelulosa .....	13
<b>Figura 4.</b> Estructura base de la lignina .....	14
<b>Figura 5.</b> Esquema de proceso de fibra de celulosa (hilado, reticulación, lavado, secado y estiramiento) .....	16
<b>Figura 6.</b> Diagrama de flujo del proceso de preparación de la muestra .....	30
<b>Figura 7.</b> Diagrama de flujo del proceso de la titulación de Boehm .....	32
<b>Figura 8.</b> Esquema de los estudios de adsorción .....	33
<b>Figura 9.</b> Efecto de pH en la adsorción de itrio .....	37
<b>Figura 10.</b> Estudio de equilibrio Itrio con NFC sola (Freundlich) .....	38
<b>Figura 11.</b> Estudio de equilibrio Itrio con NFC+TEMPO (Freundlich).....	39
<b>Figura 12.</b> Estudio de equilibrio Itrio con NFC sola (SIPS).....	40
<b>Figura 13.</b> Estudio de equilibrio Itrio con NFC+TEMPO (SIPS) .....	41

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Anexo 1.</b> Celulosa Bacteriana (NFC materia prima nata de coco) .....	50
<b>Anexo 2.</b> TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina- N - oxilo) .....	50
<b>Anexo 3.</b> Solución NaClO 12% .....	51
<b>Anexo 4.</b> Preparación de la NFC oxidada con TEMPO .....	51
<b>Anexo 5.</b> Muestra de NFC+TEMPO .....	52
<b>Anexo 6.</b> Preparación de soluciones para titulación Boehm .....	52
<b>Anexo 7.</b> Muestras de material adsorbente para Titulación Boehm.....	53
<b>Anexo 8.</b> Muestras a realizarse Titulación Boehm.....	53
<b>Anexo 9.</b> Titulación con NaOH para método Boehm .....	54
<b>Anexo 10.</b> Soluciones tituladas dando resultado el método Boehm .....	54
<b>Anexo 11.</b> Solución itrio 100 mg/L.....	55
<b>Anexo 12.</b> Muestras para estudio de pH (1,3 y 5).....	55
<b>Anexo 13.</b> Muestras de isotermas a diferentes concentraciones de itrio (25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750 y 1000 mg/L) .....	56
<b>Anexo 14.</b> Resultados del estudio de pH (1, 3 y 5) en equipo ICP .....	56
<b>Anexo 15.</b> Resultados de isotermas del material NFC .....	57
<b>Anexo 16.</b> Resultados de isotermas del material NFC+TEMPO .....	57

## LISTADO DE ABREVIATURAS

**NFC:** Nanofibra de celulosa.

**TEMPO:** (radical 2, 2, 6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo)

**TOCN:** Nanofibra de celulosa oxidada con TEMPO.

**TB:** Titulación de Boehm.

**PZC:** Potential zero charge (Potencial de carga cero).

**REE:** Elementos de tierras raras.

**YREE:** Itrio en tierras raras.

**LREE:** Elementos de tierras raras ligeros.

**HREE:** Elementos de tierras raras pesados.

**RMN:** Resonancia magnética nuclear.

**BC:** Celulosa bacteriana.

**NMP:** Nitróxido mediado polimerización.

**IRM:** Imágenes por resonancia magnética.

**ESR:** Resonancia de espín de electrones.

**EDS:** Espectrómetro de dispersión de energía.

**ICP:** Espectrometría de emisión atómica.

**Z:** Número atómico de un elemento químico.

## INTRODUCCIÓN

Las tierras raras (REE) comprenden todos los elementos desde el lantano ( $Z = 57$ ) hasta el lutecio ( $Z = 71$ ). Se caracterizan por sus diversas propiedades químicas y ser útil al momento de estudiar sus características químicas presentes en el agua con su respectiva determinación del estado de oxidación y su naturaleza del depósito de procedencia. Debido a sus radios iónicos similares y en su estado de oxidación trivalente estos se comportan químicamente de carácter similar, lo que permite catalogarlos en un único grupo de elementos que consecutivamente pueden ser analizados e interpretados, se debe considerar que el prometio ( $Z = 61$ ) no se considera en estos estudios debido a su naturaleza radiactiva.<sup>1</sup>

El Itrio se encuentra presente en tierras raras (YREE) y este ha desempeñado un papel de suma importancia en el desarrollo de tecnologías ambientales innovadoras, que se desempeña como una aplicación cada vez mayor en el campo de la electrónica moderna, productos industriales y productos médicos. El Itrio se encuentra presente en diferentes lugares del medio ambiente, principalmente en las industrias petroleras, ya que se pueden acumular en el suelo y en el agua en pequeñas partículas y esto produce un gran aumento en forma de emisiones en las aguas residuales domésticas, industriales, ecosistemas acuáticos, emisiones de residuos, reciclaje y deposición atmosférica.<sup>2</sup>

Como una de las posibles alternativas ambientales para el tratamiento del itrio se ha planteado el uso de nanofibras de celulosa (NFC); debido a que cuenta con propiedades biodegradables, baja densidad, excelente resistencia a la atracción y rigidez. Es por eso que las NFC son impulsadas a realizar investigaciones innovadoras para desarrollar biomateriales, debido a que se las puede obtener a partir de una gran variedad de materias primas de origen vegetal. Actualmente, las NFC se las establece mediante diversos procesos químicos, entre ellos se la puede realizar mediante hidrólisis ácida o alcalina, metilación del carboxilo y por oxidación con el reactivo TEMPO.<sup>3</sup>

Tomando en cuenta todas las modificaciones que se le puede realizar a las NFC, se plantea como la más eficaz la oxidación por TEMPO. Ya que mediante este proceso se puede realizar una reacción en la que oxida el C6 de la unidad d-glucosa y esta pasa a sustituir el grupo –OH del carbono por un grupo COOH. Para poder realizar este procedimiento se debe tener en cuenta que se utiliza NaClO, el cual sirve como agente oxidante ante el NaBr y, el

TEMPO que es el catalizador, para formar parte de los radicales nitroxilo que son solubles en el agua.<sup>4</sup>

Las nano celulosas son aquellas fibras de celulosa que poseen un diámetro entre 1-100 nm estas se adaptan a tratamientos de una manera favorable como es la oxidación catalizada con TEMPO, hidrólisis enzimática y carboximetilación. Permitiendo que las nanofibras de celulosa se transformen en un material más eficiente para la elaboración de nuevos productos.<sup>5</sup>

Al momento de realizar la oxidación de la nanofibra de celulosa con el reactivo TEMPO, está abierto a grandes tratamientos de conversión química de una manera selectiva y eficiente para la formación de grupos hidroxilos a grupos aldehídos, cetonas y grupos carboxílicos en condiciones óptimas.<sup>6</sup>

Por todo lo anterior mencionado, en el presente trabajo escrito se presentan nanofibras de celulosa oxidada (TOCN) reticuladas con TEMPO para la recuperación selectiva de Itrio en soluciones acuosas, como una posible solución ante la problemática ocasionada por la utilización del itrio en los procesos industriales.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Aplicar nanofibras de celulosa oxidada mediante activación química TEMPO para la recuperación de tierras raras (Itrio) en soluciones acuosas

### **Objetivos Específicos**

- Preparar el material adsorbente a partir de nanofibras de celulosa con TEMPO.
- Caracterizar el material adsorbente de celulosa oxidada mediante Titulación Boehm.
- Realizar estudios de pH, isothermas de adsorción con el material adsorbente para determinar la capacidad de adsorción en la recuperación de tierras raras (Itrio).
- Analizar e interpretar los resultados obtenidos mediante modelos matemáticos de adsorción.

## CAPITULO I

### 1. MARCO TEÓRICO

#### 1.1. Tierras raras

##### 1.1.1. Generalidades

Los componentes presentes en las tierras raras (REE) se forman por 17 elementos: lantano (La), escandio (Sc), cerio (Ce), itrio (Y), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), iterbio (Yb), prometio (Pm), samario (Sm), tulio (Tm), erbio (Er), europio (Eu), disprosio (Dy), gadolinio (Gd), terbio (Tb), holmio (Ho) y lutecio (Lu). Los elementos desde el lantano (La) hasta el lutecio (Lu) se denominan como lantánidos. Es un procedimiento común en donde se dividen los REE en dos clases: los elementos presentes en las tierras raras ligeros (LREE) y los elementos presentes en las tierras raras pesados (HREE). A pesar de ello, se conocen diversas definiciones para estos dos grupos. De acuerdo a la clasificación establecida por la IUPAC, los elementos que conforman desde Lantano a Europio son los LREE, y los elementos que van de Gadolinio a Lutecio e Itrio son los HREE. En el continente europeo, los LREE se conocen como los elementos de Lantano a Samario, y, los HREE los elementos, Europio a Lutecio e Itrio, mientras tanto, en China el, Samario lo colocan como un HREE y las tierras raras se los denomina como elementos críticos para la mayoría de las ciencias que promueven el mundo actual.<sup>7</sup>

El desprendimiento de las tierras raras ambientalmente es un desafío costoso ya que solo menos del 1 % de los elementos de las tierras raras se reciclan, ya que existen varios desafíos a la hora de recolectar el producto final y separarlos de los otros elementos contaminantes. Los diferentes procesos de reciclaje se han concentrado primordialmente en la utilización de los imanes, hasta las grandes economías que son autorizadas. El reemplazo de las tierras raras es complicado en sus aplicaciones, sin embargo en las industrias de energía eólica y automotrices están desarrollando grandes progresos con los generadores y motores.<sup>8</sup>

Las causas que afectan al mercado, es el incremento de productividad de las minas en la actualidad, ya que el progreso de los prospectos mineros evolucionados en el costo de los precios, el trabajo para investigar y desarrollar están centrados en perfeccionar el proceso de



recuperación de REE, la sustitución, el reciclaje , entidades gubernamentales y las fuentes posibles de REE.<sup>9</sup>

### ***1.1.2. Recuperación de tierras raras***

Los elementos presentes en las tierras raras (REE) son de vital importancia para las tecnologías y la sociedad actual. Generalmente solo el 1% de los REE se llegan a reciclar a partir de los productos finales, y los residuos son desechados y eliminados del ciclo de estos materiales.<sup>10</sup>

En los últimos tiempos las tierras raras han adquirido mucha importancia, debido a sus grandes cambios en la tecnología moderna. Ya que mediante el rápido avance de la tecnología y la ciencia que cuenta con una gran configuración electrónica y a sus respectivas propiedades físico-químicos. Se considera que el gran uso de las tierras raras con su respectiva eliminación de desechos, que producen la contaminación del medio ambiente por la expulsión de metales tóxicos.<sup>8</sup>

Actualmente, se involucra a las industrias de grandes tecnologías para que permanezcan impulsadas por las REE gracias a su importante aplicación como: lámparas fluorescentes compactas, teléfonos móviles, televisores de pantalla plana, turbinas eólicas, tecnología de custodia, carros híbridos, agentes de pulido, gafas de sol, encendedores de cigarrillos y unidades de disco.<sup>11</sup>

Las tierras raras también se aplican para la transformación ascendente y descendente de las fuentes de energía luminosas donde Ho, Y, Er se aprovecharon para las conversiones ascendentes, e Tb, Tm, Yb para las conversiones descendentes. El empleo del magneto calórico o el enfriamiento por láser causa impacto en la refrigeración siendo una extraordinario sector de aplicación de REE.<sup>8</sup>

### ***1.1.3. Itrio***

El itrio (Y) es uno de los elementos de las tierras raras que es químicamente versátil y en su mayor parte las aplicaciones trabajan con superconductores y láseres. En el campo de la medicina, los materiales que son a base del elemento itrio son utilizados en implantes

biomédicos y láseres. Esto se extiende a través de la gran variedad de isótopos de itrio que están disponibles para aceptar las funciones complejas como trazadores y radiofármacos.<sup>12</sup>

El itrio se utiliza considerablemente en la luminiscencia, astro navegación, la energía nuclear, las industrias metalúrgicas y en la cerámica, se necesita exclusivamente de la pureza, por ejemplo, el nivel de  $Y_2O_3$  (fluorescente) necesita de un contenido de impurezas RE que tienen que disminuir a  $1 \times 10^{-4}$  nivel o inclusive menor. Sin embargo, la purificación y separación del itrio de impurezas RE se conoce por ser difícil por sus propiedades físicas y químicas similares. Al separarlo de las tierras raras, el método más eficaz en la actualidad es la extracción por solvente. A pesar de todo, hay escasos comentarios acerca de la purificación y separación del itrio. Este documento analiza sistemáticamente el proceso de separación y la química de extracción de itrio en diversos sistemas extractivos.<sup>13</sup>

#### ***1.1.3.1. Contaminación del agua por Itrio***

La contaminación del agua por itrio en condiciones ambientales en los patrones de los elementos de tierras raras (REE), demuestra que en dichos reservorios que comprenden los entornos hidrotermales, el agua de océano, agua de río y agentes microbianos. Así mismo, las tierras raras se han usado como indicadores de sedimentación disuelta en aguas oceánicas.<sup>14</sup>

Una de las principales áreas de contaminación del agua se debe a la extracción de petróleo que se hallan en medios marinos, los residuos que genera la industria petrolera se pueden encontrar probablemente en especies marinas, como resultado de los materiales tóxicos que se descargan en las aguas de los ríos que suministran a las ciudades donde se encuentran las instalaciones, que al final desembocan en dichos océanos.<sup>15</sup>

#### ***1.1.3.2. Contaminación del suelo por Itrio***

En la contaminación del suelo por itrio, se evalúa el daño ecológico de los elementos de tierras raras, y de ellas se extraen muestras del suelo de las tierras raras con y sin fitorremediación. El cociente del riesgo promedio que hay en los suelos de relaves mineros sin fitorremediación es el que más impacto ocasionan. En su totalidad los cocientes de riesgo son menores, siendo poco probable que Y o Nd sean los causantes de los daños ecológicos

adversos. Dada la presencia de los elementos de tierras raras en las áreas mineras, el daño ecológico dentro de la mezcla de REE podría ser eventualmente mayor para los sectores locales del suelo, inclusive para los suelos con fitorremediación.<sup>16</sup>

#### **1.1.3.3. Sistema de extracción de ácido carboxílico en Itrio**

El sistema de extracción del ácido carboxílico presente en itrio se lo realiza principalmente en los procesos de extracción, separación y purificación, ya que se realiza la extracción por solventes de los iones metálicos, principalmente en los iones de tierras raras con diversos ácidos carboxílicos. Se debe tomar en cuenta que en la extracción con solventes que se encuentran establecidos los lantánidos trivalentes (escandio, itrio y lantano) en medio de soluciones del ácido carboxílico (*Versatic 10*) y en los ácidos nafténicos que sirven de compuestos modelos.<sup>13</sup>

#### **1.1.3.4. Aplicación industrial del Itrio**

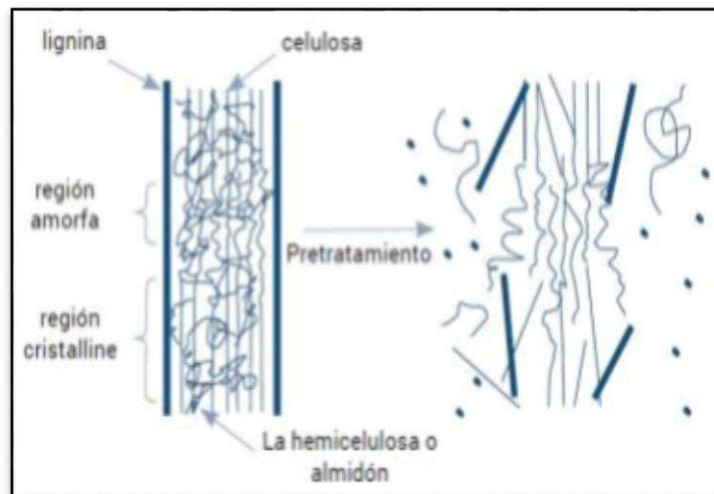
El itrio es considerado un elemento de tierra rara crítico debido a su utilización en el fósforo de lámpara roja ( $Y_2O_3$ ). Sin embargo, su uso en esta aplicación es debido a la sustitución de las lámparas fluorescentes por LED. La aplicación más importante de las tierras raras en la cerámica es la adición de itrio (óxido de itrio  $Y_2O_3$ ). La suma de un porcentaje en peso de los óxidos metálicos como MgO,  $Y_2O_3$  y CaO a la estructura de zirconia conlleva a generar una solución sólida, que es una forma cúbica que no sufre ninguna transformación de cambio de fase a lo largo del calentamiento y el enfriamiento. Cuando se añade una cantidad baja de óxido formador de la etapa cúbica, se forma una mezcla de  $ZrO_2$  meta estable y tetragonal cúbica, que se conoce como zirconia ligeramente estabilizada (PSZ). Normalmente, tal PSZ consiste de > 8 % mol (2,77 % en peso) de MgO, 8 % mol (3,81 % en peso) de CaO o 3–4 % mol (5,4–7,1 % en peso) de  $Y_2O_3$ . El PSZ es utilizado cuando se necesitan temperaturas excesivamente altas. La conductividad térmica baja garantiza menos pérdidas de calor, y el elevado punto de fusión facilita que los refractarios de zirconio estabilizados se usen de manera intermitente o constante a temperaturas altas de hasta 2200 °C en atmósferas oxidantes o neutras. Por arriba de 1650 °C al estar en contacto con el carbono, la zirconia se transforma en carburo de zirconio. La zirconia no es fácil de humedecer con metales y, por

lo cual, es un grandioso material de crisol cuando no existe la presencia de escoria. Se han usado con gran éxito para la fundición de aleaciones de acero.<sup>7</sup>

## 1.2. Residuos Lignocelulósicos

Se establecen residuos lignocelulósicos a los que contiene un componente primordial que es biomasa renovable en la tierra. Los residuos lignocelulósicos están compuestos por tres componentes principales, como es la celulosa (40 %–50 %), las hemicelulosas (25 %–30 %) y la lignina (15 %–20 %). Se establece que la celulosa es el polisacárido primario como constituyente de los materiales lignocelulósicos que se encuentran presentes en más de diez mil unidades de D-glucosa, unidas en  $\beta$ -1, 4 en cadenas lineales no ramificadas. A esto se le denomina como microfibrillas de tres a cinco nanómetros de ancho y diferentes micrómetros de largo. Se denomina que la microfibrilla de celulosa se sintetiza a partir de la espontaneidad y la cristalización con docenas de cadenas de glucano  $\beta$ -D unidas, de las que están formadas por una proteína de celulosa sintasa.<sup>17</sup>

**Figura 1.** Estructura del material lignocelulósico



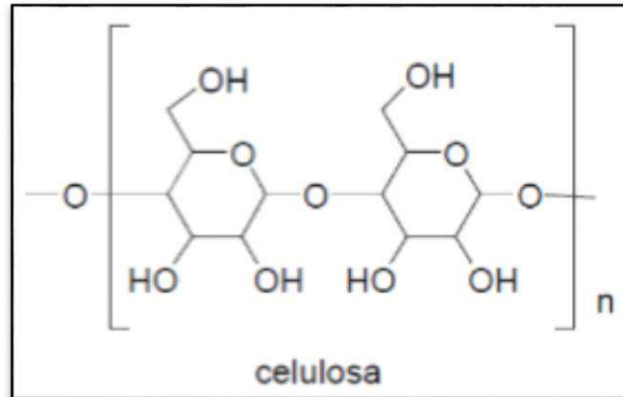
**Fuente:**<sup>17</sup>

### 1.2.1. Celulosa

La celulosa es un compuesto químico orgánico, el cual su componente fundamental es la pared de las células vegetales que se encuentran en las plantas, fibras naturales y madera y

está compuesta por sustancias como la lignina, hemicelulosas, pectinas y ácidos grasos. La celulosa es un biopolímero, que se encuentra formada por una cadena larga de hidratos de carbono, compuesta únicamente por moléculas de glucosa ( $\beta$ -glucosa) incorporadas entre sí por puentes de hidrógeno, y se describe con la fórmula química  $C_6H_{10}O_5$ .<sup>18</sup>

**Figura 2.** Estructura molecular de la celulosa

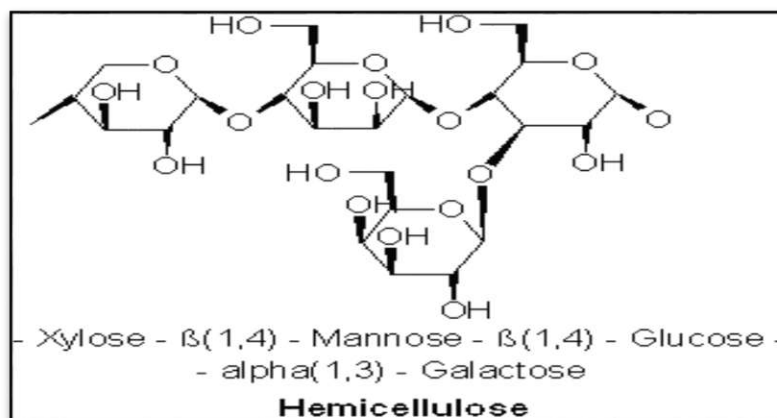


Fuente:<sup>18</sup>

### 1.2.2. Hemicelulosa

Se denomina hemicelulosa a un conjunto de polisacáridos que se establecen en la masa vegetal en diversas composiciones, que se encuentran en las paredes celulares de las plantas. Se caracterizan por su morfología y por no formar estructuras superiores.<sup>18</sup>

**Figura 3.** Estructura molecular de la hemicelulosa

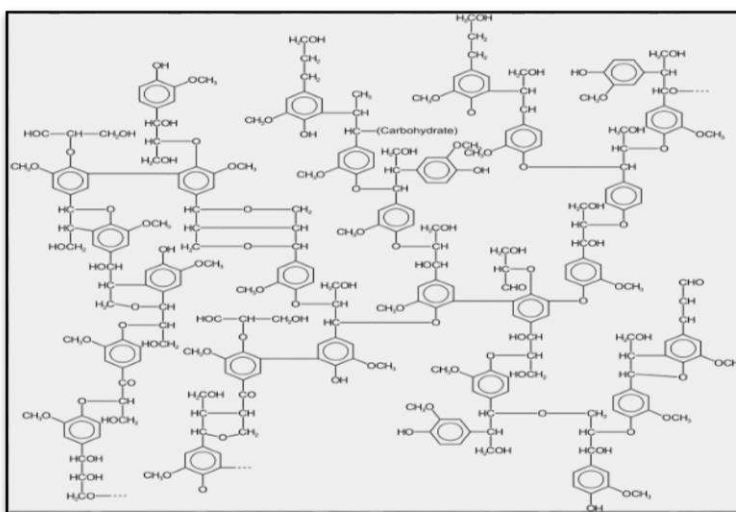


Fuente:<sup>18</sup>

### 1.2.3. Lignina

Se denomina lignina un biopolímero que se encuentran con más abundancia en las plantas y que con la unión de la celulosa y la hemicelulosa que conforman la pared celular en una disposición regulada a nivel nano estructural, y esta da un resultado con las redes de lignina en hidratos de carbono. Mediante la composición de los tres compuestos que se encuentran presentes en dependencia del tipo de plantas.<sup>19</sup>

**Figura 4.** Estructura base de la lignina



**Fuente:** <sup>19</sup>

### 1.3. Nanofibras

Las nanofibras son consideradas como un nano material de una sola dimensión para una amplia aparición de actividades comerciales y de investigación gracias a sus características y propiedades fisicoquímicas. Las nanofibras disponen de un área de superficie especial y una relación de área de superficie a volumen específicamente altas. Estas son capaces de establecer redes de malla extremadamente porosa con una gran interconectividad entre sus poros, convirtiéndolos en una elección atractiva para un importante número de aplicaciones avanzadas. El daño significativo de la tecnología en las nanofibras se puede localizar a partir de la extensa gama de materiales esenciales que se usan en la síntesis de nanofibras. En lo que implica a los polímeros sintéticos, polímeros naturales, materiales a base de carbono, materiales compuestos y materiales semiconductores.<sup>20</sup>

Es recomendable ampliarse como uno de los materiales con una gran variedad de aplicaciones potenciales, ya que las nanofibras se resaltan entre los demás nanomateriales. Se han efectuado grandes esfuerzos en investigar el gran potencial de las nanofibras en muchas aplicaciones, incluida la ingeniería sanitaria, almacenamiento de energía, el medio ambiente, tratamiento del agua y la biomédica.<sup>20</sup>

### ***1.3.1. Nanofibras de Celulosa***

Las nanofibras de celulosa están compuestas de origen vegetal y están elaboradas de microfibrillas extremadamente cristalinas, las denominadas nanofibras de celulosa (NFC), contienen propiedades y tamaños exclusivos. Últimamente, la celulosa ha obtenido un gran interés en un gran impacto en diversas áreas: alimentos, productos farmacéuticos, recubrimientos, laminados, textiles, sensores, pantallas flexibles. Las NFC poseen un ancho común de alrededor de 5 - 20 nm y un largo de varios micrómetros. Las NFC se logran aislar por medio de la trituración, homogeneización, microfluidización, oxidación e hidrólisis ácida y son insoluble en el agua, pero sí es extremadamente dispensable en lo que facilita realizar una suspensión con una determinada viscosidad y, posee propiedades físicas anisotrópicas.<sup>21</sup>

Aun cuando las NFC tienen excelentes propiedades mecánicas, es excesivamente corto para que se usen con fibras de materiales más resistentes y favorable con el medio ambiente. Por consiguiente, la elaboración de una fibra larga hecha de celulosa con NFC es un desafío alto sin sacrificar las grandes propiedades mecánicas de NFC. En general, el alineamiento de las nanofibras ayuda a mejorar las propiedades mecánicas. Ya se han dado a conocer varias intenciones para alinear NFC, como la fuerza de corte, el campo eléctrico, el campo magnético y el estiramiento mecánico. El hilado es un modelo prometedor y eficaz de alcanzar NFC orientado únicamente. Además el proceso de hilado, el estiramiento mecánico también puede perfeccionar la dirección NFC, lo que da como consecuencia altas propiedades mecánicas.<sup>21</sup>

#### ***1.3.1.1. Nanofibras de Celulosa de nata de coco***

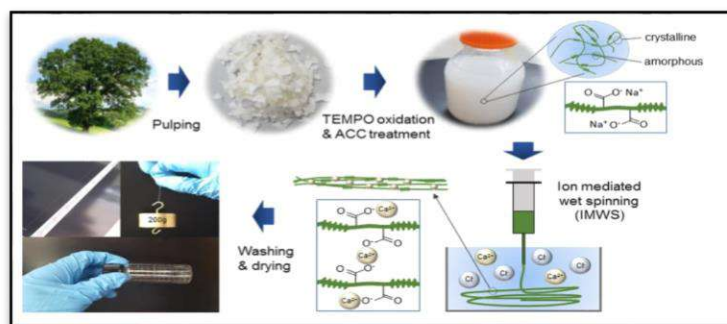
El postre de gelatina procedente de Filipinas (Nata-de-coco) es una de las formas más económicas de celulosa bacteriana (BC) elaborada por medio de la fermentación del agua de coco. Es un material puro de celulosa bacteriana con propiedades morfológicas, mecánicas y

fisicoquímicas. Por consiguiente, BC a base de nata de coco puede ayudar como un excelente punto de referencia en varios usos como la biomedicina, donde la elevada pureza de la materia utilizada hace que sea una gran demanda primaria. Su fabricación a gran escala en varios países de Asia como Tailandia, Indonesia y Malasia. Varias especies de bacterias como *Achromobacter*, *Acetobacter xylinum*, *Sarcina* y *Rhizobium* producen celulosa bacteriana por medio de la fermentación. BC es normalmente puro, no tóxico, biocompatible y tiene una amplia habilidad en las distintas composiciones y formas. Esto le atribuye una considerable gama de aplicaciones en varios campos de la medicina y ciencia. No obstante, su incapacidad para absorber agua luego de estar deshidratado y el funcionamiento inadecuado reduce dicho atractivo, de ahí la obligación de su modificación.<sup>22</sup>

### 1.3.1.2. Nanofibras de celulosa, características fuertes y resistentes

La nanofibra de celulosa con elevada cristalinidad posee una gran rigidez y fuerza mecánica, en cambio, su longitud es excesivamente corta para ser usada como fibras de elementos compuestos estructurales y gentiles con el medio ambiente. El proceso de elaboración de fibra larga de material de celulosa por medio de la suspensión NFC mediante estirado, hilado y secado. El impacto de la relación de estiramiento y la velocidad de hilado sobre las propiedades mecánicas que existen en las fibras elaboradas. En consecuencia esto determina que se puede elaborar una fibra larga de material de celulosa resistente y compacta mediante el empleo de la reticulación iónica, examinando la velocidad de hilado, secado y estirado.<sup>21</sup>

**Figura 5.** Esquema de proceso de fibra de celulosa (hilado, reticulación, lavado, secado y estiramiento)



**Fuente:** <sup>21</sup>



### 1.3.1.3. Preparación y caracterización química de NFC

Las muestras de celulosa y hemicelulosa previamente identificadas son utilizadas para la elaboración de NFC. A continuación, en la Tabla 1. Se presentan las propiedades fisicoquímicas. Las muestras de celulosa y hemicelulosa son secadas a temperatura ambiente hasta llegar a un porcentaje aproximado de 90% de cantidad seca antes de usar.<sup>23</sup>

Para cada biomasa, se da una suspensión NFC más firme y estable (más rendimiento gravimétrico) que se pudo observar en las muestras de holocelulosa (fracción de polisacáridos formada en celulosa y hemicelulosas) y se procede a la eliminación de extractos y la lignina que está presente en el material natural. Por otro lado, en las muestras de abeto (*abies alba*), sólo se pudo observar una ligera diferencia en este parámetro. Visualmente, la creación del NFC se vio beneficiado por la aparición de hemicelulosas en las muestras, la creación de un gel transparente al principio de la desfibradora, proceso en donde se utilizan un par de cámaras diminutas (200–100  $\mu\text{m}$ ). Desde que las muestras de celulosa y hemicelulosa fueron secadas antes de la elaboración del NFC, es probable que se hayan originado ciertos enlaces de hidrógeno irreversibles, lo que puede llegar a afectar en gran parte al proceso de nano fibrilación. La aparición de hemicelulosas en las muestras puede desempeñar las dos funciones más importantes en el avance de la nano fibrilación.<sup>24</sup>

En el proceso de secado, las hemicelulosas impiden la combinación de las microfibrillas cubriéndose físicamente. Mientras que, en la humectación, las hemicelulosas se moldean, lo que disminuye la fuerza de cohesión entre las microfibrillas. Las muestras de abeto (*abies alba*) eran las más estables (más rendimientos gravimétricos) en el desarrollo de los de NFC de las muestras de abedul(*betula*) (Tabla 1), lo más importante es la diferencia que hay entre las muestras de abedul y abeto es la significativa conservación de las hemicelulosas en holocelulosa de muestra de celulosa y abeto.<sup>23</sup>

**Tabla 1.** Efecto de la composición química de las muestras sobre el rendimiento NFC

<b>Muestras</b>	<b>Rendimiento NFC* (wt. %)</b>	<b>Hombre/Glc proporción</b>
<b>Hemicelulosas (%)</b>		
<b>Abedul Holocelulosa</b>	25.9 ± 4.0	0.05
<b>Celulosa</b>	9.7 ± 1.1	0.04
<b>Abeto Holocelulosa</b>	40.4 ± 1.2	0.33
<b>Celulosa</b>	37.7 ± 0.3	0.21

**Fuente:** <sup>23</sup>

#### 1.4. Oxidación TEMPO

El radical nitroxilo orgánico, TEMPO (2, 2, 6,6-tetrametil piperidina- N - oxilo), presenta una gran diversidad en estudios industriales ya que cuenta con una variedad de innovaciones químicas. Mediante las inquietudes medioambientales y de carácter económico, la recuperación y reutilización de TEMPO son de suma importancia hoy en día. Las investigaciones nos muestran que los últimos avances más relevantes son ejecutados mediante la comunidad científica con el TEMPO sobre varios materiales de soporte orgánico e inorgánico para su recuperación y reutilización, y entendemos la actividad y estabilidad, con los procedimientos. Además se sintetiza la amplia gama de aplicaciones de TEMPO en formas tanto homogéneas como heterogéneas en innovaciones químicas, desde el ajuste de métodos en química sintética hasta el uso en química de polímeros.<sup>25</sup>

Los nitroxilo cíclicos, son mejor simbolizados por TEMPO (2, 2, 6,6-tetrametil piperidina-N-oxilo) y sus derivados, son radicales constantes que revelan el importante comportamiento redox. Se conoce como un radical libre debido a su bajo peso molecular, el TEMPO se ha manipulado efectivamente como un reactivo o un catalizador en un extensa gama de procesos industriales y estudios de laboratorio.<sup>3</sup>

En otras aplicaciones significativas que contienen la química sintética, el TEMPO ha estado como catalizador muy adecuado para las transformaciones de grupos funcionales, como oxidaciones C-C y formaciones de enlaces C-N, y la síntesis de productos naturales; en química de polímeros, el TEMPO se ha manipulado constantemente en nitróxido mediado polimerización (NMP), ya que admite la síntesis de polímeros, principalmente para compuestos orgánicos. Además, el TEMPO se halla actualmente en las sondas de espín que son utilizadas con una gran eficacia en imágenes por resonancia magnética (IRM), también

para realizar experimentos de resonancia de espín de electrones (ESR). Conjuntamente se propuso la aplicabilidad en sondas fluorescentes y en la química de alimentos.<sup>25</sup>

#### ***1.4.1. Nanofibras de celulosa oxidada con TEMPO***

Las nanofibras de celulosa (NFC) son particulares de un ancho y largo de 3 nm y 1 µm, relativamente el (2, 2, 6,6-tetrametil piperidina-N-oxilo) TEMPO, que procede a la oxidación mediada por radicales 1-oxilo (TEMPO) en condiciones acuosas y su descomposición mecánica suave de la celulosa oxidada en agua. Las nanofibras de celulosa (NFC) oxidada con TEMPO (TOCN), son derivadas con nuevos nanomateriales cristalinos de base orgánico con estudios en las industrias de alta tecnología. Los grupos carboxilato están presentes de modo densa, regular y selectiva en las superficies cristalinas de TOCN, que se obtienen al intercambiarse de iones de modo efectivo con otros grupos de carboxilato de alquilamonio y de metal en agua para intervenir las propiedades biodegradables, estables e hidrofílicas e hidrofóbicas de la nanofibra oxidada con TEMPO (TOCN).<sup>26</sup>

En el diferente pre tratamientos antes mencionados, la oxidación con el reactivo TEMPO es el principal método popular a nivel de laboratorio, durante esta época. Primordialmente, la reacción oxida el C6 de la unidad de D- glucosa al sustituir el grupo –OH de ese carbono por un grupo COOH. El reactivo NaClO o NaClO<sub>2</sub> se lo utiliza como agentes oxidantes en presencia del reactivo NaBr en condiciones alcalinas; el reactivo catalizador es el TEMPO y sus semejantes son radicales nitroxilo solubles en agua, que están dispuestos comercialmente y constantes, la cual la mayor parte posee un resultado negativo para la prueba de Ames.<sup>26</sup>

Las oxidaciones mediadas por el reactivo TEMPO se aplican con gran frecuencia principalmente a las pulpas de madera blanqueadas que son comercialmente disponibles, además se pueden utilizar en otras fuentes como materia prima para la fabricación de nanofibras de celulosa (NFC).<sup>26</sup>

Mediante las nanofibras de celulosa (NFC) oxidadas con el reactivo TEMPO estas presentan unos resultados mayores a la fibrilación y transparencia, y los precios de elaboración pueden ser mayores que otros tipos de NFC con diversas metodologías de pre tratamiento para su elaboración.<sup>21</sup>

Esto es contrastado ya que, mediante la oxidación mediada por TEMPO, ciertamente nos ayuda a disminuir el número de pasos a través de un homogeneizador a una elevada presión, ya que es un reactivo respectivamente caro ya que su precio suele ser mayor que el costo de la energía eléctrica.<sup>27</sup>

## **1.5. Caracterización del material**

### ***1.5.1. Titulación Boehm***

Mediante el método de titulación boehm podemos evaluar algunos aspectos prácticos del método de valoración, ya que se puede obtener resultados fiables en la cuantificación de grupos superficiales. Se emplean criterios analíticos como exactitud, repetibilidad, precisión y robustez. La Titulación Boehm (TB) se fundamenta por su clasificación de tres categorías: carboxílicos, lactónicos y fenólicos. La titulación de Boehm reside en que los ácidos neutralizan las bases y las bases en cambio se neutralizan con ácidos, ambos en su mayor concentración. Se manejan las diferentes bases de reacción ( $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ,  $\text{NaOH}(\text{aq})$ ) y se estudian los tiempos de tratamiento. Además, se puede estudiar como una forma fiable en cantidades mínimas del material de carbono por medio del uso de un valorador automático combinado con un electrodo de pH. Se menciona que mediante la titulación indirecta con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  da como mejor resultado con la mayor precisión y exactitud de titulación a pesar de la menor fuerza de la base en comparación con el  $\text{NaOH}$ . Mediante la titulación boehm (TB) se aplica con  $\text{NaOH}$  para que neutralice los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos; en cambio mediante la titulación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  este neutraliza los grupos carboxílico y lactónicos y también se denomina la titulación de  $\text{NaHCO}_3$  solo neutraliza los grupos carboxílicos. Posteriormente, suministramos un procedimiento operativo estándar para obtener resultados con alta precisión durante la titulación Boehm.<sup>28</sup>

### ***1.5.2. Microscopía electrónica de barrido***

La definición de microscopía electrónica de barrido (SEM), es un método muy importante en donde nos permite visualizar y estudiar la morfología de la superficie del material y se presenta en términos del componente principal del instrumento y paso a paso el proceso del sistema SEM. Este equipo cuenta con un dispositivo que se lo denomina filamento, en donde

esta genera un haz de electrones para poder iluminar a la respectiva muestra y previo a esto con diversos detectores en donde se almacenan los electrones en que se generan por la interacción en su superficie para que pueda elaborar una imagen en donde se recopila las diversas características. Ya que realiza mediante dibujos esquemáticos. Con los componentes de la microscopía electrónica de barrido (SEM), esta proporciona las imágenes para comprender el procedimiento de trabajo de una manera fácil y verdadera. La capacidad del espectrómetro de dispersión de energía (EDS). La existencia de la capacidad de EDS con el instrumento SEM es muy esencial para la cualitativa y cuantitativa análisis de cualquier espécimen.<sup>29</sup>

### ***1.5.3. Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)***

Los avances de la última década y los aspectos modernos de la espectroscopia de infrarrojo se examinan y revisan críticamente. Se presentan y discuten instrumentación innovadora, destacada por instrumentos portátiles y de imágenes. Debido a estos avances, esta técnica analítica experimenta continuamente un renovado interés. También se abordan los inconvenientes y los malos usos de la técnica y sus herramientas matemáticas de apoyo. Los principales logros en el campo se muestran de manera crítica, con el fin de comprender por qué la técnica ha encontrado una aplicación intensiva en las más diversas y modernas áreas de importancia analítica durante los últimos diez años.<sup>30</sup>

Esta técnica explora la superficie de la muestra punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones haciendo un barrido sobre la muestra, y genera la imagen a partir de los electrones dispersados sobre la misma. Este tipo de micrografías otorga información acerca de la morfología de la muestra, en el caso de esta investigación dará información acerca del tamaño de las microfibras y se podrá identificar si aún se tienen algunos otros elementos indeseables en la celulosa.

## **1.6. Adsorción**

Mediante el proceso de adsorción es considerado como uno de los mejores procesos de separación y purificación más utilizados, ya que en la adsorción se produce por la formación de enlaces físicos- químicos entre un medio sólido poroso y una mezcla de líquido o gas

fluido multicomponente. La incorporación de las sustancias químicas con la fase sólida se conoce generalmente como sorción. Entre la diferencia entre absorción y adsorción en que en la absorción las moléculas penetran en una matriz tridimensional, mientras que en la adsorción las moléculas se adhieren a una matriz bidimensional. La adsorción generalmente se describe como proceso de quimisorción o fisisorción basada en la fuerza de interacción entre el adsorbato y el sustrato. Mientras que la quimisorción ocurre cuando se forma un enlace covalente entre el adsorbato y el sustrato ya sea compartiendo o transfiriendo electrones. Las interacciones de quimisorción son dos órdenes de magnitud más fuertes que las de fisisorción. En la quimisorción, se forma una monocapa de adsorbato sobre el adsorbente mientras que en la fisisorción tiene lugar con la formación multicapa de adsorbato sobre adsorbente. La fisisorción tiene baja entalpía y ocurre a baja temperatura por debajo del punto de ebullición del adsorbato, y es reversible. La quimisorción tiene una alta entalpía y ocurre a todas las temperaturas y es irreversible. Además, el calor isostérico se considera como una de las cantidades básicas de los estudios de adsorción.<sup>31</sup>

### ***1.6.1. Bioadsorción***

El método de bioadsorción ha sido conocido por muchas décadas, en que los biosorbentes ofrecen una mejor ventaja sobre los materiales convencionales y que la tecnología es más competitiva frente a los procesos convencionales. La bioadsorción es un proceso físico-químico en el que la concentración del adsorbato, en este contexto los metales pesados, se adsorbe en la bio-superficie. En general, esta superficie biológica no es biomasa viva, es un mecanismo rápido y reversible que une iones metálicos de soluciones acuosas en grupos funcionales.<sup>32</sup>

La bioadsorción se está convirtiendo en una de las mejores alternativas en el potencial para el tratamiento de aguas residuales, especialmente para la remoción de metales pesados, sin embargo se siguen realizando estudios experimentales antes de considerar esta aplicación a escala industrial, principalmente por lo inestable y baja capacidad de resistencia mecánica de la biomasa, a pesar de estas desventajas, la bioadsorción tiene muchas otras ventajas en comparación con otros tratamientos, por ejemplo, su alta eficiencia para una amplia gama de condiciones de pH y temperatura, fácil recuperación de material adsorbido y bajo costo de

producción, además de poseer una ventaja adicional de trabajar con biomasa inerte lo cual reduce la posibilidad de contaminación, efectos tóxicos y actividades metabólicas.<sup>32</sup>

### ***1.6.2. Estudio de pH***

El estudio de pH es considerado como uno de los principales parámetros más significativos en el proceso de adsorción debido a que incide mucho en la acidez que presenta en la carga neta de la superficie del adsorbente. Hay diferentes formas en las que el pH influye claramente en la capacidad de adsorción, así como; el estado de sitios activos de la biomasa, variación de pH y la disponibilidad para enlazar compuestos en disolución, los valores de pH con valores muy extremos que podrían dañar la estructura porosa del material adsorbente y es indispensable la especificidad y solubilidad del metal.

### ***1.6.3. Estudio de equilibrio***

Se denomina que el estudio de equilibrio es más conocido como isotermas de adsorción, ya que mediante esta técnica interceptan una descripción específica con respecto al comportamiento de las interacciones entre adsorbato-adsorbente, la cual suministra una información relevante sobre la capacidad de adsorción estudiada. La capacidad de adsorción y bioadsorción de un adsorbente específico se logra estudiar mediante una función en los cationes metálicos, existen varios modelos de isotermas dentro del estudio de equilibrio entre los más usados son Langmuir, Freundlich y SIPS.

#### ***1.6.3.1. Isoterma de Langmuir***

El isoterma de Langmuir, es diseñado importantemente para poder describir la adsorción en fase gas-sólida, también se lo puede manejar para la cuantificación y contraste de la capacidad de adsorción de varios adsorbentes. El estudio de equilibrio Langmuir explica la cobertura de la superficie al equilibrar las tasas relativas de adsorción y desorción. La adsorción es igual a la fracción de la superficie del adsorbente que está abierta, mientras que la desorción es proporcional a la fracción de la superficie del adsorbente que está cubierta.<sup>33</sup>

La ecuación de Langmuir se puede escribir en la siguiente forma lineal:

$$q_e = \left( \frac{q_{max} * b C_e}{1 + b C_e} \right) \quad (1)$$

**Donde:**

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

$q_e$  = Capacidad de adsorción en el adsorbente en equilibrio (mg/g)

$q_{max}$  = Capacidad máxima de cobertura de monocapa (mg/g)

$b$  = Constante de isoterma de Langmuir (L/mg)

### ***1.6.3.2. Isoterma de Freundlich***

El isoterma de Freundlich es adaptable a los procesos de adsorción que ocurren en las superficies heterogéneas. Este isoterma da una expresión que define la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías.

La forma lineal de la isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

**Donde:**

$q_e$  = Capacidad de adsorción presente en el adsorbente (mg/g)

$K_F$  = Constante de Freundlich  $mg^{1-1/n} / g \times L^{1/n}$

$n$  = Intensidad de adsorción

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

### ***1.6.3.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich***

El estudio de equilibrio en las isotermas de Langmuir-Freundlich que incluyen el conocimiento de las superficies heterogéneas de adsorción. Ya que cuenta con la distribución de la energía en la superficie heterogénea del adsorbente. Y se presenta a una baja



concentración de adsorbato, mediante este modelo se convierte en el modelo de isoterma de Freundlich, mientras que a una alta concentración de adsorbato se convierte en la isoterma de Langmuir. Se puede formular de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_{MLF}(K_{LF}C_e)^{MLF}}{1+(K_{LF}C_e)^{MLF}} \quad (3)$$

**Donde:**

$q_e$  = Cantidad de adsorción presente en el adsorbente (mg/g)

$C_e$  = Concentración de equilibrio. (Mg/L)

$q_{MLF} K_{LF}^{MLF}$  = Donde es la capacidad máxima de adsorción de Langmuir-Freundlich (mg/g), es la constante de equilibrio para sólidos heterogéneos, y es un parámetro heterogéneo y se encuentra entre 0 y 1.

Estos parámetros se pueden obtener utilizando técnicas de regresión no lineal.<sup>33</sup>

#### 1.6.3.4. Modelo de isoterma SIPS

El modelo de isoterma (SIPS) se caracteriza por el comportamiento del proceso de adsorción en el que describe fuertemente la heterogeneidad de la superficie de adsorción y su ecuación se proporciona de la siguiente manera.<sup>34</sup>

$$q_e = \frac{q_{max}K_s C_e^{1/ms}}{1+K_s C_e^{1/ms}} \quad (4)$$

**Donde:**

$q_e$  = Capacidad de adsorción presente en el adsorbente (mg/g)

$n$  = Intensidad de adsorción

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

$q_{max}$  = Capacidad máxima de adsorción de SIPS (mg/g)

$K_s$  = Constante de equilibrio de SIPS (L/mg)

$ms$  = Exponente del modelo SIPS

Este es un modelo empírico igual que el de Freundlich, y en su forma matemática es similar al modelo de Langmuir, el modelo de Sips presenta un límite finito cuando la concentración del soluto en la fase acuosa es suficientemente alta. El modelo de Sips también es conocido como el modelo Langmuir-Freundlich.<sup>35</sup>

Donde la ecuación SIPS logra un mejor ajuste a altas presiones ya que combina las ecuaciones de Freundlich y Langmuir, y ha sido aplicada como una “*isoterma de Freundlich generalizada*”.<sup>35</sup>

## CAPÍTULO II

### 2. METODOLOGÍA

#### 2.1. Tipo de investigación

La presente investigación está basada en un estudio experimental, analítico y comparativo.

#### 2.2. Ubicación de la Investigación

Los ensayos experimentales se los realizó en el Laboratorio de Investigaciones: Área de Biomateriales de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala, donde se procedió a realizar la preparación del material adsorbente, realizar estudios de caracterización del material, y estudios de adsorción.

#### 2.3. Materiales, Reactivos y Equipos

##### 2.3.1. *Materiales*

- Bata de laboratorio
- Mascarilla
- Guantes
- Papel filtro liso
- Embudos de vidrio
- Tubos de ensayo de vidrio
- Tubos falcon de 15ml y 50ml
- Vasos de precipitación de 25ml- 50ml- 100ml- 250ml- 500ml
- Balones volumétricos de 10ml- 25ml- 50ml- 100ml- 250ml- 1000ml
- Pipetas volumétricas 5ml- 10ml- 25ml
- Pipetas graduadas 1ml- 2ml- 5ml- 10ml
- Pera de succión
- Gradillas
- Piseta
- Espátula

- Bureta
- Varilla de agitación
- Luna de reloj
- Micro pipeta de 100ul-1000ul
- Papel aluminio
- Frascos ámbar
- Frascos de vidrio
- Agitador magnético
- Difusores
- Jeringuillas
- Soporte universal

### ***2.3.2. Reactivos***

- TEMPO
- NFC
- Bromuro de Sodio (NaBr)
- Hipoclorito de sodio (NaClO) 12%
- Cloruro de sodio (NaCl) 0,01M
- Óxido de itrio ( $Y_2O_3$ , Pureza:99.99% Sigma Aldrich, USA)
- Hidróxido de sodio (NaOH) 0,05M- 0,5M
- Carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) 0.05M
- Bicarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ ) 0.05M
- Ácido clorhídrico (HCl) 0.05M
- Solución Itrio 100ppm- 2000ppm
- Fenolftaleína 1%
- Ácido nítrico ( $HNO_3$ ) 0.01M
- Agua desionizada
- Agua destilada
- Nitrógeno gaseoso ( $N_2$ )

### ***2.3.3. Equipos***

- Balanza analítica (SHIMADZU AUX 200)
- Plancha de agitación (CIMAREC)
- pH metro (METTLER TOLEDO)
- Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
- Espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente (ICP-OES). Modelo: Optima 8000; Marca: Perkin Elmer
- Campana de extracción
- Cámara de secado para liofilizar

## **2.4. Desarrollo Experimental**

### ***2.4.1. Obtención de las nanofibras de celulosa (NFC)***

Para la obtención de las nanofibras de celulosa (NFC), se obtuvo principalmente la celulosa bacteriana (BC) ya fue extraída de nata de coco cruda, misma que fue utilizada como materia prima. La celulosa bacteriana se purificó mediante varios lavados con agua destilada, mezclándola en una licuadora convencional aproximadamente cinco minutos; luego se trató con NaOH a 1N a una temperatura de 90°C por una hora, una vez que se cumplió con el tiempo estipulado se volvió a lavar y enjuagar con agua destilada, hasta poder llegar a su neutralidad.<sup>36</sup>

Luego que ya se obtuvo la celulosa bacteriana purificada se tomó una pequeña porción y se liofilizó a una temperatura de -50°C durante aproximadamente 48 horas. Las muestras procedieron a secarse y fueron micronizadas por un molino de rotor a diferentes velocidades y luego fueron traspasadas a un tamiz vibratorio. El tamaño de la partícula de fracción de  $\leq 50 \mu\text{m}$  fue recolectado y asignado como microfibra de celulosa bacteriana, para la realización del tratamiento de ácido.<sup>36</sup>

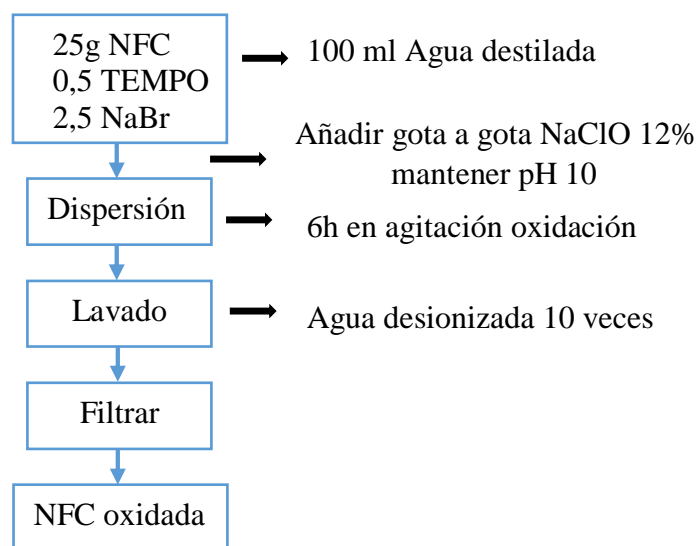
La hidrólisis se procedió a culminar y se vertió a la suspensión en agua destilada llevando una agitación mecánica por un periodo de media hora. Luego con la solución obtenida se llevó a varios lapsos de centrifugación y lavado con agua destilada a una temperatura de 5°C durante 20 minutos, una vez que llegó a su respectiva neutralidad se trató con el ácido

purificado y se liofilizó (INIAP-Pichilingue) una parte de la celulosa bacteriana ya tratado, micronizadas y se le asignó como nanofibra de celulosa (NFC).<sup>36</sup>

#### 2.4.2. Oxidación con el reactivo TEMPO del material adsorbente

Para poder oxidar el material adsorbente (NFC) con el reactivo TEMPO, se procedió a preparar una solución añadiendo: 0,5 gramos de TEMPO y 2,5 gramos de NaBr en soluciones líquida a un pH 10, y procedió a realizarse la oxidación mediante la solución de NaClO 12% como el oxidante primario añadiendo 25 g de NFC. Luego se procedió a dejar en agitación por un periodo de seis horas y, se lavó 10 veces con agua desionizada, se procedió a realizar la respectiva filtración para finalmente obtener el material NFC+TEMPO.<sup>37</sup> La Figura 6 muestra el procedimiento de oxidación TEMPO de las NFC.

**Figura 6.** Diagrama de flujo del proceso de preparación de la muestra



Fuente: <sup>37</sup>

## 2.5. Caracterización del material

### 2.5.1. Titulación Boehm

Para la titulación de Boehm se procedió a pesar 0.125 gramos de los materiales adsorbentes NFC y NFC+TEMPO. A los cuales se les agregó un volumen de 25 mL para proceder a realizar la preparación de las muestras utilizando los siguientes reactivos:

- Bicarbonato de sodio:  $\text{NaHCO}_3$  (0.01 M), este va a neutralizar los grupos carboxílicos que se encuentren presentes.
- Carbonato de sodio:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.01 M), neutralizará a los grupos carboxílicos y lactónicos.
- Hidróxido de sodio:  $\text{NaOH}$  (0.01 M), neutralizará todos los ácidos.
- Ácido clorhídrico:  $\text{HCl}$  (0.01 M), este neutralizará todas las bases.

Luego que se procedió a colocar las soluciones antes mencionadas en tubos falcon que contenían por separado los materiales adsorbentes, fueron sometidos a agitación por 24 horas, para posteriormente filtrarlas.

Seguidamente se tomó una alícuota de 5 ml de las soluciones filtradas, para empezar a neutralizar, excepto de la solución filtrada de  $\text{HCl}$  se tomó una alícuota de 15 ml, en la que se neutralizó de la siguiente manera:

- 10 ml de  $\text{HCl}$  (0.01M) para la solución de  $\text{NaHCO}_3$
- 15 ml de  $\text{HCl}$  (0.01M) para la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 10 ml  $\text{HCl}$  (0.01M) para la solución de  $\text{NaOH}$

Una vez colocadas las respectivas alícuotas en las muestras filtradas, se procedió a la desgasificación con nitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2$ ) por 15 minutos. Posteriormente se le añadió indicador fenolftaleína al 1%, para facilitar el punto de viraje de las soluciones. Se procedió a titular con solución de  $\text{NaOH}$  (0.01M) por retro titulación, el proceso se sigue repitiendo durante todo este proceso. Se debe tener en cuenta que con la muestra de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) se titularán directamente con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$  0.01 M).<sup>38</sup>

Para poder realizar los cálculos correspondientes el total de carboxílicos, ácidos, básicos y fenólicos se emplearon las fórmulas de las ecuaciones 5 y 6:

$$[\text{HCL}]V_{\text{HCL}} = [\text{NaOH}]V_{\text{NaOH}} + \left( \frac{n_{\text{HCL}}}{n_{\text{B}}} [\text{B}]V_{\text{B}} - n_{\text{CSF}} \right) \frac{V_a}{V_b} \quad (5)$$

$$n_{\text{CSF}} = \frac{n_{\text{HCL}}}{n_{\text{B}}} [\text{B}]V_{\text{B}} - [\text{HCL}]V_{\text{HCL}} - [\text{NaOH}]V_{\text{NaOH}} \frac{V_a}{V_b} \quad (6)$$

**Donde:**

**[B]:** Concentración de la base mezclada con el material adsorbente.

$V_B$ : Volumen de la base mezclada con el material adsorbente.

$n_{CSF}$ : Moles de funcionalidades en la superficie que reaccionaron con la base.

$V_a$ : Volumen de la alícuota de  $V_b$ .

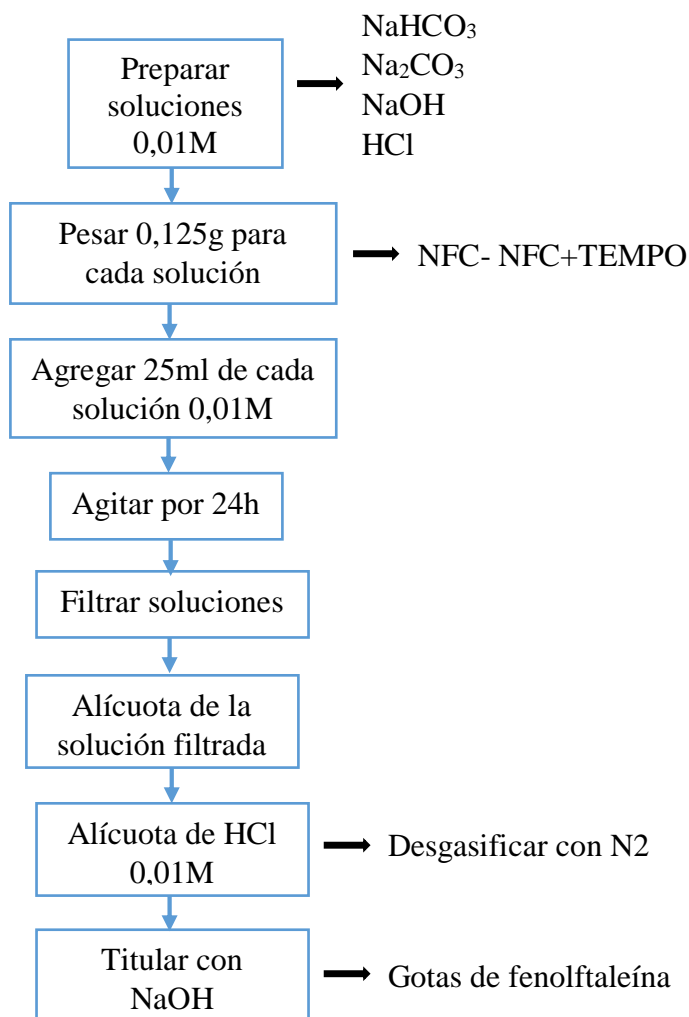
$[HCL]$ : Concentración de ácido agregado a la alícuota tomada de la muestra original.

$V_{HCL}$ : Volumen de ácido agregado a la alícuota tomada de la muestra original.

$\frac{n_{HCL}}{n_B}$ : Ratio molar de ácido/base.

La Figura 7 muestra el proceso empleado para realizar la Titulación Boehm.

**Figura 7.** Diagrama de flujo del proceso de la titulación de Boehm



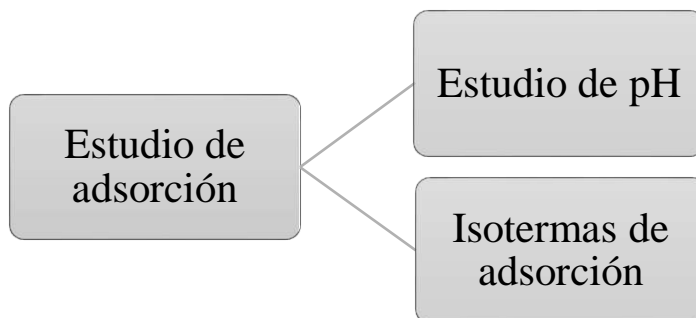
**Fuente:** Elaboración propia



## 2.6. Estudios de adsorción

Se preparó una solución patrón de 2000 mg/L de  $Y_2O_3$  para realizar los análisis de adsorción.

**Figura 8.** Esquema de los estudios de adsorción



**Fuente:** Elaboración propia.

### 2.6.1. Preparación de la solución a partir del $Y_2O_3$

Para la preparación de la solución se procedió a pesar 1.26 g de óxido de itrio para preparar un volumen de 500 mL de solución. Primeramente, se colocó 200 ml de agua destilada en un vaso de precipitación y se llevó a la solución a una temperatura de 100 °C, luego se le fue agregando de poco la solución de óxido de itrio, manteniendo en constante agitación, al mismo tiempo se le agregó diferentes partes de alícuota de ácido nítrico, en la que dio un total de tres ml de solución. Ya que se culminó con el debido proceso se dejó enfriar la solución y se lo traspasó en un balón volumétrico de 500 ml, es así como obtuvimos nuestra solución patrón en una concentración de 2000 mg/L. Para determinar las masas de las que se requiere del compuesto a su definida concentración se aplicó la ecuación 7:

$$\text{conc} * \frac{Pm}{Z} * \frac{Vp}{Vt} \quad (7)$$

**Donde:**

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

**Pm:** peso molecular del compuesto ( $Y_2O_3$ )

**Z:** peso atómico del elemento (gramos de Y)

**Vp:** volumen a preparar (litros)

**V<sub>t</sub>**: volumen total (1 litro)

### ***2.6.2. Dilución de la solución de Óxido de itrio***

Se procedió a tomar una alícuota de 12,5 mL de la solución madre óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) concentración de 2000 mg/L y se vertió en un balón volumétrico de 250 mL, luego se le fue agregando poco a poco agua destilada hasta llegar a su aforo. Es así como obtuvimos el óxido de itrio diluido a una concentración 100 mg/L. Para determinar el volumen que se requiere de la solución patrón se aplicó la fórmula 8:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (8)$$

**Donde:**

**C<sub>1</sub>**: Concentración inicial

**V<sub>1</sub>**: Volumen inicial

**C<sub>2</sub>**: Concentración deseada

**V<sub>2</sub>**: Volumen a preparar estudio de pH

### ***2.6.3. Preparación de muestras para previos análisis de la adsorción en espectrometría de emisión atómica (ICP)***

Se realizó una relación de 1 g/L para cada muestra, se preparó en un volumen de 25 ml de solución y 0,025 gramos del material adsorbente. Las previas lecturas de concentración inicial y final del itrio se las realizó mediante el equipo de Espectrometría de emisión atómica (ICP), que se encuentra en el laboratorio de suelos en el Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) en la estación Pichilingue-Quevedo.

### ***2.6.4. Estudios de Adsorción***

#### ***2.6.4.1 Estudio del pH óptimo de adsorción***

En el presente trabajo de investigación se realizará pruebas de pH para los materiales NFC y NFC+TEMPO para determinar el pH óptimo de adsorción. Los valores que se utilizaron fueron de pH 1, 3 y 5 con una concentración de 50 mg/L de itrio. Este estudio se lo realizó

por duplicado manteniéndolo en agitación por 24 horas. Una vez que el material adsorbente culminó con el tiempo estipulado, se procedió a filtrar las muestras para posteriormente leer la concentración final de itrio en la espectrometría de emisión atómica (ICP).

#### ***2.6.4.2 Estudio de equilibrio***

Con el pH óptimo se procedió a realizar los estudios de isotermas. Para ello, se empleó una dosificación de 1 g/L de material adsorbente (NFC y NFC+TEMPO) en soluciones de concentración de 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750 y 1000 mg/L de Itrio. Se dejó las soluciones en agitación durante 24 horas a una temperatura ambiente (25°C). Luego se filtraron las muestras y, fueron llevadas para leerlas en la espectrometría de emisión atómica (ICP).

## CAPÍTULO III

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterización del material adsorbente

##### 3.1.1. Titulación Boehm

Se procedió a identificar la concentración de sitios ácidos, básicos y los grupos funcionales lactónicos, fenólicos y carboxílicos mediante la aplicación de Titulación Boehm. La Tabla 2 presenta los resultados obtenidos mediante la titulación Boehm de los materiales adsorbentes NFC y NFC+TEMPO evaluados en la presente investigación.

**Tabla 2.** Titulación Boehm de los adsorbentes

<b>Grupos</b>	<b>NFC (mmol/g)</b>	<b>NFC+TEMPO (mmol/g)</b>
<b>Total, ácidos</b>	26.37	34.26
<b>Total, fenólicos</b>	11.96	31.50
<b>Total, carboxílicos</b>	22.38	39.10

**Fuente:** Elaboración propia

Se observa diferencia en la cuantificación de grupos de carácter ácido (carboxílicos y fenoles) entre los dos materiales, que corresponde a un aumento significativo en los grupos carboxílicos en las NFCs tratadas con TEMPO, lo cual es producto de la oxidación que estuvieron en contacto con el agente adsorbente.

Sin embargo, también se puede observar que existe un aumento en el total de grupos ácidos, ya que esto es lógico por su buena adsorción que tuvo el material adsorbente en el grupo funcional carboxilo, existe un resultado óptimo los grupos fenólicos ya que esto es considerado a que las nano fibras de celulosa son de origen vegetal, de igual manera los compuestos fenólicos. El cual el material de NFC+TEMPO presenta valores mayores que el material básico (NFC).

## 3.2. Estudio de adsorción

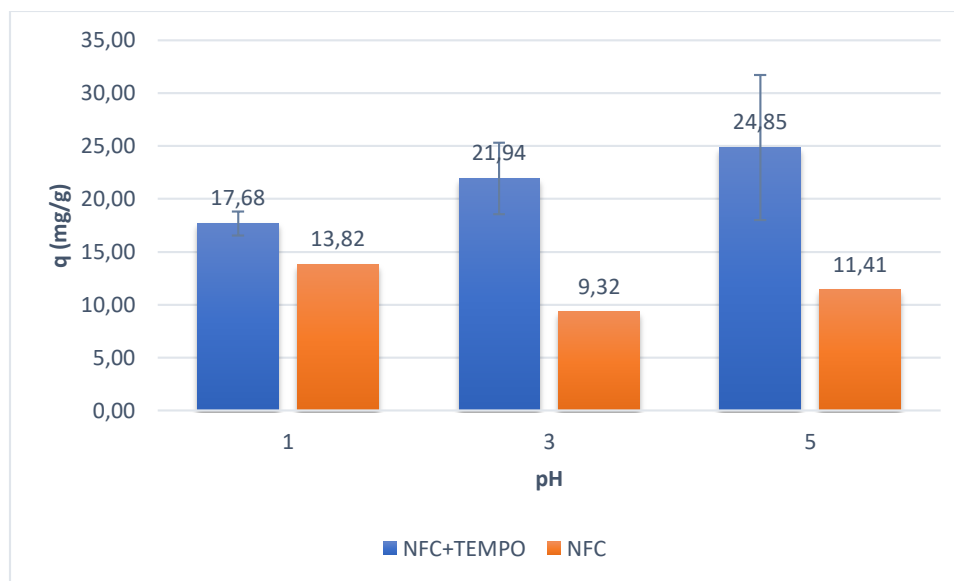
### 3.2.1. Estudio de pH

Este estudio es esencial para el proceso de adsorción, dado que del pH de la solución depende la carga neta superficial del adsorbente, la carga neta del ion a adsorber, y consecuentemente afecta directamente en la capacidad de adsorción del material.

Para la ejecución del estudio de pH se trabajó con dos materiales que son NFC sola y NFC+TEMPO se realizó por duplicado y se procedieron a diferentes rangos de pH (1, 3 y 5). Se utilizó solución de itrio con una concentración de 100 mg/L. En la Figura 9 se observa el porcentaje de adsorción de itrio en relación al pH de la solución. El resultado del estudio del pH presentó una mejor capacidad de adsorción (q) con los valores de R1= 19,99 y R2= 29,71 con una concentración real de 98,041 dando como resultado que la adsorción más óptima es para NFC+TEMPO a pH 5 con el 24,85% de adsorción de itrio. Ver Anexo 14.

En la Figura 9 se presenta el efecto del pH en la adsorción de itrio (NFC y NFC+TEMPO)

**Figura 9.** Efecto de pH en la adsorción de itrio



**Fuente:** Elaboración propia

**Condiciones:** Dosificación 1g/L, Volumen 25 ml, agitación mecánica 150 rpm, tiempo 24 horas, T= 25°C.

### 3.2.2. Estudio de equilibrio

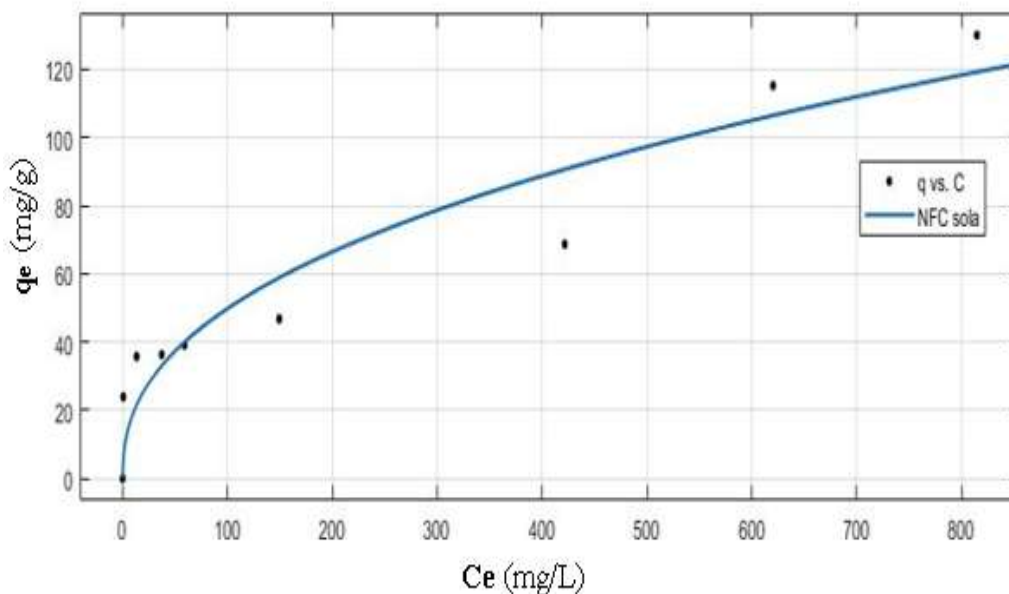
Mediante esta evaluación es posible analizar la interacción del adsorbato y el adsorbente, hasta alcanzar en un punto de equilibrio, se lo realizó con el material adsorbente NFC y NFC+TEMPO a diferentes concentraciones (25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750 y 1000 mg/L de Itrio), para lograr los resultados previos se aplicó modelos matemáticos, con los valores obtenidos en el equipo ICP. (Ver Anexo 15-16)

Es decir mediante las gráficas determinadas se puede reconocer la adsorción de los materiales para establecer su capacidad máxima de adsorción. Los datos obtenidos en la adsorción de equilibrio de NFC y NFC+TEMPO estuvieron sometidos al modelo de Freundlich y SIPS. Conjuntamente es viable llevar los datos a una modelización del proceso de adsorción.

#### 3.2.2.1. Isoterma de Freundlich

Para el estudio de adsorción se obtuvieron los datos en la capacidad de adsorción de Itrio, y este fue realizado mediante el modelo matemático de Freundlich, donde se valorará la NFC sola y NFC+TEMPO, se observa en la siguiente Figura 10.

**Figura 10.** Estudio de equilibrio Itrio con NFC sola (Freundlich)



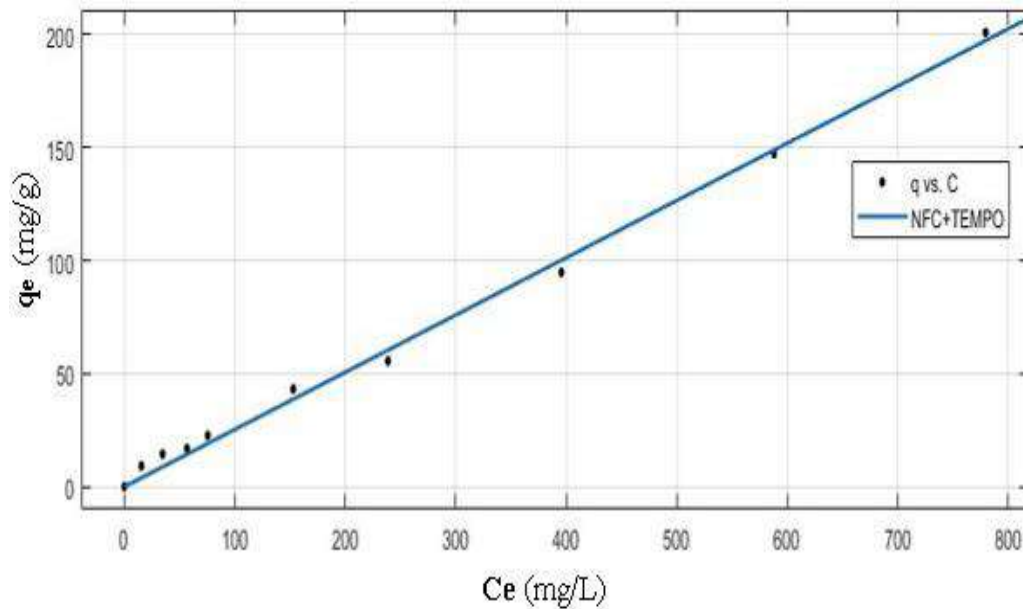
**Fuente:** Elaboración propia

**Condiciones:** Dosis 1g/L, Volumen 25 mL, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 24 horas, Agitación 150 rpm, pH 5

La  $q$  máx. fue de 135 mg/g aplicando los modelos matemáticos nos dio como resultado que el coeficiente de correlación  $r^2$  es de 0,9063 para Freundlich.

En la siguiente Figura 11 se aplicará el material NFC+TEMPO para estudio de equilibrio con Itrio.

**Figura 11.** Estudio de equilibrio Itrio con NFC+TEMPO (Freundlich)



**Fuente:** Elaboración propia

**Condiciones:** Dosis 1g/L, Volumen 25 mL, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 24 horas, Agitación 150 rpm, pH 5

Podemos apreciar en nuestra grafica que el modelo con los datos de NFC+TEMPO se ajusta al modelo de Freundlich con un coeficiente de correlación  $r^2 = 0,9959$  con su  $q$  máx. de 200 mg/g.

Mediante una comparación entre los dos materiales adsorbentes que se realizaron a las mismas condiciones el estudio de equilibrio para la solución itrio, en el que analizamos en

cual obtuvo un mejor resultado y como se puede comparar con las gráficas, observamos que tuvo una mayor adsorción la NFC+TEMPO, ya que tuvo una mayor  $q$  máx.

**Tabla 3.** Resultados de isotermas para Itrio (Freundlich)

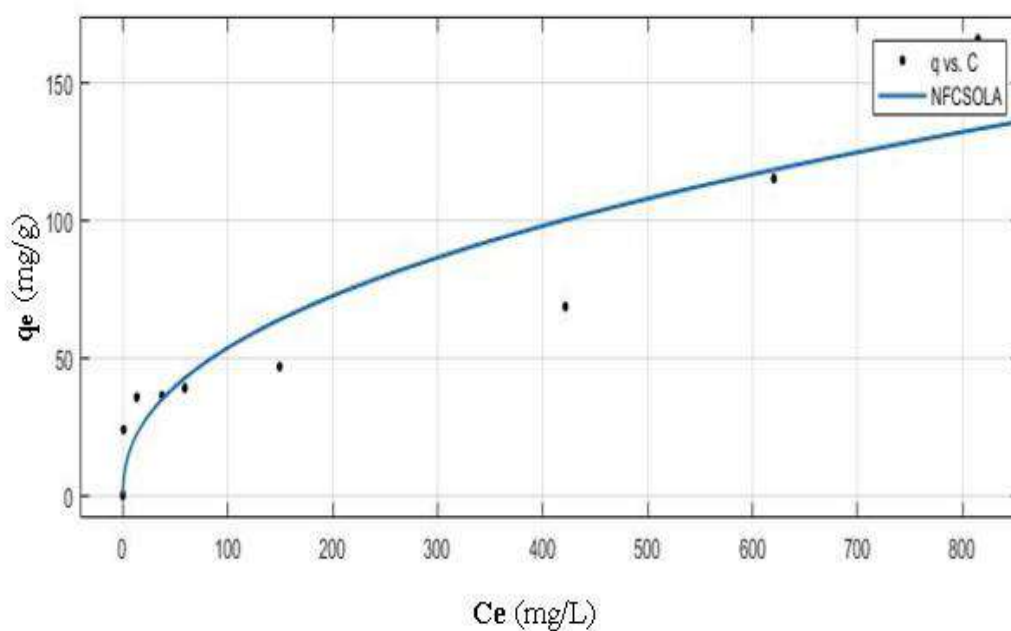
Modelo matemático	Material Adsorbente	$K_F$ $mg^{1-1/n}/g \times L^{1/n}$	$n$	$r^2$
Freundlich	NFC sola	7.336	2.404	0.9063
Freundlich	NFC+TEMPO	0.2529	0.9998	0.9959

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2.2.2. Isotherma de modelo SIPS

Para el estudio de adsorción se obtuvieron los datos en la capacidad de adsorción de Itrio, y este fue realizado mediante el modelo matemático de SIPS, donde se valorará la NFC sola y NFC+TEMPO, se observa en la siguiente Figura 12.

**Figura 12.** Estudio de equilibrio Itrio con NFC sola (SIPS)



**Fuente:** Elaboración propia

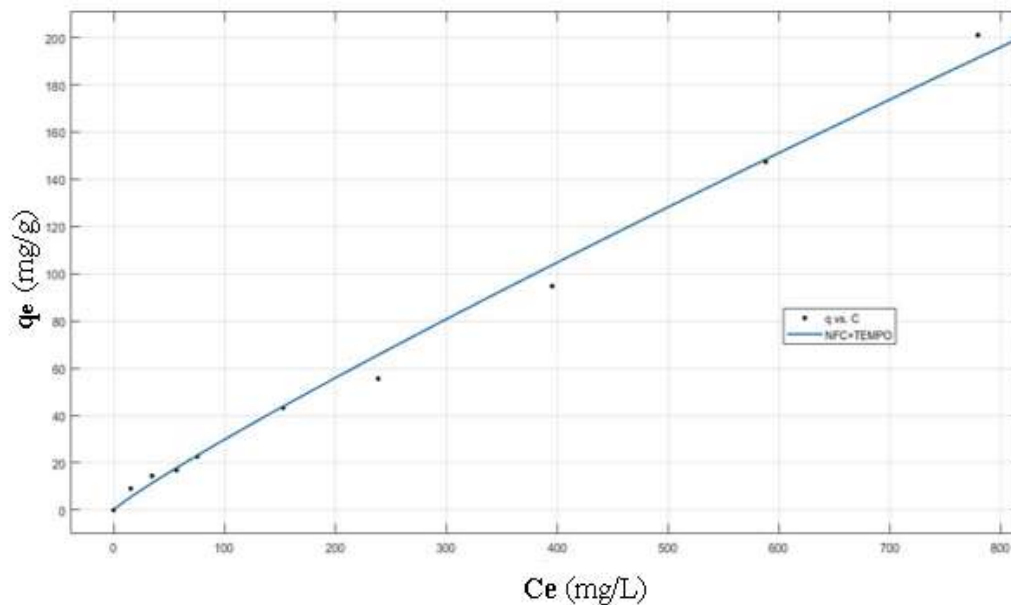
**Condiciones:** Dosis 1g/L, Volumen 25 mL, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 24 horas, Agitación 150 rpm, pH 5



La capacidad máxima de adsorción de SIPS fue de 140 mg/g, resultado de la aplicación del modelo matemático no lineal de SIPS, resultando un coeficiente de correlación  $r^2$  de 0,862 para SIPS.

En la siguiente Figura 13 se aplicará el material NFC+TEMPO para estudio de equilibrio con Itrio.

**Figura 13.** Estudio de equilibrio Itrio con NFC+TEMPO (SIPS)



**Fuente:** Elaboración propia

**Condiciones:** Dosis 1g/L, Volumen 25 mL, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 24 horas, Agitación 150 rpm, pH 5

Podemos apreciar en nuestra grafica que el modelo con los que los datos de NFC+TEMPO se ajusta al modelo de Sips con un  $r^2 = 0,9926$  con su  $q$  máx. de 200 mg/g.

Mediante una comparación entre los dos materiales adsorbentes que se realizaron a las mismas condiciones el estudio de equilibrio para la solución itrío, en el que analizamos en cual obtuvo un mejor resultado y como se puede comparar con las gráficas, observamos que tuvo una mayor adsorción la NFC+TEMPO, ya que tuvo una mayor  $q$  máx.

**Tabla 4.** Resultados de isotermas para Itrio (SIPS)

<b>Modelo matemático</b>	<b>Material Adsorbente</b>	<b>q<sub>ms</sub> (mg/g)</b>	<b>K<sub>s</sub> (L/mg)</b>	<b>ms</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
SIPS	NFC sola	6456	1.8707	2.277	0.862
SIPS	NFC+TEMPO	2.9404	5.0303	1.102	0.9926

**Fuente:** Elaboración propia

## CAPÍTULO IV

### 4. CONCLUSIONES

- En el presente trabajo de investigación se utilizaron las nanofibras de celulosa oxidada con el reactivo TEMPO, para la obtención del material adsorbente para la recuperación de itrio en fase acuosa.
- Mediante la caracterización del material aplicando la Titulación Boehm nos dio como resultado que el material adsorbente más óptimo es NFC+TEMPO ya que cuenta con un total de grupos carboxílicos de 39.10 mmol/g, ácidos 34.26 mmol/g y fenólicos 31.50 mmol/g debido a la oxidación de los grupos OH producida por la acción del reactivo TEMPO.
- Según los estudios de pH para la recuperación de itrio se determinó que el material adsorbente más óptimo es NFC+TEMPO a pH 5; al comparar las capacidades de adsorción mediante ajustes matemáticos Freundlich y SIPS se obtuvo un mejor ajuste con la isoterma de Freundlich obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 200 mg/g de itrio en NFC+TEMPO y su coeficiente de correlación  $r^2$  de 0.9959.

## CAPÍTULO V

### 5. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios más avanzados sobre la transformación estructural de las nanofibras de celulosa para la aplicación en la absorción de metales.
- Efectuar un estudio medio ambiental en el procesamiento de las nanofibras de celulosa aplicadas en tierras raras.
- Determinar estudios de cinética de los materiales adsorbentes ya que este hace referencia entre la relación del adsorbente y el adsorbato para obtener información más precisa respecto al comportamiento en correlación con el tiempo.
- Se recomienda ejecutar estudios de desorción para poder saber cuál es el tiempo de vida útil y de regenerarse el material.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Valdés-Vilchis, S.; Sánchez-Beristain, F.; Bernal, J. P.; Juárez-Aguilar, E. A. Rare Earth Elements and Yttrium (REE+Y) Patterns in Recent Anadara Brasiliana Shells from Playa Norte, Barra de Cazonos (Veracruz, Mexico): Evidence of Anthropogenic Contamination Linked to River Output? *J. South Am. Earth Sci.* **2021**, *110* (May). <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103368>.
- (2) Brito, P.; Prego, R.; Mil-Homens, M.; Caçador, I.; Caetano, M. Sources and Distribution of Yttrium and Rare Earth Elements in Surface Sediments from Tagus Estuary, Portugal. *Sci. Total Environ.* **2018**, *621*, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.245>.
- (3) Serra, A.; González, I.; Oliver-Ortega, H.; Tarrès, Q.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: Effect on Properties and Cost. *Polymers (Basel)*. **2017**, *9* (11), 1. <https://doi.org/10.3390/polym9110557>.
- (4) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. *Nanoscale* **2011**, *3* (1), 71–85. <https://doi.org/10.1039/c0nr00583e>.
- (5) Lee, K.; Jeon, Y.; Kim, D.; Kwon, G.; Kim, U. J.; Hong, C.; Choung, J. W.; You, J. Double-Crosslinked Cellulose Nanofiber Based Bioplastic Films for Practical Applications. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *260* (February), 117817. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117817>.
- (6) Jafari, S.; Wilson, B. P.; Hakalahti, M.; Tammelin, T.; Kontturi, E.; Lundström, M.; Sillanpää, M. Recovery of Gold from Chloride Solution by TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofiber Adsorbent. *Sustain.* **2019**, *11* (5). <https://doi.org/10.3390/su11051406>.
- (7) 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>.
- (8) Swain, N.; Mishra, S. A Review on the Recovery and Separation of Rare Earths and Transition Metals from Secondary Resources. *J. Clean. Prod.* **2019**, *220*, 884–898. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.094>.

- (9) Ganguli, R.; Cook, D. R. Rare Earths: A Review of the Landscape. *MRS Energy Sustain.* **2018**, *5* (1), 1–16. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>.
- (10) Jowitt, S. M.; Werner, T. T.; Weng, Z.; Mudd, G. M. Recycling of the Rare Earth Elements. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *13*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>.
- (11) Cardon, P. Y.; Triffault-Bouchet, G.; Caron, A.; Rosabal, M.; Fortin, C.; Amyot, M. Toxicity and Subcellular Fractionation of Yttrium in Three Freshwater Organisms: *Daphnia Magna*, *Chironomus Riparius*, and *Oncorhynchus Mykiss*. *ACS Omega* **2019**, *4* (9), 13747–13755. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01238>.
- (12) Tickner, B. J.; Stasiuk, G. J.; Duckett, S. B.; Angelovski, G. The Use of Yttrium in Medical Imaging and Therapy: Historical Background and Future Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (17), 6169–6185. <https://doi.org/10.1039/c9cs00840c>.
- (13) LI, D. A Review on Yttrium Solvent Extraction Chemistry and Separation Process. *J. Rare Earths* **2017**, *35* (2), 107–119. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60888-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60888-3).
- (14) Yu, Y.; Yu, L.; Shih, K.; Chen, J. P. Yttrium-Doped Iron Oxide Magnetic adsorbfile:///C:/Users/ASUS/Documents/Downloads/j.jcis.2018.07.017.pdfent for Enhancement in Arsenic Removal and Ease in sepafile:///C:/Users/ASUS/Documents/Downloads/j.jcis.2018.07.017.pdfration after Applications. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *521*, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.046>.
- (15) Yu, L.; Yu, Y.; Li, J.; Chen, J. P. Graphical Abstract Guangdong Key Laboratory of Environmental Pollution and Health , and School of SC. *J. Hazard. Mater.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.068>.
- (16) Zhao, C. M.; Shi, X.; Xie, S. Q.; Liu, W. S.; He, E. K.; Tang, Y. T.; Qiu, R. L. Ecological Risk Assessment of Neodymium and Yttrium on Rare Earth Element Mine Sites in Ganzhou, China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2019**, *103* (4), 565–570. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02690-2>.
- (17) Kumar, A.; Chandra, R. Ligninolytic Enzymes and Its Mechanisms for Degradation of Lignocellulosic Waste in Environment. *Heliyon* **2020**, *6* (2), e03170. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03170>.
- (18) Torres Jaramillo, D.; Morales Vélez, S. P.; Quintero Díaz, J. C. Evaluación de

- Pretratamientos Químicos Sobre Materiales Lignocelulósicos. *Ingeniare* **2017**, 25 (4), 733–743. <https://doi.org/10.4067/S0718-33052017000400733>.
- (19) Marcelo, E.; Aplicaciones, E. Y.; Despolimerización, M. D. E.; La, P. *Lignin, Structure and Applications Depolymerization Methods for Obtaining Aromatic Derivatives of Industrial Interest*; 2013; Vol. 4.
- (20) Kenry; Lim, C. T. Nanofiber Technology: Current Status and Emerging Developments. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, 70, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.002>.
- (21) Kafy, A.; Kim, H. C.; Zhai, L.; Kim, J. W.; Hai, L. Van; Kang, T. J.; Kim, J. Cellulose Long Fibers Fabricated from Cellulose Nanofibers and Its Strong and Tough Characteristics. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17713-3>.
- (22) Salihu, R. Catalyst-Free Crosslinking Modication of Nata-De-Coco-Based Bacterial Cellulose Nanobers Using Citric Acid. 1–21.
- (23) Carvalho, D. M. de; Moser, C.; Lindström, M. E.; Sevastyanova, O. Impact of the Chemical Composition of Cellulosic Materials on the Nanofibrillation Process and Nanopaper Properties. *Ind. Crops Prod.* **2019**, 127 (October 2018), 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.052>.
- (24) Supian, M. A. F.; Amin, K. N. M.; Jamari, S. S.; Mohamad, S. Production of Cellulose Nanofiber (CNF) from Empty Fruit Bunch (EFB) via Mechanical Method. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, 8 (1), 103024. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103024>.
- (25) Beejapur, H. A.; Zhang, Q.; Hu, K.; Zhu, L.; Wang, J.; Ye, Z. TEMPO in Chemical Transformations: From Homogeneous to Heterogeneous. *ACS Catal.* **2019**, 9 (4), 2777–2830. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05001>.
- (26) Isogai, A. Review Development of Completely Dispersed Cellulose Nano Fi Bers. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B 94* **2018**, 94 (4), 161–179.
- (27) Serra, A.; González, I.; Oliver Ortega, H. Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: Effect on Properties and Cost. *Polymers (Basel)*. **2017**, 9 (11).
- (28) Schönherr, J.; Buchheim, J.; Scholz, P.; Adelhelm, P. Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-

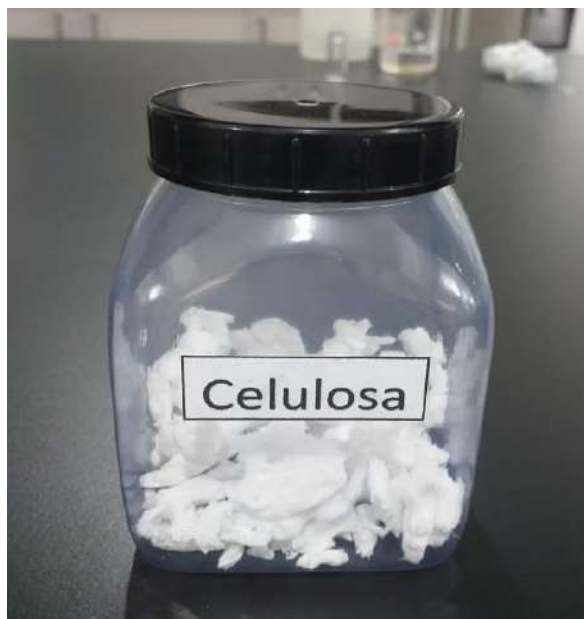
- Containing Surface Groups on Carbon Materials. *C* **2018**, 4 (2), 21. <https://doi.org/10.3390/c4020021>.
- (29) Abdullah, A.; Mohammed, A. Scanning Electron Microscopy ( SEM ): A Review Scanning Electron Microscopy ( SEM ): A Review. *Int. Conf. Hydraul. Pneum.* **2019**, 1–9.
- (30) Pasquini, C. Near Infrared Spectroscopy: A Mature Analytical Technique with New Perspectives – A Review. *Anal. Chim. Acta* **2018**, 1026, 8–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.004>.
- (31) Al-Ghouti, M. A.; Da'ana, D. A. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- (32) Olguín, E. J.; Sánchez-Galván, G. Heavy Metal Removal in Phytoremediation and Phycoremediation: The Need to Differentiate between Bioadsorption and Bioaccumulation. *N. Biotechnol.* **2012**, 30 (1), 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2012.05.020>.
- (33) Ayawei, N.; Ebelegi, A. N.; Wankasi, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *J. Chem.* **2017**, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- (34) Ghalandari, V.; Hashemipour, H.; Bagheri, H. Experimental and Modeling Investigation of Adsorption Equilibrium of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> on Activated Carbon and Prediction of Multi-Component Adsorption Equilibrium. *Fluid Phase Equilib.* **2020**, 508, 112433. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112433>.
- (35) 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>.
- (36) 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>.
- (37) Kaffashaie, E.; Yousefi, H.; Nishino, T.; Matsumoto, T.; Mashkour, M.; Madhoushi, M.; Kawaguchi, H. Direct Conversion of Raw Wood to TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. *Carbohydr. Polym.* **2021**, 262 (November 2020), 117938.



<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117938>.

- (38) Syabania, N. F.; Sudarsono, W.; Rohendi, D.; Syarif, N. Functionality Analysis of Carbon Nanosheet, Oxidized Carbon Nanosheet and Reduced Carbon Nanosheet Oxide by Using Fourier Transform Infra Red and Boehm Titration Method. *J. Phys. Conf. Ser.* **2018**, *1095* (1), 1–6. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1095/1/012028>.
- (39) Trujillo Hernández, C. A.; Toribio Jiménez, J.; Juárez López, A. L.; Ortiz Sánchez, A.; Rendón Villalobos, R.; Calle Pino, G.; El Roble, C.; México, G. Caracterización Estructural Y Térmica de Fibras de Microcelulosa a Partir de Bagazo de Coco. **2017**, *5*, 892–897.

## ANEXOS



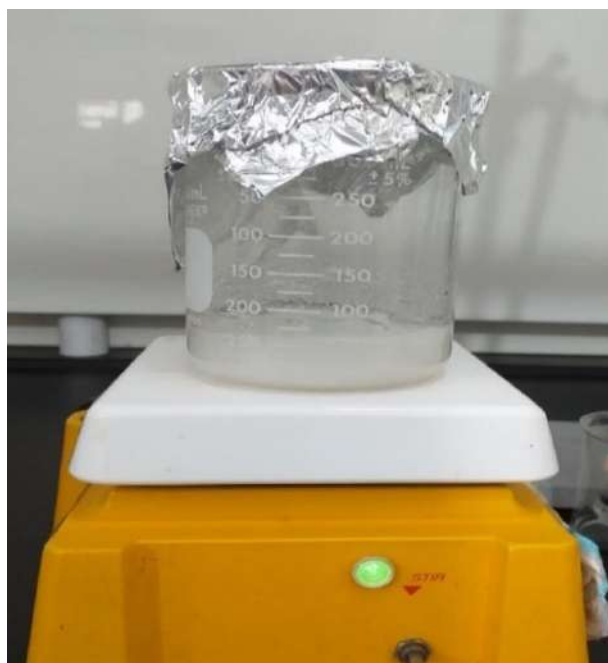
**Anexo 1.** Celulosa Bacteriana (NFC materia prima nata de coco)



**Anexo 2.** TEMPO (2, 2, 6,6-tetrametilpiperidina- N - oxilo)



**Anexo 3.** Solución NaClO 12%



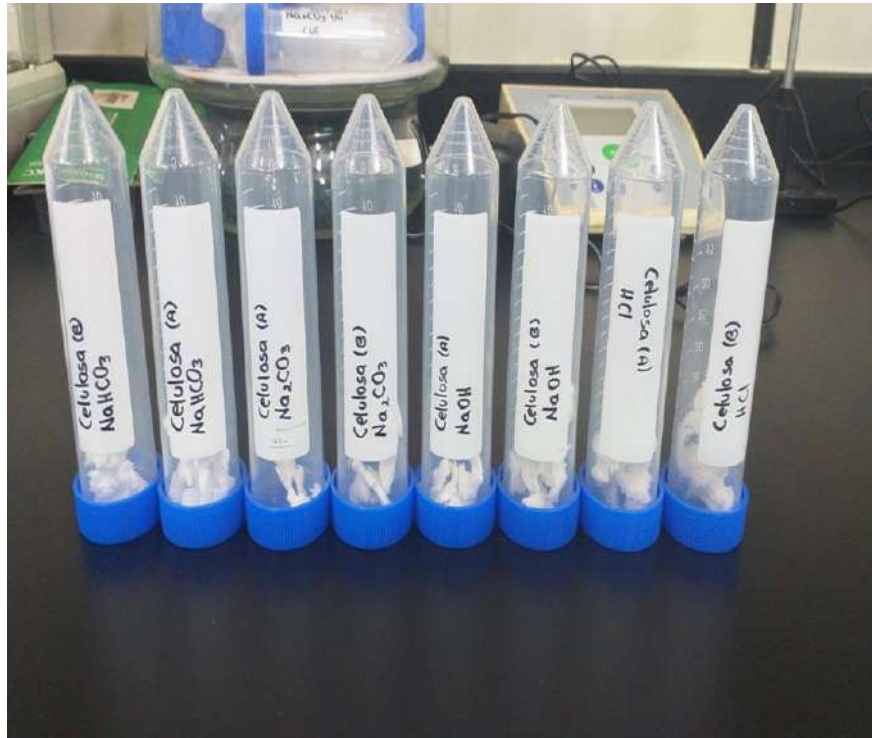
**Anexo 4.** Preparación de la NFC oxidada con TEMPO



**Anexo 5.** Muestra de NFC+TEMPO



**Anexo 6.** Preparación de soluciones para titulación Boehm



**Anexo 7.** Muestras de material adsorbente para Titulación Boehm



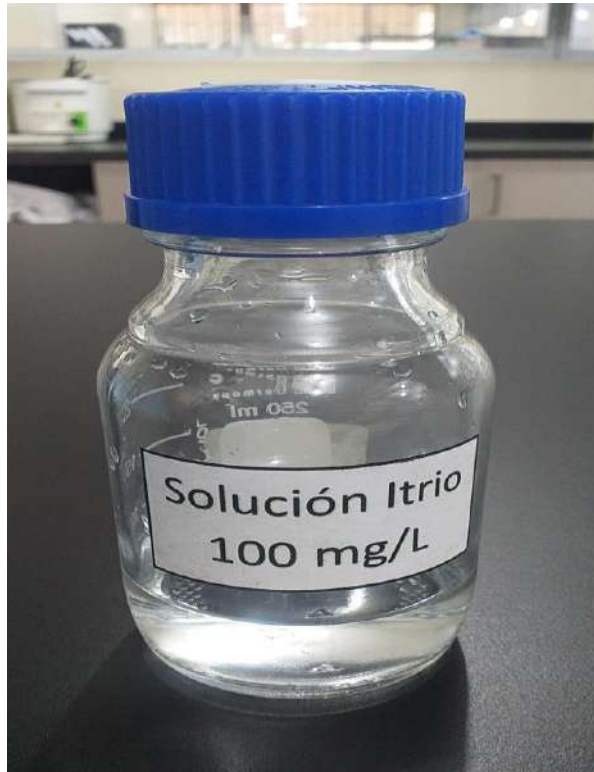
**Anexo 8.** Muestras a realizarse Titulación Boehm



**Anexo 9.** Titulación con NaOH para método Boehm



**Anexo 10.** Soluciones tituladas dando resultado el método Boehm



**Anexo 11.** Solución itrio 100 mg/L



**Anexo 12.** Muestras para estudio de pH (1,3 y 5)



**Anexo 13.** Muestras de isotermas a diferentes concentraciones de itrio (25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750 y 1000 mg/L)

Itrio	Conc. ICP	Conc. Real	Volumen (L)		Masa del material		q		% de adsorción		PROMEDIO	DESVEST	
Co 100	9,804106256	98,0410626	0,025										
Co 2000	9,805866289	1961,17326											
<b>MATERIAL:</b>	Itrio (NFC+TEMPO)												
	Conc. ICP		CONC. Real		Masa del material		q		% de adsorción		PROMEDIO	DESVEST	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	PROMEDIO	DESVEST	
1	pH 1	7,956525901	8,08908142	79,57	80,89	0,03	0,03	18,48	16,88	18,84	17,49	17,68	1,128286345
3	pH 3	7,801989355	7,36134905	78,02	73,61	0,03	0,03	19,55	24,33	20,42	24,92	21,94	3,378788241
5	pH 5	7,837088918	6,90408344	78,37	69,04	0,02	0,02	19,99	29,71	20,06	29,58	24,85	6,875436055
<b>MATERIAL:</b>	Itrio (NFC sola)												
	Conc. ICP		CONC. Real		Masa del material		q		% de adsorción		PROMEDIO	DESVEST	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	PROMEDIO	DESVEST	
1	pH 1	8,35508505	8,48879626	83,55	84,89	0,025	0,025	14,49	13,15	14,78	13,42	13,82	0,9455
3	pH 3	9,008242983	8,72870649	90,08	87,29	0,0252	0,025	7,90	10,75	8,12	10,97	9,32	2,0213
5	pH 5	8,751133809	8,57653701	87,51	85,77	0,0251	0,0249	10,49	12,32	10,74	12,52	11,41	1,2991

**Anexo 14.** Resultados del estudio de pH (1, 3 y 5) en equipo ICP



ISOTERMAS	Conc. ICP	Conc. Real														
litro Co 2000	9,80586629	1961,17326														
Co	1961,173															
Co calculada	2000															
<b>litro (NFC sola)</b>			<b>Factor de dilución</b>													
	<b>Conc. ICP</b>		<b>Masa de alícuota</b>		<b>masa de agua</b>		<b>FACTOR DE DILUCIÓN</b>		<b>Conc. REAL</b>				<b>q</b>	<b>Ce promedio</b>	<b>q promedio</b>	<b>desv standard de q</b>
<b>puntos</b>	<b>C real corregida</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>			
0	0	0,000	0,000							0,000	0,000	0	0	0,000	0	0
25	24,5146625	0,295	0,926							0,295	0,926	24,2196625	23,5886625	0,611	23,9041625	0,446184379
50	49,029325	10,12	16,48							10,12	16,48	38,909325	32,549325	13,300	35,729325	4,497199128
75	73,5439875	3,196	3,046	0,9325	1,0043	10,1917	10,988	11,929437	11,9409539	38,1264806	36,3721456	35,4175069	37,17184193	37,249	36,29467439	1,240502224
100	98,05865	4,471	5,759	0,987	0,9798	10,7516	10,0475	11,8932118	11,2546438	53,1745497	64,8154937	44,8841003	33,24315633	58,995	39,06362829	8,231390389
200	196,1173	8,403	8,684	0,588	0,635	10,1128	10,0194	18,1986395	16,7785827	152,923167	145,705212	43,1941327	50,41208803	149,314	46,80311034	5,103865194
300	294,17595	13,27	15,07	0,596	0,5884	10,082	10,079	17,9161074	18,1295037	237,746745	273,211621	56,429205	20,96432865	255,479	38,69676684	25,07745458
500	490,29325	15,72	15,05	0,3857	0,3867	10,1384	10,2583	27,2857143	27,5277993	428,931429	414,29338	61,3618214	75,99987012	421,612	68,68084577	10,35066349
750	735,439875	14,83	17,02	0,25	0,2842	10,1236	10,1537	41,4944	36,7273047	615,361952	625,098726	120,077923	110,3411488	620,230	115,2095359	6,884939098
1000	980,5865	21,96	22,22	0,2875	0,2838	10,286	10,2102	36,7773913	36,9767442	807,631513	821,623256	172,954987	158,9632442	814,627	165,9591156	9,893656194

**Anexo 15. Resultados de isotermas del material NFC**

<b>litro (NFC+TEMPO)</b>																
Co	1961,173															
Co calculada	2000															
			<b>Factor de dilución</b>													
	<b>Conc. ICP</b>		<b>masa de alícuota</b>		<b>masa de agua</b>		<b>FACTOR DE DILUCIÓN</b>		<b>Conc. REAL</b>				<b>q</b>	<b>Ce promedio</b>	<b>q promedio</b>	<b>desv standard de q</b>
<b>puntos</b>	<b>C real corregida</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>			
0	0	0	0							0,000	0,000	0	0	0,000	0	0
25	24,515	15,36	15,47							15,36	15,47	9,1546625	9,0446625	15,415	9,0996625	0,077781746
50	49,029	33,80	35,38							33,80	35,38	15,229325	13,649325	34,590	14,439325	1,117228714
75	73,544	4,645	5,053	0,9197	0,9740	10,1405	10,1061	12,025878	11,3758727	55,8602033	57,4822847	17,6837842	16,0617028	56,67124401	16,87274349	1,14698474
100	98,059	6,718	6,291	0,9327	0,9753	10,0245	10,1739	11,747829	11,4315595	78,9219144	71,9159409	19,1367356	26,1427091	75,41892769	22,63972231	4,953971371
200	196,117	8,690	8,448	0,6237	0,5990	10,2043	10,3802	17,360911	18,3292154	150,866314	154,845211	45,2509861	41,2720886	152,8557626	43,26153736	2,813505347
300	294,176	13,67	12,16	0,6218	0,5323	10,1161	10,0199	17,269058	19,8237836	236,068017	241,057208	58,107933	53,1187417	238,5626127	55,61333731	3,527890997
500	490,293	17,08	15,86	0,4640	0,4301	10,4240	10,1529	23,465517	24,6059056	400,791034	390,249663	89,5022155	100,043587	395,5203487	94,77290132	7,453875351
750	735,440	17,65	17,31	0,3074	0,3086	10,0736	10,0316	33,770332	33,5068049	596,046357	580,002793	139,393518	155,437082	588,0245749	147,4153001	11,34451239
1000	980,587	23,26	22,99	0,3143	0,3084	10,0845	10,2822	33,085587	34,3404669	769,570754	789,487335	211,015746	191,099165	779,5290443	201,0574557	14,08314918

**Anexo 16. Resultados de isotermas del material NFC+TEMPO**