

Diseño de un sistema en base a nanocelulosa para remediar agua contaminada con Cromo VI.

Design of a system based on nanocelulose to remediate water contaminated with Chromium VI.

Ossa, R.¹ · Carvajal, J. ²· Bastidas, B. ³

¹Estudiante en Ciencias Biológicas, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, CNIB, Quito, Ecuador.

²Ph.D en ciencia de alimentos, especialidad en enología Pontificia Universidad Católica del Ecuador, CNIB Quito, Ecuador.

²Lic. Ciencias Biológicas, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, CNIB, Quito, Ecuador.
rossa683@puce.edu.ec

Resumen

En este estudio se desarrolló un mecanismo de sorción de Cr VI en un medio acuoso mediante el uso de un hidrogel de nanocelulosa de nuez de marfil esferificado. La sorción fue probada bajo diferentes pH y temperaturas siendo 4 y 25 °C, respectivamente, las condiciones a las que se obtuvo una mejor sorción de Cr VI (91.29- 95.33 %). La cinética de sorción demostró que el hidrogel esterificado alcanza el equilibrio de sorción alrededor de los 25 minutos. Adicionalmente un análisis de isotermas de adsorción mostró un alto ajuste con las isotermas de Langmuir y Freundlinch. Finalmente, se diseñó una columna cilíndrica y el hidrogel esferificado fue expuesto a las condiciones óptimas de pH, temperatura y tiempo para capturar Cr VI eficientemente.

Palabras clave: Cr VI · nanocelulosa · pH · sorción · columna

Abstract

In this study a sorption mechanism in an aqueous medium using spherified nanocellulose from ivory nut for capturing Cr VI was developed. The sorption was tested under different pH and temperatures, 4 and 25 °C respectively, were the conditions that showed a better sorption of Cr VI (91.29-95.33%). Sorption kinetics showed that the spherified hydrogel reached sorption equilibrium at around 25 minutes. Additionally, adsorption isotherms analysis showed a high adjustment with Langmuir and Freundlinch isotherms. Finally, a cylindrical column was designed and the spherified hydrogel was exposed to the optimal conditions of pH, temperature and time to capture Cr VI efficiently.

Key words: Cr VI · nanocellulose · pH · sorption · column

1 Introducción

La contaminación del agua es uno de los mayores retos que enfrenta la humanidad (Kardam *et al*, 2014) ya que es un recurso natural del que dependen actividades sociales, económicas y ecosistémicas (Westall & Brack, 2018). Los agentes contaminantes pueden ser orgánicos como hidrocarburos, ésteres, pesticidas, compuestos aromáticos, entre otros (Haag & Yao, 1992) o inorgánicos como los metales pesados (Chowdhury *et al*, 2016).

Los metales pesados son uno de los principales focos de contaminación y estos pueden insertarse en los ambientes naturalmente por actividad volcánica, erosión de rocas e incendios forestales, y por actividades antropogénicas como la minería, industrias y actividades agrícolas (Owa, 2014).

Se ha encontrado que metales como Cu, Zn, Ni, Pb, Cd y Cr pueden influir negativamente en la salud humana (Sivakuma, 2015). El cromo es uno de los metales de mayor interés ya que es usado ampliamente en la industria para preservar maderas, preparación de cromatos, producción de plástico y pigmentos, entre otros (Oladoja *et al*, 2013). El Cr VI se encuentra contaminando grandes cuerpos de agua a nivel mundial, siendo el resultado de los desechos industriales (Kumari *et al*, 2015). La Agencia Internacional de Investigación del Cáncer ha clasificado este elemento en el grupo de carcinógeno I (Straif *et al*, 2009) debido a que varios estudios han demostrado que puede tener efectos cancerígenos sobre órganos como pulmones y tracto gastrointestinal (Welling *et al*, 2015)

Existen múltiples técnicas para mejorar la calidad del agua contaminada con Cr VI como la oxidación reducción (Li *et al*, 2017), fitorremediación (Rezania *et al*, 2015), intercambio iónico (Fu & Wang, 2011), precipitación (BrbootI *et al*, 2011), captura por biopolímeros (Gupta & Diwan, 2017), adsorción

(Fu & Wang, 2011), filtración por membranas (Owlad *et al*, 2008), biosorción (Abdolali *et al*, 2017) y captura por nanopartículas (Qu *et al*, 2013).

Entre las técnicas más prometedoras se encuentran aquellas que emplean nanopartículas (Huang *et al*, 2003). Las nanopartículas son aquellas que miden menos de 100 nm en al menos una de sus tres dimensiones (Klemm *et al*, 2018). La ventaja de utilizarlas se debe a la gran área superficial que presentan; además muchas poseen alta reactividad y capacidad de sorción (Klemm *et al*, 2018). Los medios de sorción empleados comúnmente son: nanosorbentes como membranas modificadas, partículas nanofitocatalíticas y nanopartículas magnéticas (Qu *et al*, 2013). Entre los nanosorbentes más utilizados se encuentran los biosorbentes que tienen muchas ventajas comparativas frente a los adsorbentes convencionales. Entre ellas se puede contar su bajo costo, alta eficiencia, capacidad de regeneración y alta disponibilidad (Bhattacharya *et al*, 2013).

Las fibras de nanocelulosa conservan varias propiedades de la celulosa, como su hidrofobicidad, cristalinidad, capacidad de ser modificadas y alta área superficial (Klemm *et al*, 2018). Estas pueden ser de tres tipos: cristales de nanocelulosa, nanofibrillas y celulosa bacteriana, y se diferencian entre ellas por la forma de obtención y por su morfología, además de características mecánicas (De France *et al*, 2017).

En los bosques occidentales del Ecuador se encuentran palmas de la especie *Phytelephas aequatorialis*. Sus semillas (tagua) son utilizadas principalmente para elaborar botones para la industria de la moda (Montufar, 2013); en este proceso se calcula que se produce un 65- 88% de desperdicio de tagua, lo que en la actualidad representa unas 4800 t/año (Valencia *et al*, 2013).

En el Centro Neotropical para Investigación de la Biomasa (CNIB) se utilizan los desechos de tagua para producir etanol y nanocelulosa. Para la obtención de nanocelulosa, la celulosa es modificada hasta obtener fibrillas de 1-2 nm de espesor y diámetro, y aproximadamente 600 µm de longitud. La ventaja de obtener celulosa a partir de tagua es que esta no está asociada a lignina, por lo tanto su extracción es más limpia y rápida (Noboa, 2017).

La nanocelulosa de tagua adquiere una carga superficial negativa dada por los grupos SO_3^- que han demostrado ser esenciales en la captación de metales pesados cargados positivamente (Noboa, 2017). No obstante, para la adsorción de Cr VI, que se presenta como dicromato de potasio (carga negativa), es conveniente enmascarar la nanocelulosa con cargas positivas, para lo cual se emplea un surfactante catiónico.

Reportamos el empleo de nanocelulosa para limpieza de aguas contaminadas con Cr VI, mediante el uso de columnas de filtración, lo que ha demostrado ser una técnica muy prometedora en la medida en la que se ha conseguido remover hasta el 95% del Cr VI en solución acuosa.

2 Materiales y Métodos

2.1 Esferificación de nanocelulosa

Se preparó una solución con 1.46 g de amonio cuaternario en un litro de agua (Bingol *et al*, 2004). 10 mL de hidrogel de nanocelulosa de tagua fueron esferificados mediante goteo sobre 25 mL de la solución de amonio cuaternario precalentado a diferentes temperaturas (50, 60, 70 y 80°C), con la finalidad de enmascarar con carga positiva las esferas de nanocelulosa y obtener esferas regulares y compactas de nanocelulosa.

2.2 Método colorimétrico para detección de Cr VI

Se disolvió 1.5 gr de 1,5 – difenilcarbazida (agente acomplejante) en 50 mL de acetona (Herrera *et al*, 2013). Adicionalmente, se preparó una solución de H_2SO_4 al 50% v/v.

Luego se colocó 10 µL de la solución de H_2SO_4 y 20 µL del agente acomplejante disuelto en 1 mL de una solución con Cr VI. Finalmente, se empleó un espectrofotómetro (Helyos β, Thermospectronic) para detectar la presencia de Cr VI a 540 nm (Mohamad *et al*, 2013).

2.3 Elaboración de una curva de calibración

Se elaboró una curva de calibración con la finalidad de calcular la concentración de Cr VI en las soluciones expuestas a las esferas de nanocelulosa pretratadas.

Se preparó una solución madre de 1000 mg/L de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, disolviendo 2.829 g en 1 L de agua. Posteriormente, se realizaron diluciones a 0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1 mg/L. Se midió la absorbancia de la forma descrita anteriormente y se obtuvo valores de absorbancia para cada concentración. Se construyó un gráfico lineal y se obtuvo una ecuación que fue utilizada para calcular la concentración de una solución de Cr VI.

2.4 Evaluación de sorción de CrVI en función de pH y temperatura

Se disolvió 5 mL y 50 mL de la solución madre en 500 mL de agua para obtener soluciones con una concentración de 10 y 100 mg/L respectivamente. Para obtener las condiciones ideales de sorción de Cr VI se ajustaron los pH de las soluciones a 4, 6 y 8 (He *et al*, 2014), y los tratamientos fueron expuestos a tres diferentes temperaturas (15°C, 20°C y 25°C), se realizaron tres repeticiones para cada ensayo. Los ensayos fueron efectuados mediante el uso de esferas de nanocelulosa y soluciones con Cr VI en una proporción de 1:2 dejando en agitación por 3 horas. Posteriormente se calculó la

concentración y se obtuvo el porcentaje de remoción del metal (%RM) con la ecuación 1:

$$\% RM = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (1)$$

Donde: C_i es la concentración inicial y C_e es la concentración final de Cr VI (Zhu et al, 2014).

Finalmente se hizo una transformación angular sobre los %RM para hacer un análisis estadístico (ANOVA y prueba de Tukey) para determinar las condiciones óptimas de sorción de Cr VI.

2.5 Cinética de sorción de Cr VI

Luego de haber determinado las condiciones óptimas de pH y temperatura para la sorción se prepararon soluciones de Cr VI a diferentes concentraciones: 10, 25, 50, 75, 100 mg/L. Se tomaron 2 mL de cada una de estas soluciones para exponerlas a la matriz de sorción a diferentes intervalos de tiempo: 10, 15, 20, 30, 90, 120, 180 minutos y se realizó tres repeticiones.

Posteriormente se graficó el %RM y la concentración de Cr VI en función al tiempo. Finalmente, se evaluó la concentración de metal adsorbida en las esferas de nanocelulosa de tagua con la ecuación 2:

$$q_e = (C_i - C_e) * \frac{v}{w} \quad (2)$$

Donde: q_e es la cantidad de metal adsorbida en el equilibrio (mg/g), C_i es la concentración inicial y de equilibrio (mg/L) y C_e es la concentración de equilibrio (mg/L) (Zhu et al, 2014).

2.6 Análisis de las isotermas de adsorción:

Se evaluaron dos isotermas la de Langmuir y la de Freundlich, se emplearon las ecuaciones 3 y 4:

$$q_e = \frac{q_m * b * c_e}{1 + b * c_e} \quad (3)$$

$$q_e = k_f * c_e^{n_f} \quad (4)$$

dónde q_e es la cantidad de metal adsorbido en equilibrio (mg/g), q_m es la cantidad máxima de adsorbato adsorbido (mg/g), c_e es la concentración final del metal (mg/L), b es la constante de Langmuir (L/mg), c_e es la concentración final del metal (mg/L) y n_f es la constante de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente (Yao et al, 2016).

Finalmente se construyó un gráfico linealizado en función a los factores cantidad de metal adsorbida (mg/g) (q_e) y concentración final del metal (mg/L) (C_e).

2.7 Diseño de una columna de filtración de agua contaminada con Cr VI.

Se diseñó una columna con las siguientes dimensiones 26 cm de largo, 1 cm de diámetro y 20 mL de capacidad. Posteriormente la columna fue empaquetada con esferas de nanocelulosa pretratadas, y se insertó a presión soluciones de Cr VI a diferentes concentraciones: 10, 25, 50, 75, 100 mg/L, estas fueron expuestas por el tiempo que cada una de ellas mostro entrar en un equilibrio de sorción y bajo las condiciones óptimas de pH y temperatura.

3 Resultados y Discusión

3.1 Elaboración de esferas de nanocelulosa

Al gotear el hidrogel de nanocelulosa sobre solución de surfactante catiónico precalentado a 70°C se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a forma y consistencia de las esferas. Las esferas tenían en promedio 2 mm de diámetro.

La interacción entre surfactantes catiónicos y nanocelulosa depende de la presencia o ausencia de grupos con carga negativa como sulfatos, carboxilatos o fenolatos en la superficie (Bora & Dutta, 2014). Los carboxilatos y sulfatos quedan

como residuos de ciertos componentes (algunos carboxilatos se derivan de la pared celular), luego de ser expuestos a ciertos tratamientos químicos como la oxidación TEMPO o la hidrólisis del ácido sulfhídrico. Los fenolatos son producto de la presencia de residuos de lignina, extractivos o proteínas que tienen origen en fibras de madera (Tardy et al, 2017).

La nanocelulosa producida en Centro Neotropical para la Investigación de la Biomasa es obtenida a partir del fraccionamiento del endospermo de la tagua. Esta es expuesta a un tratamiento de hidrólisis ácida con ácido sulfúrico y como producto adquiere una carga superficial dada por el grupo SO_3^- , en estudios previos se han reportado 128,14 $\mu\text{mol}^- \text{SO}_3^- / \text{gNC}$ (Noboa, 2017).

El amonio cuaternario es un surfactante catiónico que ha sido empleado sobre arcillas y zeolitas ya que mejora la afinidad con compuestos orgánicos no iónicos e hidrofóbicos (Li & Bowman, 1998), además se ha utilizado previamente para modificar la superficie de la nanocelulosa (He et al, 2014). El amonio cuaternario es un catión de estructura NR_4^+ (Gerba, 2015) que puede interactuar fácilmente con el grupo funcional SO_3^- de la nanocelulosa de tagua. Se propone que al gotear nanocelulosa sobre amonio cuaternario disuelto se enmascararon los grupos SO_3^- , y es posible la formación de enlaces iónicos entre el hidrogel de nanocelulosa modificada con un surfactante catiónico y el Cr VI que tiene una carga negativa.

3.2 Evaluación de sorción como función de pH y temperatura

El ANOVA no mostró diferencias estadísticamente significativas para los tratamientos de temperatura, siendo el pH el único factor que afecta el %RM significativamente. La prueba de Tukey

evidenció que a un pH de 4 se obtienen mejores resultados de sorción de Cr VI.

En varios estudios se ha evaluado la influencia del pH para la sorción de Cr VI y se ha evidenciado que este factor tiene un gran impacto en el porcentaje de remoción (Tovar et al, 2014). Se sabe que el Cr VI puede estar presente en varias formas como H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_3^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dependiendo del pH y la concentración (Jiang et al, 2014). Cuando el pH tiene un valor entre 1-4 la forma que predomina es HCrO_4^- , y este podrá interactuar con un anión monovalente proveniente del amonio cuaternario. Cuando el pH aumenta las formas más comunes del Cr VI son $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ de modo que serán necesarios dos aniones provenientes del amonio cuaternario para interactuar con esas formas del Cr VI y la sorción disminuirá (Karthikeyan et al, 2005). Nuestros resultados coinciden con los obtenidos en un estudio realizado por He et al (2014) en el cual se reportó que a un pH de 3 y 4 se obtenía un aumento en la sorción de Cr VI. Por otro lado un pH ácido es favorable debido a que aumentan los grupos H^+ en la superficie de la nanocelulosa y da lugar a una fuerte atracción electrostática entre la superficie cargada positivamente y los iones de cromato (Karthikeyan et al, 2005).

Se evidenció un aumento en la capacidad de sorción conforme aumentaba la temperatura, sin embargo al realizar un ANOVA no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas. El aumento en la capacidad de sorción puede ser causado por la naturaleza endotérmica de la reacción. Es posible que esto se deba a un aumento en la tasa de difusión intraparticular de los iones de Cr VI hacia los poros de las esferas de nanocelulosa cuando la temperatura aumenta (Karthikeyan et al, 2005).

3.3 Cinética de sorción

La concentración final de Cr VI disminuyó hasta saturar la matriz, en la Tabla 1 se puede observar que la concentración disminuye progresivamente hasta los 20 – 30 minutos.

El %RM aumentó conforme pasaba el tiempo, todas las muestras fueron expuestas por 180 min (3 h) sin embargo se puede observar que la mayoría llega a su %RM máximo mucho antes (Tabla 2). El %RM máximo en soluciones con concentraciones iniciales de 10 y 25 mg/L se obtuvo a los 20 minutos y fueron 93.08% y 91.29% respectivamente, para concentraciones iniciales de 50, 75 y 100 mg/L fue alcanzado alrededor de los 30 minutos y los %RM fueron 94.07%, 95.33% y 91.84% respectivamente. En el estudio de He, et al (2014) tomó alrededor de 50 minutos obtener una eficiencia de casi 100%, Jiang et al (2014) obtuvo un equilibrio de sorción a los 120 min al emplear HA-Fe₃O₄ para adsorber Cr VI y obtuvo un %RM del 80 - 90%, Zhu et al (2014) obtuvo 80% de eficiencia en 10 minutos.

Tabla 1 Variación en la concentración final de soluciones con diferentes concentraciones iniciales de Cr VI luego de ser expuestas a la matriz de sorción por diferentes intervalos de tiempo.

Table 1 Variation of the final concentration of solutions with different initial concentrations of Cr VI after being exposed to the sorption matrix during different timeslots.

Tiempo (min)	Concentración inicial mg/L				
	10	25	50	75	100
10	2.04 ± 0.03*	4.27 ± 0.38	43.09 ± 0.95	44.60 ± 0.92	27.71 ± 0.96
15	1,22 ± 0.06	2.83 ± 0.19	6.91 ± 0.67	7.37 ± 0.68	26.51 ± 1.21
20	0,68 ± 0.02	2.17 ± 0.20	6.59 ± 0.96	6.21 ± 0.43	10.93 ± 1.04
30	0,69 ± 0.001	2.17 ± 0.34	2.96 ± 0.35	3.49 ± 0.64	8.15 ± 0.66

* Desviación estándar

Tabla 2 Variación del %RM en soluciones con diferentes concentraciones iniciales de Cr VI luego de ser expuestas a la matriz de sorción por diferentes intervalos de tiempo.

Table 2 Variation of the %RM of solutions with different initial concentrations of Cr VI after being exposed to the sorption matrix during different timeslots.

Tiempo (min)	Concentración inicial mg/L				
	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
10	79.34 ± 0.96 *	82.91 ± 1.53	13.81 ± 1.91	40.53 ± 1.23	72.28 ± 0.96
15	87.66 ± 1.216	88.67 ± 0.78	86.17 ± 1.35	90.17 ± 0.91	73.48 ± 1.21
20	93.18 ± 1.04	91.29 ± 0.80	86.81 ± 1.92	91,71 ± 0.58	89.06 ± 1.04
30	93.08 ± 0.66	91.29 ± 1.36	94.07 ± 0.7	95.33 ± 0.86	91.84 ± 0.66

* Desviación estándar

3.4 Análisis de las isotermas de adsorción

Se evaluaron dos isotermas de adsorción la de Langmuir y la de Freundlinch. Para la isoterma de Langmuir se construyó un gráfico lineal en función a la concentración final del metal (mg/L) (c_e) y la cantidad de metal adsorbido en equilibrio (mg/g) (q_e), y se obtuvo un R² de 0.979. Para la constante de Langmuir (b) se obtuvo un valor de 0.0000425 (L/mg) y para la cantidad máxima de adsorbato adsorbida por el adsorbente (Q_m) se obtuvo un valor de 588.235 (mg/L).

Para la isoterma de Freundlinch se construyó un gráfico lineal y se obtuvo un R² de 0.966. Además se calcularon los valores del factor de heterogeneidad (n) y la constante de Freundlich que está asociada a la capacidad de adsorción, los valores fueron 0.8917 y 1.31025 [(mg/g)-1/n] respectivamente.

Los resultados obtenidos se ajustaron mejor a la isoterma de Langmuir lo que demuestra que se ajusta a sus parámetros, es decir que la superficie del adsorbente y todos los sitios de sorción se encuentran distribuidos homogéneamente, además cada sitio puede interactuar con una sola molécula hasta formar una monocapa (Giles et al, 1974). Sin embargo

también muestra un alto ajuste a la isoterma de Freundlinch, es decir que también ocurre una adsorción en multicapa 0(Yao, 2016). Gómez et al (2019) propone que una vez que las moléculas se absorben formando una monocapa, puede comenzar una adsorción en multicapa.

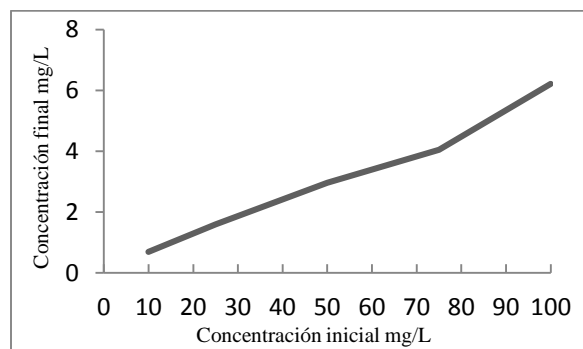
Mientras menor sea el valor de b mayor afinidad tendrá con el adsorbato, se obtuvo un valor que muestra una alta afinidad (0.0000425 (L/mg)) He et al (2014) obtuvo un valor de 2.24 L/mg. El valor de Q_m fue alto al compararlo con otros estudios como el de He et al (2014) quien obtuvo un valor de 17.66 mg/g, al emplear polianilina impregnada con nanocelulosa Jain et al (2017) obtuvo un valor de 48.92 (mg/g), Gurgel et al (2009) empleo celulosa modificada con anhídrido succínico y trietilentetramina, y obtuvo un valor de 43.09 mg/g y Kalidhasan, et al (2012) obtuvo un valor de 22.20 al emplear celulosa modificada.

3.5 Diseño de una columna de filtración de agua

La columna diseñada mostró resultados de sorción similares a los obtenidos en los ensayos realizados previamente. La variación entre concentración inicial y final se puede observar en la Fig. 1.

Fig. 1 Variación en la concentración final en relación a la concentración inicial de Cr VI al emplear una columna de captura.

Fig. 1 Variation between the final concentration in depending on the initial concentration of Cr VI using a capture column.



Las columnas muestran ser un método eficiente para capturar metales, previamente empleado por Figueira et al, (2000). Estas permiten que el biosorbente esté en contacto constante con el Cr VI y pueda ser removido del agua, y esta pueda ser recuperada y descontaminada. Y que la matriz pueda ser sometida luego a un proceso de desorción (Figueira et al, 2000).

4 Conclusiones

El uso de un hidrogel de nanocelulosa como biosorbente para remediar agua contaminada con Cr VI mostró ser un método bastante eficiente (% de remoción del metal entre 91.29- 95.33 %). El pH produjo un aumento en la capacidad de sorción de este material. Por otro lado en la cinética de sorción se obtuvo un equilibrio de sorción a los 20-30 min dependiendo de la concentración inicial del metal.

Este experimento se ajustó a la isoterma de adsorción de Langmuir mejor que a la de Freundlinch. Se obtuvo una alta afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, y una alta capacidad de sorción al compararlo con otros adsorbentes empleados en la literatura.

El uso de una columna para capturar Cr VI mostró una eficiencia similar a los ensayos realizados previamente, siendo este un método eficiente para remediar grandes cantidades de agua contaminada con Cr VI.

Se hizo, adicionalmente, ensayos de desorción de lo que se obtuvo resultados alentadores (datos no publicados). Por lo dicho, se sugiere realizar ensayos de desorción en próximos estudios, ya que la matriz de hidrogel de nanocelulosa mostró ser capaz de regenerarse.

Referencias bibliográficas

- Kardam, A., Raj, K., Srivastava, S., Srivastava, M. "Nanocellulose fibers for biosorption of cadmium, nickel, and lead ions from aqueous solution". *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(2), 385-393. 2014.
- Westall, F., Brack, A. "The importance of water for life". *Space Science Reviews*, 214(2), 50. 2018.
- Haag, W., Yao, C. "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants". *Environmental Science & Technology*, 26(5), 1005-1013. 1992.
- Chowdhury, S., Mazumder, M., Al-Attas, O., Husain, T. "Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries". *Science of the total Environment*, 569, 476-488. 2016.
- Owa, F.: Water pollution: sources, effects, control and management. *International Letters of Natural Sciences*, 3(1), 1-6, 2014.
- Sivakumar, D. "Hexavalent chromium removal in a tannery industry wastewater using rice husk silica". *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1(1), 27-40, 2015.
- Oladoja, N., Ololade, I., Alimi, O., Akinnifesi, T., Olaremu, G. "Iron incorporated rice husk silica as a sorbent for hexavalent chromium attenuation in aqueous system". *Chemical Engineering Research and Design*, 91(12), 2691-2702, 2013.
- Kumari, M., Pittman, U., Mohan, D. "Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres". *Journal of colloid and interface science*, 442, 120-132, 2015.
- Straif, K., Benbrahim-Tallaa, L., Baan, R., Grosse, Y., Secretan, B., El Ghissassi, F., Coglianò, V." A review of human carcinogens—part C: metals, arsenic, dusts, and fibres". *The lancet oncology*, 10(5), 453-454., 2009.
- Welling, R., Beaumont, J. J., Petersen, S. J., Alexeeff, G. V., & Steinmaus, C. "Chromium VI and stomach cancer: a meta-analysis of the current epidemiological evidence". *Occup Environ Med*, 72(2), 151-159, 2015.
- Karim, Z., Mathew, A., Grahn, M., Mouzon, J., Oksman, K. "Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: removal of dyes from water". *Carbohydrate polymers*, 112, 668-676, 2014.
- Li, S., Wang, W., Liang, F., & Zhang, W. X. "Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application". *Journal of hazardous materials*, 322, 163-171, 2017.
- Rezania, S., Ponraj, M., Talaiekhosani, A., Mohamad, S. E., Din, M. F. M., Taib, S. M., Sairan, F."Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater". *Journal of environmental management*, 163, 125-133, 2015.
- Fu, F., Wang, Q. "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review". *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418, 2011.
- Gupta, P., Diwan, B. "Bacterial exopolysaccharide mediated heavy metal removal: a review on biosynthesis, mechanism and remediation strategies". *Biotechnology reports*, 13, 58-71, 2017.
- Owlad, M., Aroua, M., Daud, W. y Baroutian, S. "Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review". *Water, Air, and Soil Pollution*, 200(1-4), 59-77. 2009.
- Abdolali, A., Ngo, H., Guo, W., Zhou, L., Zhang, J., Liang, S., Liu, Y. "Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column". *Bioresource technology*, 229, 78-87. 2017.
- Qu, X., Alvarez, P. y Li, Q. "Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment". *Water research*, 47(12), 3931-3946, 2013.
- Huang, Z., Zhang, Y., Kotaki, M., Ramakrishna, S. "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites". *Composites science and technology*, 63(15), 2223-2253, 2003.
- Klemm, D., Cranston, E., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S., Kralisch, D., Petzold-Welcke, K.: "Nanocellulose as a natural source for

groundbreaking applications in materials science". Today's state. *Materials Today*. 2018.

Bhattacharya, S., Saha, I., Mukhopadhyay, A., Chattopadhyay, D., Chand, U. "Role of nanotechnology in water treatment and purification: potential applications and implications". *Int J Chem Sci Technol*, 3(3), 59-64. 2013.

De France, K., Hoare, T., Cranston, E. "Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose". *Chemistry of Materials*, 29(11), 4609-4631, 2017.

Montufar, R. (2013). La tagua: de la gloria al olvido. Disponible desde <https://www.researchgate.net/publication/312192199> La Tagua de la gloria al olvido.

Valencia, R., Montúfar, R., Navarrete, H. y Balslev, H.: Palmas ecuatorianas: biología y uso sostenible, Quito: Herbario QCA de la PUCE, 2013, 120.

Noboa, M. (2017). Nanocelulosa De tagua como agente para captación y recuperación de metales pesados y preciosos en cuerpos de agua (Tesis de disertación). Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Quito, Ecuador.

Bingol, A., Uzun, H., Bayhan, Y. K., Karagunduz, A., Cakici, A., Keskinler, B. "Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast". *Bioresource technology*, 94(3), 245-249., 2004.

Herrera, D., Paz, P., Hormaza, A. "Standardization of diphenylcarbazid as an indicator and a complexity factor in the identification of chromium hexavalent-Cr (VI)". *Producción+ Limpia*, 8(2), 9-20, 2013.

Mohamad, S., Yusof, M., Huda, N., Asman, S. "Effect of Bifunctional Isocyanate Linker on Adsorption of Chromium (VI) Diphenylcarbazide Complex onto β -Cyclodextrin". *Asian Journal of Chemistry*, 25(4), 2013.

He, X., Cheng, L., Wang, Y., Zhao, J., Zhang, W., Lu, C. "Aerogels from quaternary ammonium-functionalized cellulose nanofibers for rapid removal of Cr (VI) from water". *Carbohydrate polymers*, 111, 683-687, 2014.

Zhu, J., Gu, H., Guo, J., Chen, M., Wei, H., Luo, Z., Wei, S. "Mesoporous magnetic carbon nanocomposite fabrics for highly efficient Cr(vi) removal". *J. Mater. Chem. A*, 2(7), 2256-2265. 2014.

Yao, C., Wang, F., Cai, Z. y Wang, X. "Aldehyde-functionalized porous nanocellulose for effective removal of heavy metal ions from aqueous solutions". *RSC Advances*, 6(95), 92648-92654, 2016.

Bora, T., Dutta, J. "Applications of nanotechnology in wastewater treatment—a review". *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(1), 613-626, 2014.

Tardy, B., Yokota, S., Ago, M., Xiang, W., Kondo, T., Bordes, R., Rojas, O. "Nanocellulose-surfactant interactions". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 29, 57-67, 2017.

Li, Z., Bowman, R. "Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading". *Environmental Science & Technology*, 32(15), 2278-2282, 1998.

Gerba, C. "Quaternary ammonium biocides: efficacy in application". *Appl. Environ. Microbiol.*, 81(2), 464-469, 2015.

Tovar, C., Ortiz, A., Paternina, E. "Remoción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente". *Revista Prospectiva*, 12(2), 7-17, 2014.

Jiang, W., Cai, Q., Xu, W., Yang, M., Cai, Y., Dionysiou, D., O'Shea, K. "Cr(VI) Adsorption and Reduction by Humic Acid Coated on Magnetite". *Environmental Science & Technology*, 48(14), 8078-8085, 2014.

Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L. "Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilensis sawdust activated carbon". *Journal of hazardous materials*, 124(1-3), 192-199, 2005.

Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical". *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765, 1974.

Gurgel, L., Gil, L. "Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine". *Carbohydrate Polymers*, 77(1), 142-149, 2009.

Gómez, A., Rincón, S., Klose, W. "Carbón Activado de Cuesco de Palma: Estudio de Termogravimetría y

Estructura". Kassel, Alemania: Kassel University Press GmbH, 2010.

Jain, P., Varshney, S., Srivastava, S. "Site-specific functionalization for chemical speciation of Cr (III) and Cr (VI) using polyaniline impregnated nanocellulose composite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling". Applied Water Science, 7(4), 1827-1839, 2017.

Kalidhasan, S., Gupta, P. A., Cholleti, V. R., Kumar, A. Rajesh, V., Rajesh, N. "Microwave assisted solvent free green preparation and physicochemical characterization of surfactant-anchored cellulose and its relevance toward the effective adsorption of chromium". Journal of colloid and interface science, 372(1), 88-98, 2012.

Figueira, M., Volesky, B., Azarian, K., Ciminelli, V. "Biosorption Column Performance with a Metal Mixture". Environmental Science & Technology, 34(20), 4320-4326, 2000.