

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

**Nanocelulosa de tagua como agente para captación y
recuperación de metales pesados y preciosos en cuerpos de agua**

**Disertación previa a la obtención del título de Licenciada en
Ciencias Biológicas**

MELANIE ALEJANDRA NOBOA ZALDUMBIDE

Quito, 2017

Certifico que la Disertación de Licenciatura en Ciencias Biológicas de la señorita Melanie Alejandra Noboa Zaldumbide ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

Dr. Javier Carvajal Barriga

Director de la Disertación

Quito, 7 de julio de 2017

Con todo mi corazón
A mis hermanos Sol y Juan Diego

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer ante todo a mi familia, quienes han sido mi primera escuela y por quienes soy la persona que soy ahora. Especialmente a mi madre Dayanara, quien siempre ha querido lo mejor para mí y ha luchado principalmente por el bienestar sus hijos; a mis abuelitos Estrellita y Francisco por todo su cariño, preocupación y consejos que me servirán para toda la vida. También agradezco a quienes son el motor de mi alegría, mis hermanos Sol y Juan Diego.

Extiendo mis agradecimientos a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, por el financiamiento otorgado para la realización de esta investigación, así también por los valiosos conocimientos brindados, dentro y fuera de sus aulas, en toda mi carrera universitaria.

Al Dr. Javier Carvajal por recibirme en su laboratorio y permitirme ser parte de su equipo. Le agradezco enormemente por haber dirigido este trabajo y haber confiado en mí para la realización del mismo. A mis lectores Dr. Carlos Soria y Dr. Hugo Navarrete por sus valiosas sugerencias para la realización de este trabajo.

A todos mis amigos, especialmente a Andrés, por ser mi continuo apoyo y estar siempre a mi lado dispuesto a ayudarme. También a Melissa, Belén, Andrea, Sofía, Mónica, Edison Q, Manu, Gaby y Edison S; quienes me han demostrado que no importa el tiempo ni la distancia, nuestro amistad no cambiara.

A quienes forman parte del CNIB: Yeani, Pame, Paty, Berni, Dani, Migue, Juanfer C, Juanfer L, nuevos tesisistas y voluntarios por brindarme su amistad y por todos los momentos compartidos, en los cuales predominan las risas y alegría.

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
Co	Cobalto
Cu	Cobre
Ag	Plata
AgNPs	Nanopartículas de plata
NC	Nanocelulosa
NMs	Nanomateriales
NP	Nanopartículas
CNTs	Nanotubos de carbono
CNF	Nanofibrillas de celulosa
CNC	Nanocristales de celulosa
ChNC	Nanoquitina
Qe	Cantidad del metal adsorbida en el equilibrio (mg/g)
Qm	Máxima cantidad de adsorbato que puede adsorber el adsorbente (mg/g)
b	Constante de la isoterma de Langmuir
K _F	Constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción
n	Factor de heterogeneidad de la isoterma de Freundlich
SEM	Microscopía de barrido de electrones
X-EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
FAAS	Espectrómetro de absorción atómica de llama
CNIB	Centro Neotropical para Investigación de la Biomasa
CESAQ	Centro de Servicios Ambientales y Químicos
CME	Centro de Microscopia Electrónica
PUCE	Pontificia Universidad Católica del Ecuador
WWAP	World Water Assessment Programme
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación
USGS	United States Geological Survey
OMS	Organización Mundial de la Salud
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura

TABLA DE CONTENIDOS

LISTA DE ABREVIATURAS	VI
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABLAS	XIII
LISTA DE ANEXOS	XV
1. RESUMEN	1
2. ABSTRACT	2
3. INTRODUCCIÓN	3
3.1. Importancia del agua.....	3
3.2. Contaminación del agua con metales pesados.....	4
3.2.1. Metales estudiados.....	4
3.2.1.1. Cobalto.....	4
3.2.1.2. Cobre.....	5
3.2.1.3. Plata.....	6
3.2.1.4. Nanopartículas de plata.....	7
3.3. Métodos de descontaminación de metales pesados en cuerpos de agua.....	7
3.3.1. Métodos convencionales.....	8
3.3.1.1. Filtración por membranas.....	8
3.3.1.2. Precipitación química.....	8
3.3.1.3. Coagulación-Floculación.....	8
3.3.1.4. Electrocoagulación.....	9
3.3.1.5. Flotación.....	9
3.3.2. Métodos no convencionales.....	9
3.3.2.1. Adsorbentes de bajo costo y nuevos adsorbentes.....	9
3.3.2.2. Fitorremediación.....	10
3.3.2.3. Biopolímeros.....	10
3.3.2.4. Hidrogeles.....	10
3.4. Nanotecnología.....	11
3.5. Nanocelulosa como solución a la contaminación del agua con metales pesados.....	12
3.5.1. Nanocelulosa de tagua.....	13

3.6. OBJETIVOS.....	14
3.6.1. Objetivo general.....	14
3.6.2. Objetivos específicos.....	14
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	15
4.1. Materia prima.....	15
4.1.1. Nanocelulosa de tagua.....	15
4.1.2. Soluciones de metales.....	15
4.2. Preparación de soluciones stock.....	15
4.2.1. Hidrogel de nanocelulosa de tagua.....	15
4.2.2. Soluciones de metales iónicas y nanopartículas.....	15
4.3. Caracterización del hidrogel de tagua.....	16
4.3.1. Caracterización física.....	16
4.3.2. Caracterización química.....	16
4.4. Captación de metales.....	17
4.4.1. Soluciones iónicas y nanopartículas de plata.....	17
4.4.1.1. Análisis estadísticos.....	17
4.4.2. Agua residual de actividad minera.....	19
4.5. Isotermas de sorción.....	19
4.5.1. Isoterma de Langmuir.....	19
4.5.2. Isoterma de Freundlich.....	20
4.6. Caracterización de membranas de nanocelulosa de tagua con metales captados.....	20
5. RESULTADOS.....	21
5.1. Caracterización del hidrogel de tagua.....	21
5.1.1. Caracterización física.....	21
5.1.2. Caracterización química.....	21
5.2. Captación de metales.....	21
5.2.1. Soluciones iónicas y nanopartículas de plata.....	22
5.2.1.1. Cobre.....	22
5.2.1.2. Cobalto.....	23
5.2.1.3. Plata.....	24
5.2.1.4. Nanopartículas de plata.....	24
5.2.2. Agua residual de actividad minera.....	25

5.3. Isotermas de sorción.....	26
5.3.1. Isoterma de Langmuir.....	26
5.3.2. Isoterma de Freundlich.....	26
5.4. Caracterización de membranas de nanocelulosa de tagua con metales captados.	27
6. DISCUSIÓN.....	28
6.1. Caracterización del hidrogel de tagua.....	28
6.1.1. Caracterización física.....	28
6.1.2. Caracterización química.....	28
6.2. Captación de metales.....	29
6.2.1. Soluciones iónicas y nanopartículas de plata.....	29
6.2.1.1. Cobre.....	30
6.2.1.2. Cobalto.....	31
6.2.1.3. Plata iónica.....	32
6.2.1.4. Nanopartículas de plata.....	32
6.2.2. Agua residual de actividad minera.....	32
6.3. Isotermas de sorción.....	33
6.3.1. Isoterma de Langmuir.....	34
6.3.2. Isoterma de Freundlich.....	34
6.4. Caracterización de membranas de nanocelulosa de tagua con metales captados.	34
7. CONCLUSIONES.....	35
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37
9. FIGURAS.....	46
10. TABLAS.....	58
11. ANEXOS.....	65

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Curvas de titulación de los hidrogeles de nanocelulosa de tagua empleados en la captación de iones de cobre, cobalto, plata y nanopartículas de plata..... 46
- Figura 2.** Porcentaje de captación de metales con nanocelulosa de tagua, agrupados por la concentración del metal y combinaciones del volumen de NC y NaCl 1 %. Donde a, es la combinación de 5 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1 %; b, 10 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1 %; c, 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 % y d, 10 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %..... 46
- Figura 3.** Elementos obtenidos por espectrometría de dispersión de energía de rayos X de las membranas de nanocelulosa con los iones de a) Cobalto, (b) Cobre y (c) Plata.... 47
- Figura 4.** Porcentaje de captación de iones de cobre, de acuerdo a las variables de estudio: concentración de metal, volumen de nanocelulosa y volumen de NaCl 1 %..... 48
- Figura 5.** Procedimiento de captación de iones de cobre. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL... 48
- Figura 6.** Porcentaje de captación de cobalto iónico, de acuerdo a las variables de estudio: concentración de metal, volumen de nanocelulosa y volumen de NaCl 1 %..... 49
- Figura 7.** Procedimiento de captación de iones de cobalto. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL... 49
- Figura 8.** Porcentaje de captación de plata iónica, de acuerdo a las variables de estudio: concentración de metal, volumen de nanocelulosa y volumen de NaCl 1 %..... 50
- Figura 9.** Procedimiento de captación de iones de plata. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL... 50

Figura 10. Porcentaje de captación de nanopartículas de plata, de acuerdo a las variables de estudio: concentración de metal, volumen de nanocelulosa y volumen de NaCl 1%..... 51

Figura 11. Procedimiento de captación de nanopartículas de plata. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL... 51

Figura 12. Porcentajes de captación de metales provenientes de aguas residuales de actividad minera. Donde a, es 10 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1 %; b, 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 % y c, 10 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1%..... 52

Figura 13. Procedimiento de captación de metales provenientes de agua residual de actividad minera. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL..... 52

Figura 14. Ajuste lineal para las isothermas Langmuir y Freundlich para Cobre iónico. Donde (a) 5 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (b) 10 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 % (c) 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %, y (d) 10 mL de nanocelulosa/4 mL de NaCl 1 %..... 53

Figura 15. Ajuste lineal para las isothermas Langmuir y Freundlich para Cobalto iónico. Donde (a) 5 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (b) 10 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 % (c) 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %, y (d) 10 mL de nanocelulosa/4 mL de NaCl 1 %..... 54

Figura 16. Ajuste lineal para las isothermas Langmuir y Freundlich para Plata iónica. Donde (a) 5 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (b) 10 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 % (c) 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %, y (d) 10 mL de nanocelulosa/4 mL de NaCl 1 %..... 55

Figura 17. Ajuste lineal para las isothermas Langmuir y Freundlich para Plata nanoparticulada. Donde (a) 5 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (b) 10 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 % (c) 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %, y (d) 10 mL de nanocelulosa/4 mL de NaCl 1 %..... 56

Figura 18. Membrana de nanocelulosa reticulada con iones de cobalto. Microscopía de barrido de electrones (SEM): Izquierda 50 μm y derecha 10 μm 57

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Análisis descriptivos de la caracterización de la Nanocelulosa de tagua de acuerdo a su respectivo volumen.....	58
Tabla 2. Cantidad de grupos sulfito ($-\text{SO}_3^-$) de la nanocelulosa de tagua utilizada en cada repetición de captación según los metales empleados.....	58
Tabla 3. Porcentaje de elementos encontrados por X-EDS en las membranas de nanocelulosa con iones cobre, cobalto y plata.....	58
Tabla 4. Análisis factorial en DCA para el porcentaje de captación de iones de cobre con nanocelulosa de tagua y sus variables.....	59
Tabla 5. Análisis post-hoc de Tukey para la concentración de iones de cobre.....	59
Tabla 6. Análisis factorial en DCA para el porcentaje de captación de iones de cobalto con nanocelulosa de tagua y sus variables.....	60
Tabla 7. Análisis post-hoc de Tukey para la concentración de iones de cobalto.....	60
Tabla 8. Análisis factorial en DCA para el porcentaje de captación de iones de plata con nanocelulosa de tagua y sus variables.....	61
Tabla 9. Análisis post-hoc de Tukey para la concentración de iones de plata.....	61
Tabla 10. Análisis factorial en DCA para el porcentaje de captación de nanopartículas de plata con nanocelulosa de tagua y sus variables.....	62
Tabla 11. Porcentajes de captación de los metales encontrados en agua residual de actividad minera.....	63

Tabla 12. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich, obtenidos por ajuste lineal para las combinaciones de NC y NaCl. Donde a, es 5 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1 %; b, 10 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1 %; c, 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 % y d, 10 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %..... 64

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Distribución del agua en la Tierra.....	65
Anexo 2. Demanda mundial de agua dulce; escenario de referencia 2000-2050.....	65
Anexo 3. Principales actividades generadoras de metales pesados.....	66
Anexo 4. Metales pesados más importantes sus densidades, abundancia y categoría esenciales y/o contaminantes.....	66
Anexo 5. Estructura organizacional de la celulosa.....	67
Anexo 6. Microscopia de fuerza atómica (AFM) de nanofibrillas de celulosa de tagua...	67
Anexo 7. Modificación de nanofibras de celulosa con grupos fosfato.....	68
Anexo 8. Mecanismos de sorción de metales pesados con nanocristales de celulosa y quitina cagadas con grupos sulfito y grupos carboxílicos.....	68
Anexo 9. Esquema de sorción de metales pesados y colorantes, mediante nanocelulosa en sistema de columna.....	69

1. RESUMEN

La contaminación del agua con metales pesados es un grave problema que enfrenta la sociedad, principalmente por la creciente demanda de estos y el inadecuado tratamiento de sus desechos. Entre los objetivos planteados para el siglo XXI, está la reducción de estos desechos mediante métodos innovadores que sean efectivos, económicos y rápidos. Es por ello que en este estudio se plantea el uso de nanocelulosa de tagua, como un material eficiente para la captación y recuperación de metales pesados y preciosos en cuerpos de agua contaminados con los mismos. En este estudio se realizó la caracterización físico-química de los hidrogeles de nanocelulosa de tagua, determinando así que estos están formados por 0,93 % de celulosa y esta funcionalizada con $128,14 \mu\text{M-SO}_3^-/\text{gNC}$. Los ensayos de captación, fueron realizados a iones de cobalto, cobre y plata; nanopartículas de plata y agua residual de actividad minera. Para este procedimiento se utilizó las variables de concentración de metal (100, 60 y 20 ppm), volumen de nanocelulosa (5 y 10 mL) y volumen de NaCl 1 % (4 y 8 mL). La cuantificación y caracterización de las membranas de nanocelulosa con metal captado se realizó, mediante FAAS, SEM y X-EDS. Los porcentajes de captación de los metales dependieron de las propiedades físico-químicas de los metales, siendo mayores para plata, seguido de cobalto y finalmente cobre. Se realizó el ajuste de las captaciones de los metales a las isotermas de Langmuir y Freundlich, la primera mostró mayor ajuste; sin embargo la mayoría de combinaciones no se ajustaron debido al comportamiento heterogéneo de la nanocelulosa con los factores de estudio. También se realizó ensayos de captación para las soluciones de agua residual de actividad minera, en las que se observó una relación entre el mayor porcentaje de captación de los metales a mayores cantidades de nanocelulosa y cloruro de sodio 1 %. La nanocelulosa de tagua es un material eficiente para remover iones y nanopartículas de plata y se necesita una mayor modificación de la misma para obtener mejores resultados de captación con otros metales.

Palabras clave: Nanocelulosa de tagua, Soluciones iónicas, Desechos de actividad minera, Captación, Isotermas.

2. ABSTRACT

Water heavy metal contamination is a serious problem that affects society, mainly for the growing demand of these metals and the inadequate treatment of their waste. The reduction of metals in water using effective, economical, fast and innovative methods, is the main objective for the 21st century. This study proposes ivory nut nanocellulose as an efficient material for the capture and recovery of heavy and precious metals in bodies of contaminated water. For this purpose, the physicochemical characterization of the ivory nut nanocellulose hydrogels was performed, thus determining that these are composed by <1% of cellulose and is functionalized with $128.14 \mu\text{M-SO}_3^- / \text{g}_{\text{NC}}$. Capture assays were performed on cobalt, copper and silver ions; silver nanoparticles and waste water from mining activity. The study variables were metal concentration (100, 60 and 20 ppm), nanocellulose volume (5 and 10 mL) and NaCl 1 % volume (4 and 8 mL). The metal adsorption quantification was obtained by membrane digestion and the qualitative characterization was performed by SEM and X-EDS analysis. The metal adsorption percentages depended on the physical-chemical properties of each metal, being higher for silver, followed by cobalt and finally copper. Adsorption isotherms were obtained using Langmuir and Freundlich models. None of the models were representative to simulate adsorption isotherms, due to the heterogeneous behavior of nanocellulose with the study factors. Also metal adsorption of minning water waste was performed in this study, resulting in good adsorption with higher volumes of nanocellulose and NaCl 1% showing a relation with metal concentration and volumen variables. The ivory nut nanocellulose is an efficient material for removing silver ions and nanoparticles and further modification is required to obtain better results for other metals.

Keywords: Ivory nut nanocellulose, Ionic solutions, Mining activity waste ,Adsorption and Isoterm.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. IMPORTANCIA DEL AGUA

El agua es un recurso natural crítico, de este dependen actividades sociales, económicas y principalmente el funcionamiento de los ecosistemas (World Water Assessment Programme (WWAP), 2012). El agua es una sustancia vital para todas las partes del ecosistema (Bell, 1998); sin embargo la cantidad disponible es escasa y su distribución desigual. El 97 % del agua de la Tierra pertenece a los océanos y apenas el 2,5 % es agua dulce, del cual apenas el 1,2 % se encuentra disponible para el consumo de los seres vivos (United States Geological Survey (USGS), 2016). En las últimas décadas el crecimiento demográfico, la urbanización y, probablemente, el cambio climático han reducido considerablemente la cantidad de agua disponible (Tushaar et al., 2007).

La Organización Mundial de la Salud, OMS (2016) estima que para el 2025 la mitad de la población mundial vivirá en zonas con escasez de agua, es por ello que una de las estrategias para contrarrestar el futuro déficit es la utilización de aguas residuales. Sin embargo más del 80 % de las aguas residuales en los países en vías de desarrollo son descargadas a ríos, lagos y zonas costeras sin ningún tipo de tratamiento, llegando a ser un gran problema para la salud (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), 2009). Es por ello que el estudio y desarrollo de métodos de saneamiento de aguas residuales que sean innovadores, económicos y eficientes es fundamental para asegurar el bienestar de todos en el futuro.

La contaminación de cuerpos de agua es uno de los retos del siglo XXI que enfrenta la humanidad (Schwarzenbach, Egli, Hofstetter, von Gunten & Wehrli, 2010), el 80 % de los principales ríos de China ya no sostienen vida acuática, mientras que en América latina más de 130 millones de habitantes no tienen acceso a agua de calidad para su consumo debido a la contaminación de la misma (Choquehuanca, 2009). Algunas de las fuentes más importantes de contaminación del agua a nivel mundial son la agricultura, actividad minera, vertederos de basura, desechos industriales y urbanos (Health and Place Initiative, 2014). Hokkanen, Repo & Sillanpää (2013) exponen como la generación de procesos de descontaminación del agua deben enfocarse en aguas residuales contaminadas con metales

pesados. La contaminación del agua con metales pesados puede derivarse de fuentes naturales como volcanes, erosión de las rocas y depósitos de mineral, pero también de numerosas actividades antropogénicas, como la minería, agricultura, galvanoplastia, el procesamiento de metales, riego con aguas residuales y el teñido de textiles (Goyal, Jain & Banerjee, 2003; Huang, Sillanpää, Duo & Gjessing, 2008; Muhammad, Shah & Khan, 2011; Zouboulis, Loukidou & Matis, 2004).

3.2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA CON METALES PESADOS

Uno de los grandes problemas con la contaminación de metales pesados es que presentan efectos a largo plazo como alta toxicidad, persistencia y bioacumulación; afectando principalmente el equilibrio del ecosistema y la salud del ser humano (MacFarlane & Burchett, 2000; Zouboulis et al., 2004). Un claro ejemplo de la situación de contaminación con metales pesados en Ecuador está en el río Ambato, el cual tiene una contaminación de cromo que supera en 400 veces el límite máximo permisible; 0,1 mg/L (Almeida, 2006). El continuo crecimiento de la demanda de metales pesados para la industria exige la implementación e investigación de técnicas de tratamiento de agua, que sean económicas accesibles y de fácil manejo.

3.2.1. METALES ESTUDIADOS

3.2.1.1. COBALTO

El cobalto (Co) es un metal de transición descubierto en 1735 por G. Brandt. Su número atómico es 27, masa atómica: 58,933 y tiene una afinidad electrónica de 65,8 kJ/mol. El Co es un metal lustroso de color azul plateado, resistente al desgaste y con alta dureza (Emsley, 1991).

Hasta finales del siglo XX, el uso del cobalto se remitía como pigmento azul para vidrios; sin embargo las aleaciones expandieron su uso. En la actualidad el cobalto se encuentra en turbinas de aviación, imanes, secante para pinturas, pigmentos, y en electrodos de baterías eléctricas. El cobalto también es constituyente esencial en la síntesis de vitamina B12, la cual es una coenzima que interviene en algunos procesos celulares como es la oxidación de ácidos grasos y en la síntesis del DNA (Cobalt Development

Institute (CDI), n.d.). David Weight, presidente del CDI, expone que la demanda de cobalto para 2017 ha aumentado exponencialmente debido al uso de este metal como potenciador en baterías de litio, prolongando su duración, Tesla y Apple utilizan esta tecnología (British Broadcasting Corporation (BBC), 2017).

El Instituto Ecuatoriano de Normalización INEN (2006), en su norma NTE INEN 1 108:2006 define los requisitos específicos para el agua potable, con respecto al cobalto el límite máximo permisible es 0,2 mg/L. El cobalto a muy alta concentración puede causar daños respiratorios, como asma y neumonía. También puede inducir vómitos, problemas de visión, problemas de corazón y daño de tiroides (Lenntech, n.d.-a).

3.2.1.2. COBRE

El cobre (Cu) es un metal de transición de color rojizo. Presenta número atómico: 29, masa atómica: 63,54 y una afinidad electrónica de 118,5 kJ/mol. El Cu tiene alta conductividad térmica y eléctrica, es maleable y dúctil (Emsley, 1991).

El cobre es uno de los primeros metales utilizados por el ser humano, hay registros de uso desde 7000 años a. C. Es el tercer metal más consumido a nivel mundial, después del hierro y aluminio. Los avances en ciencia y tecnología no hubieran sido posibles sin el uso del cobre, gracias a su resistencia a la corrosión, propiedades conductoras, durabilidad, salubridad, facilidad de moldear (Instituto Europeo del Cobre, 2017). El cobre, para el ser humano, es un oligoelemento que contribuye a la formación y maduración de glóbulos rojos, transporte del hierro, desarrollo cerebral, metabolismo de la glucosa y colesterol y en el mantenimiento de vasos sanguíneos, huesos y sistema inmune (Castillo & Roldán, 2005; Instituto Europeo del Cobre, n.d.).

La demanda de cobre se mantiene en crecimiento. Para 2014 la demanda de cobre fue de 1474 miles de toneladas, el principal productor de cobre es Chile, abarcando más de un tercio de la producción mundial y esto se debe a que cinco de las diez mayores minas de cobre se encuentran en este país (Hernández, n.d.).

En Ecuador el límite máximo permisible para Cobre es 1 mg/L (INEN, 2006), a una mayor concentración el agua presenta un sabor metálico desagradable y puede ensuciar la ropa al lavarla. Sin embargo, al ser un oligoelemento siempre tenemos que estar consumiéndolo, se puede consumir 11 mg/día de cobre sin ningún tipo de riesgo para la salud. Una exposición superior puede desencadenar reacciones adversas como náuseas, vómitos, diarrea, cólicos abdominales, necrosis, congestión vascular desencadenado el coma y hasta la muerte (EcuRed, n.d.).

3.2.1.3. PLATA

La plata (Ag) es un metal de transición maleable y con un característico brillo metálico; tiene un número atómico de 47, masa atómica: 107,86 y una afinidad electrónica de 125,7 kJ/mol (Emsley, 1991).

La plata ha sido extraída desde 3000 a. C en Anatolia, actual Turquía. Su extracción ha continuado en crecimiento debido al descubriendo de minas en Canadá, EEUU África, México, Chile, Japón y otros países ha desembocado en el aumento del 50 % en la producción de plata. Hoy en día con los grandes avances en tecnología han hecho que la extracción y separación de plata aumente considerablemente (The Silver Institute, 2016).

La plata es un metal muy escaso, se lo puede encontrar mayoritariamente en asociación con otros minerales como la argentita y cerargirita. Tres cuartas partes de su producción proviene de subproductos de la extracción de otros minerales como el cobre y plomo (Lenntech, n.d.-b). La plata no solo es utilizada para la manufacturación de joyas, cubiertos y monedas, pues con el avance de la tecnología el 55 % de la demanda de plata es para uso industrial: fotografía, electrónica, medicina, purificación del agua, células solares, catalizadores químicos, y otros (The Silver Institute, 2016).

Los efectos de la plata sobre el ser humano, pueden ocasionar severos problemas llegando hasta la muerte en concentraciones de hasta 2 g/L. La plata puede ser absorbida por tejidos corporales promoviendo la irritación y pigmentación azulada o negruzca de la zona afectada. La ingestión puede causar molestias estomacales, náuseas, vómitos, diarrea y narcosis. Si el material se traga y es aspirado en los pulmones, puede causar neumonitis química llegando a ser mortal. La sobre exposición de plata puede causar anomalías

cardíacas, daño cerebral y nervioso permanente (Lenntech, n.d.-b). El límite máximo permitido para la plata según el INEN (2006) es de 0,05 mg/L.

3.2.1.4. NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Las nanopartículas son materiales naturales, secundarios o fabricados, los cuales en la granulometría numérica presentan una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre 1 nm y 100 nm. Las nanopartículas de plata (AgNPs) son muy importantes para la investigación, principalmente debido a su alta actividad antimicrobiana (Ávalos, Haza & Morales, 2013), por esta razón las AgNPs han sido utilizadas en la industria farmacéutica, con la fabricación de apósitos para heridas, dispositivos anticonceptivos, instrumental quirúrgico y prótesis óseas (Cheng, Yang & Zhao, 2004). También se ha utilizado AgNPs en la industria textil, donde se consigue una potenciación de la actividad iónica incrementando los efectos antimicrobianos y anti olor de la misma (Chen & Chiang, 2008). Mendez (2009) ha demostrado como la aplicación de AgNPs en frutos ha impedido el crecimiento de hongos, facilitando así su conservación.

Los usos de las nanopartículas de plata se han extendido brevemente, sin embargo la evaluación de sus efectos y legislaciones para su uso no. Se ha demostrado que ingesta de AgNPs puede causar úlceras intestinales, argiria y daño del hígado. La inhalación de AgNPs está asociada con efectos pulmonares y cardiovasculares y, la exposición dérmica puede ocasionar una penetración transdermal llegando a circulación sanguínea y causar daños en sitios distales de la afección (Ávalos et al., 2013).

3.3. MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN DE METALES PESADOS EN CUERPOS DE AGUA

Pueden ser clasificados en métodos convencionales, técnicas empleadas habitualmente y métodos no convencionales, técnicas que sugieren procesos innovadores. Los primeros son muy costosos, requieren de alta tecnología y pueden ser ineficientes para remover bajas concentraciones de iones metálicos en disoluciones (Suman, Kardam, Gera & Jain, 2014); es por ello que la investigación en los últimos años se ha enfocado en métodos innovadores, de fácil implementación y sostenibilidad que reduzcan costos energéticos y operacionales, que sean efectivos, rápidos y amigables con el medio

ambiente (Gurgel & Gil, 2009; Ng, Cheung & McKay, 2002; Rubio, Calderón, Gualtero, Acosta & Rojas, 2015; Xie, Jing, Zhao & Zhang, 2011).

3.3.1. MÉTODOS CONVENCIONALES

3.3.1.1. FILTRACIÓN POR MEMBRANAS

Esta técnica es utilizada en el tratamiento de agua potable y tratamiento de aguas residuales ya que es eficiente, fácil de manejar y requiere poco espacio; sin embargo no es selectiva y genera grandes cantidades de contaminantes retenidos (Rubio et al., 2015).

Taylor & Wiesner (2002) señalan que las membranas utilizadas se clasifican de acuerdo a su material, permeabilidad, superficie, espesor y carga eléctrica. Es así como de este método se deriva la electrodiálisis y ósmosis inversa.

3.3.1.2. PRECIPITACIÓN QUÍMICA

La precipitación química es la técnica más utilizada para tratamiento de aguas residuales provenientes de procesos industriales, debido a que es económica, selectiva y de fácil manejo; sin embargo su mantenimiento es costoso por la gran cantidad de lodos generados. Algunas de las sustancias más empleadas para la precipitación química son cal, hidróxido de sodio, sulfuros y agentes quelantes (Rubio et al., 2015).

3.3.1.3. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

Esta técnica se basa en desestabilizar un coloide mediante la coagulación para luego ser aglomerado por la atracción de partículas generadas por floculantes. Entre los coagulantes mayormente aplicados para tratamientos de aguas residuales se encuentra el sulfato ferroso y la cal (Ismail, Fawzy & Abdel-Monem, 2012). Esta técnica no es de fácil manejo pues para su aplicación se debe tener en cuenta la dosis química, el efecto energético de la mezcla y el tiempo de reacción.

3.3.1.4. ELECTROCOAGULACIÓN

Esta técnica utiliza el principio de coagulación-floculación, sin embargo se requiere de un reactor electrolítico encargado de desestabilizar las partículas coloidales sin la necesidad de utilizar agentes químicos. Esta técnica ha sido empleada para tratamientos de aguas residuales contaminadas con aceites y grasas (Morante, 2002).

3.3.1.5. FLOTACIÓN

El proceso de flotación se basa en aplicar las especies iónicas de metal en las aguas residuales hidrófobas mediante el uso de agentes activos de superficie (tensoactivos), la separación y subsiguiente eliminación de estas especies hidrófobas que flotan por acción de burbujas de aire (Polat & Erdogan, 2007).

3.3.2. MÉTODOS NO CONVENCIONALES

3.3.2.1. ADSORBENTES DE BAJO COSTO Y NUEVOS ADSORBENTES

La adsorción con materiales de origen biológico y de desechos agroindustriales se ha convertido recientemente en una de las técnicas más exploradas para el tratamiento de aguas residuales cargadas con metales pesados, debido a su disponibilidad y aprovechamiento de la materia (Hegazi, 2013; Ngh, Teong & Hanafiah, 2010).

Entre los materiales de origen biológico más efectivos por su alto rendimiento, bajo costo y grandes cantidades disponibles, para la captación de metales pesados, se encuentran bacterias, algas, levaduras y hongos (Wang & Chen, 2009). Entre los desechos agrícolas que se han utilizado, para captación de metales pesados, están hojas de maíz (Babarinde, Babalola & Sanni, 2006), semillas de palma (Gueu, Yao, Adouby & Ado, 2007), cáscara de arroz, mazorca de maíz y aserrín (Abdel-Ghani, Hefny & Chaghaby, 2007), fieltro peciolar de la palma (Iqbal & Saeed, 2002), y algunos materiales más. El fieltro peciolar de palma ha sido probado para captar iones de Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} y Zn^{2+} ; obteniendo una captación del 97.8 %, 75.62 %, 96.35 %, 91.47 %, 74.21 % y 79.08 % respectivamente siendo uno de los materiales más efectivos.

Sin embargo investigaciones recientes han demostrado que los materiales provenientes de desechos agrícolas para captación de metales pesados tienen un uso comercial restringido, pues presentan varios inconvenientes como la generación color, olor y limitada capacidad de sorción en ciertas aplicaciones (Kardam, Raj, Srivastava & Srivastava, 2014).

3.3.2.2. FITORREMEDIACIÓN

Este proceso utiliza plantas y microbios del suelo para reducir las concentraciones o los efectos tóxicos de los contaminantes en el medio ambiente. La fitorremediación es una tecnología rentable, eficiente, respetuosa con el medio ambiente, de bajo costo y alta aplicabilidad (Ali, Khan & Sajad, 2013). Mahamadi & Nharingo (2010) experimentaron con muestras secas de *Eichhornia crassipes* para la captación de plomo, cadmio y zinc obteniendo una eficiencia de remoción del 26,32 mg/g, 12,6 mg/g y 12,55 mg/g respectivamente para cada metal.

3.3.2.3. BIOPOLÍMEROS

Los biopolímeros están ampliamente disponibles y ambientalmente seguros. Poseen un amplio número de grupos funcionales como hidroxilos y aminas, los que intervienen de manera puntual para la remoción de metales pesados. El quitosano es uno de los biopolímeros más utilizados para la captación de metales pesados (Rubio et al., 2015).

3.3.2.4. HIDROGELES

Los hidrogeles muestran alta expansión de su volumen en el agua, debido a que son hidrófilos (Rubio et al., 2015). Estos pueden aumentar su afinidad hacia metales pesados al ser funcionalizados con distintos grupos químicos como Hua & Li (2014) experimentaron funcionalizando con grupos sulfidrilo a un hidrogel magnético, con el objetivo de captar cobre, plomo, cadmio y cromo.

3.4. NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología hace referencia a la manipulación, investigación, desarrollo y caracterización de la materia en escalas atómicas y nanométrica, entre 1–100 nm. Esta área de la ciencia ha sido trabajada desde épocas medievales con la fabricación de vidrios, sin embargo el concepto moderno surgió en 1959, cuando Richard Feynman resaltó la importancia para la ingeniería del estudio de los materiales a una escala nanométrica, más tarde en 1985, el descubrimiento del C₆₀ (buckyball) da inicio a "La Era de la Nanotecnología". Se pueden distinguir dos épocas para la nanotecnología, la primera entre 1985-2001, donde solo se desarrollaron nano estructuras pasivas (nano-metales, polímeros, catalizadores), y la segunda época comprendida entre 2001- actualidad caracterizada por la generación de nano estructuras activas (transistores, fármacos, pilas de larga duración, células solares, entre otros) (Zhang, Surampalli, Lai, Hu, Tyagi & Lo, 2009).

Los nanomateriales (NMs) poseen distintas propiedades, en comparación a los mismos materiales en escalas grandes, debido a las interacciones físicas entre los átomos alteradas en su proceso de síntesis (Tiwari, Behari & Sen, 2008; Zhang et al., 2009). Los NMs se caracterizan por tener un área específica grande, debido a su tamaño. Además pueden ser funcionalizados con diversos grupos químicos (Savage & Diallo, 2005). La funcionalización es un proceso intermedio en la preparación de nanopartículas (NPs), este puede ser vía revestimiento o modificación química y es utilizado para aplicaciones específicas. Por ejemplo, la funcionalización de nanotubos de carbono (CNTs) cambia su química superficial reduciendo los impactos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente (Zhang et al., 2009).

Se ha utilizado NMs para remediación ambiental, nanocatalizadores y en la generación de energía verde (Khin, Nair, Babu, Murugan & Ramakrishnaa, 2012; Savage & Diallo, 2005; Zhang et al., 2009).

3.5. NANOCELULOSA COMO SOLUCIÓN A LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA CON METALES PESADOS

La celulosa es considerada el polímero natural más abundante y renovable (Anirudhan, Deepa & Binusreejayan, 2015; Xie, Zhao & He, 2011). La celulosa $(C_6H_{10}O_5)_n$ esta conformada por unidades repetitivas de D-glucosa (piranosas) unidas mediante el oxígeno por enlaces β -1-4. Cada β -1-4-glucopiranososa posee tres grupos hidroxilo y es capaz de formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares que juegan un importante papel en la determinación de las propiedades físicas de la misma celulosa (Maya & Sabu, 2008).

La nanocelulosa (NC) es un biopolímero de dimensiones nanométricas. Al estar en una escala nanométrica, la NC posee características únicas como alta resistencia, dispersión, área superficial y rigidez, y estabilidad en medios agresivos y en temperaturas elevadas (Ferraz, Tavares & Teixeira, 2005; Hokkanen et al., 2013; Karim, Mathew, Grahn, Mouzon & Oksman, 2014; Mazlita, Lee & Hamid, 2015). La NC dependiendo de su materia prima y método de extracción puede tener características específicas, por ejemplo la preparación mediante hidrólisis ácida fuerte introduce cargas negativas de las sustancias ácidas a la estructura de celulosa nativa e hidroliza la parte amorfa en fibras nanométricas (Mat Zain, Mohamad Yusop & Ahmad, 2014). Todas las características le han brindado a la NC un amplio campo de investigación para múltiples aplicaciones industriales, tales como el cuidado personal, productos químicos, alimentos, productos farmacéuticos, bio-compuestos y procesos de remediación (Mazlita et al., 2015).

En los últimos años el interés en la nanocelulosa como una matriz para la descontaminación de metales pesados en cuerpos de agua ha sido estudiado, obteniendo resultados prometedores. Suman et al. (2014) demostró cómo la nanocelulosa bacteriana, recubierta con nanopartículas de plata removió iones de Pb (II), Cr (III) y bacterias *E. coli* en un 99,48 %, 98,3 % y 100 % respectivamente. Así mismo Kardam et al. (2014) han demostrado la alta capacidad de biosorción de nanocelulosa de tallos de arroz al ser expuesta a iones de cadmio (90,7 %), níquel (85,5 %) y plomo (94,2 %).

3.5.1. NANOCELULOSA DE TAGUA

En Ecuador la cosecha de tagua ha generado una industria dedicada a la producción de botones (animelas). La fabricación de animelas produce dos tipos de desecho: (1) polvillo, resultante de procesos mecánicos de sierras y tornos y (2) residuos de mayor tamaño, como anillos y picos. El polvillo es utilizado para la elaboración de balanceados para ganado y los anillos son utilizados como combustibles para empresas que elaboran ladrillos. De un quintal de tagua pelada se obtiene 65-88 % de desperdicio, lo que representa entre 300-400 tons/mes, estos desperdicios son vendidos entre 2-6 USD. (Valencia, Montúfar, Navarrte & Balslev, 2013).

Con los desechos de tagua en el Centro Neotropical para Investigación de la Biomasa (CNIB), ha generado procesos estandarizados para la obtención de etanol y nanocelulosa de tagua, llegando a obtener patentes de invención para cada proceso. La obtención de etanol consiste en la hidrólisis de los carbohidratos que están en forma de galacto-gluco mananos. La hidrólisis libera los monómeros de manosa, que corresponden al 98 % de los carbohidratos del endospermo de tagua y el 2 % restante es galactosa y glucosa. Los estudios del CNIB han mostrado que la maltosa tiene el mismo rendimiento en fermentación que la glucosa (Carvajal, conversación personal: 08 de junio del 2017).

La obtención de nanocelulosa de tagua requiere el fraccionamiento del endospermo. Este consiste en la extracción de aceite, solubilización de galacto-glucomanos y la obtención de celulosa parenquimática, modificada hasta obtener nanofibrillas de 1- 2 um de diámetro y espesor y, alrededor de 1 cm de longitud. La principal diferencia de la nanocelulosa de tagua, en comparación a otras nanocelulosas, es que no está asociada a lignina. La NC de tagua es muy pura y el proceso de obtención no requiere el uso de químicos que pueden ser corrosivos y dañinos para el ambiente (Carvajal, conversación personal: 08 de junio del 2017).

En el proceso de elaboración de NC de tagua, ésta adquiere carga superficial (-SO₃H-) el cual es fundamental para la captación de metales pesados. Hay interacciones iónicas, entre la carga negativa de la nanocelulosa y la carga positiva de los metales

3.6. OBJETIVOS

3.6.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar si la nanocelulosa de tagua es un material eficiente para la captación y recuperación de metales pesados y preciosos en cuerpos de agua contaminados con los mismos.

3.6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 3.6.2.1.** Caracterizar física y químicamente la nanocelulosa de tagua.
- 3.6.2.2.** Estandarizar una metodología para la captación de iones de cobre, cobalto y plata; y nanopartículas de plata.
- 3.6.2.3.** Evaluar la capacidad de adsorción de la nanocelulosa de tagua al ser expuesta a distintos metales provenientes de efluentes de desechos industriales.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MATERIA PRIMA

4.1.1. NANOCELULOSA DE TAGUA

Para la captación de metales pesados se utilizó nanocelulosa (NC) de tagua, esta fue proporcionada por el Centro Neotropical para la Investigación de la Biomasa (CNIB).

4.1.2. SOLUCIONES DE METALES

Las soluciones de metales pesados se dividen en dos: las preparadas en el laboratorio a partir de sales metálicas y muestras de agua residual provenientes de actividad minera. El agua de desechos de la actividad minera fue provista por el Centro de Servicios Ambientales y Químicos (CESAQ) de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE).

4.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES STOCK

4.2.1. HIDROGEL DE NANOCELULOSA DE TAGUA

El hidrogel de nanocelulosa de tagua fue preparado con una relación 4:1 de agua ultra pura y nanocelulosa. Esta solución fue homogenizada manualmente y luego sonicada, con un procesador ultrasónico de marca SONICS, modelo Vibra-cell™, por 3 minutos. Para cada repetición de metal ensayado se realizó un stock de hidrogel, evitando así la heterogeneidad de los mismos.

4.2.2. SOLUCIONES DE METALES IONICAS Y NANOPARTÍCULAS

Para cada solución metálica se preparó una solución stock de 100 ppm, de la cual se realizó las respectivas diluciones: 60 ppm y 20 ppm. Se utilizó sales metálicas de cobalto, cobre y plata, disponibles en el CNIB y nanopartículas de plata comerciales de marca Quantum Sphere (QSI-Nano™ Silver).

Se pesó 0,4939 g de nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 0,3929 g de sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); 0,1574 g de nitrato de plata (AgNO_3) y 0,1 g de nanopartículas de plata (AgNPs).

4.3. CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL DE TAGUA

4.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Se realizó la caracterización física del hidrogel de nanocelulosa de tagua, mediante pH, densidad y % de celulosa. La determinación del pH de los hidrogeles de tagua se realizó con un pH-metro de marca Mettler Toledo, modelo: SevenGo Duo™. Para establecer la densidad y el porcentaje de celulosa, se utilizó un volumen de 7,5 mL de hidrogel de NC de tagua, este fue pesado (peso neto) para determinar la densidad y secado a 50 °C, por 12 horas para determinar el porcentaje de celulosa (Eq. 1)

$$\% \text{ Celulosa} = \frac{\text{peso seco}}{\text{peso neto}} * 100 \quad \text{Eq.1}$$

4.3.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Las fibras de nanocelulosa de tagua al ser expuestas a un tratamiento con ácido sulfúrico en su preparación se esterifican con grupos $-\text{SO}_3\text{H}-$, estos grupos sulfito proporcionan estabilidad coloidal a los geles (Carvajal, 2013). Los grupos $-\text{SO}_3\text{H}-$ pueden ser medidos por medio de conductimetría, con la titulación usando los contra-iones (H_3O^+) del grupo $-\text{SO}_3\text{H}-$, así es como se puede determinar el punto de equivalencia observando un cambio de signos en la pendiente de titulación (Firas, 2006).

Se realizó la titulación de los grupos sulfito a los hidrogeles empleados en cada repetición de captación de metales, así se determinó la relación entre la cantidad de grupos sulfito del hidrogel de nanocelulosa y porcentaje de captación del mismo. Por cada stock de hidrogel (n=8) se hicieron tres pseudoréplicas. La titulación de los grupos sulfitos fue realizada según la metodología de Firas (2006). Se pesó 2,5 g de suspensión del hidrogel

de NC y luego se diluyó con 120 mL de NaCl 1mM y neutralizado con NaOH 2mM. Para calcular el contenido de los grupos sulfito se utilizó la siguiente ecuación (Eq. 2):

$$X = \frac{Ct \cdot V1}{m} \quad \text{Eq. 2}$$

Donde X, es el contenido del grupo sulfito ($\mu\text{mol/g}$); Ct, concentración de la solución de NaOH ($\mu\text{mol/L}$); V1, es el volumen de la solución de NaOH consumida en el primer punto de intersección (L) y m es el peso seco de la muestra (g). Para determinar el volumen de la solución de NaOH se realizó gráficas mostrando la conductividad eléctrica frente al volumen de NaOH añadido.

4.4. CAPTACIÓN DE METALES

La metodología empleada para la captación de metales pesados con NC de tagua está basada en las características químicas de la misma; Carvajal (2013) describe que esta nanocelulosa posee grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ - esterificados. En este estudio se usa los grupos $-\text{SO}_3^-$, cargados negativamente, para que ocurra una interacción iónica con los metales, cargados positivamente. El uso de cloruro de sodio 1 % p/v es necesario para reticular la NC, la reticulación es el proceso de unión de las fibras de NC mediante la interacción iónica entre el ión Na^+ y el $-\text{SO}_3^-$.

4.4.1. SOLUCIONES IÓNICAS (Co^{2+} , Cu^{2+} y Ag^+) Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNPs)

Las variables a tomarse para la estandarización de una metodología de captación de metales pesados con nanocelulosa de tagua son metales: cobalto, cobre, plata y nanopartículas de plata; concentración de metal: 20, 60 y 100 ppm; volumen de nanocelulosa: 5 y 10 mL y finalmente volumen de cloruro de sodio: 4 y 8 mL. Se realizaron dos repeticiones por ensayo (n=96).

Se evaluará la concentración adsorbida de metal en la nanocelulosa de tagua, a partir de la ecuación del balance de masa Eq. 3 y el porcentaje de captación del metal fue evaluado con la ecuación 4 (Eq 4).

$$q_e = (C_i - C_e) * \frac{V}{W} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\% \text{ Sorción del metal} = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad \text{Eq.4}$$

Donde q_e es la cantidad del metal adsorbida en el equilibrio (mg/g), C_i y C_e son las concentraciones inicial y de equilibrio (mg/L) de la solución del metal, respectivamente; V es el volumen (L); y W es la masa (g) del adsorbente.

Para cada ensayo se utilizó 100 mL de la solución del metal, la cual fue sonicada por cuatro minutos con el fin de ser homogenizada. Después se añadió la nanocelulosa y el NaCl 1 % (de acuerdo a la combinación de las variables de estudio), y se sonico durante 1,5 minutos. Finalmente esta solución se dejó en reposo durante 12 horas, ya que a mayor tiempo hay mayor contacto entre la superficie del sorbente y los iones metálicos. La separación de la nanocelulosa con los metales captados fue realizada con la ultracentrífuga Sorvall® RC6, rotor SS-34. Se utilizó el programa de 15000 rpm, a 16 °C por 4 minutos. El pellet obtenido fue secado en estufa durante 12 horas a 50 °C. La determinación de la cantidad de metales captados por la NC de tagua fue realizada mediante Espectrómetro de Absorción Atómica de Llama (FAAS) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (X-EDS), realizados en el CESAQ y en el Centro de Microscopía Electrónica (CME) respectivamente.

4.4.1.1. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Se evaluó el porcentaje de captación de cada metal mediante un análisis factorial $3 \times 2 \times 2 \times 2$ en DCA, tomando en cuenta los factores de estudio concentración de metal (20, 60 100 ppm), volumen de NC (5 y 10 mL), volumen de NaCl 1% (4 y 8 mL) y repeticiones. Con el análisis factorial se puede obtener la relación entre los factores de estudio, lo cual es esencial para este estudio que pretende una estandarización de una metodología para la captación de metales pesados con nanocelulosa de tagua.

También se realizó un análisis post-hoc de Tukey para la concentración de metal, así se evaluó los grupos formados para la captación de metales, según la concentración.

4.4.2. AGUA RESIDUAL DE ACTIVIDAD MINERA

Se realizó tres ensayos para la captación de metales provenientes de desechos de la minería. Los tratamientos fueron escogidos de acuerdo a las necesidades para la captación de múltiples metales. Se utilizó las combinaciones de 10 mL de NC de tagua/4 mL de NaCl 1 %; 10 mL de NC de tagua/8 mL de NaCl 1% y 5 mL de NC de tagua/ 4 mL de NaCl 1 %. Para la captación de estos metales se realizó el mismo procedimiento descrito para soluciones iónicas y nanopartículas de metales pesados en el apartado 4.4.1.

4.5. ISOTERMAS DE SORCIÓN

Las isotermas de sorción describen la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido y la concentración de adsorbato disuelto en la solución en equilibrio. Para las soluciones iónicas (Co^{+2} , Cu^{+2} y Ag^{+1}) y nanopartículas de plata (AgNPs) se realizó un análisis de las isotermas linearizadas de Langmuir y Freundlich.

4.5.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

Probablemente sea la isoterma más utilizada, este modelo propone que toda la superficie tiene la misma actividad para la adsorción, favoreciendo la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. No contempla ninguna interacción entre las moléculas retenidas adyacentes. La ecuación 5 (Eq. 5) describe la isoterma de Langmuir y la ecuación 6 (Eq. 6) describe la isoterma de Langmuir linearizada (Chen, 2015; Gallardo & Maioco, n.d.).

$$q_e = \frac{Q_m * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} * \frac{1}{Q_m * b} * \frac{1}{C_e} \quad \text{Eq. 6}$$

Donde q_e es la cantidad del metal adsorbida en el equilibrio (mg/g), Q_m es la máxima cantidad de adsorbato que puede adsorber el adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de equilibrio del metal o concentración final (mg/L) y b es la constante de Langmuir que está relacionada con la energía de adsorción (L/mg).

4.5.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich describe una adsorción reversible que es en multicapa. Este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose primero las de mayor afinidad y luego el resto (Chen, 2015; Gallardo & Maioco, n.d.). El modelo matemático de la isoterma de Freundlich corresponde a la ecuación 7 y el modelo linearizado a la ecuación 8.

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 7}$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} * \ln(C_e) \quad \text{Eq. 8}$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio del metal (mg/L), K_F es la constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción [(mg/g) (mg/L)^{-1/n}] y n es el factor de heterogeneidad. El factor n debe encontrarse en el rango de 1 a 10 para que el proceso de adsorción resulte favorable.

4.6. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE NANOCELULOSA DE TAGUA CON METALES CAPTADOS

Se realizó una microscopía de barrido de electrones (SEM), para la membrana de NC con cobalto, este análisis fue realizado en el CME. La muestra fue deshidratada y pegada a una base metálica recubierta de una cinta de doble faz de carbono y con un material conductor, oro sputter coating Quorum Q105R bajo las siguientes condiciones. Finalmente se introdujo las muestras directamente en el carrusel del microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3 y se observaron con un voltaje de 5 kV obteniendo varias microfotografías de su topografía.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL DE TAGUA

5.1.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

El pH de los hidrogeles de NC de tagua fue de 3,61. Por otro lado la densidad y el porcentaje de celulosa fueron 0,98 g/mL y 0,93 % respectivamente. Los análisis descriptivos de la caracterización de los hidrogeles de tagua se encuentran en la Tabla 1.

5.1.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Los puntos de intersección de la recta fueron determinados mediante las curvas de titulación, en la Figura 1 se muestran las curvas de titulación de la segunda pseudoréplica de los hidrogeles de NC de tagua empleados en la captación de cada metal. Los puntos de intersección se encontraron entre 1,5 y 2 mL de NaOH 2 mM, con los cuales se procedió a utilizar la ecuación 2, para la determinación de los grupos sulfato en cada stock de hidrogel de nanocelulosa de tagua.

Los hidrogeles empleados en las repeticiones 1 tienen mayor cantidad de grupos sulfito que las repeticiones 2, independientemente del hidrogel de cada metal. Los promedios realizados para cada hidrogel empleado por metal muestran que los hidrogeles de nanocelulosa de tagua empleado para la captación de plata tuvo mayor cantidad de grupos sulfito $173,20 \mu\text{mol SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$, seguido por los hidrogeles utilizados en la captación de cobalto ($130,07 \mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$), nanopartículas de plata ($115,55 \mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$), y finalmente cobre ($93,7 \mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$). El promedio total de grupos sulfito para los hidrogeles de nanocelulosa se tagua fue de $128,14 \mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$ (Tabla 2).

5.2. CAPTACIÓN DE METALES

Los porcentajes de captación de los metales obtenidos mediante FAAS y X-EDS indican mayor porcentaje de captación para plata iónica y nanoparticulada, seguida de cobre y finalmente cobalto (Fig 2 y Fig 3).

Los espectros de adsorción para las membranas de cobre (b), cobalto (a) y plata (c) respectivamente indican los picos de detección de los elementos encontrados en las membranas. Para plata se observó una mayor cantidad de picos, seguidos de cobre y finalmente cobalto, los cuales concuerdan con los porcentajes de cada elemento presentado en la Tabla 3 siendo mayor el porcentaje de plata en la membrana (11,41 %), seguido de cobre (3,46 %) y finalmente cobalto (1,26 %). Para todas las muestras (cobre, cobalto y plata) el carbono se presentó en mayor cantidad (56,42 %, 63,19 % y 42,67 %), seguido de oxígeno (22,7 %, 26,43% y 18,68 %) y cantidades similares del ión Na (7,77 %, 5,82 % y 13,71 %) y Cl (7,31 %, 3,30 % y 13,54 %) para plata, cobre y cobalto. Para la muestra de Cobre se encontró azufre en un porcentaje de 2,33 %.

5.2.1. SOLUCIONES IÓNICAS Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA

5.2.1.1. COBRE (Cu^{2+})

El análisis factorial $3 \times 2 \times 2 \times 2$ en DCA para el porcentaje de captación de cobre indica que los factores individuales de concentración de metal y volumen de NaCl 1% son estadísticamente significativos ($p < 0,05$). Mientras que para los factores relaciones solo se presentó una diferencia estadísticamente significativa para la relación de concentración de metal * volumen de NC ($p = 0,003$) (Tabla 4). El análisis post-hoc de Tukey evidenció dos grupos para el porcentaje de captación, estos grupos están representados por 1) 20 ppm y 60 ppm y 2) 100 ppm (Tabla 5).

La evaluación de los mejores tratamientos está representada en la Figura 4. Para todas las combinaciones de NC y NaCl 1 % los porcentajes de captación de cobre fue más alta para 60 ppm. La combinación de 5 mL NC y 4 mL de NaCl 1 % fue la mejor para la captación de cobre a todas las concentraciones, siendo 50,1 %, 86,25 % y 74,9 % para 100, 60 y 20 ppm respectivamente. Por otro lado las combinaciones de 10 mL de NC/4 mL de NaCl 1 % y 10 mL de NC /8 mL de NaCl 1 % obtuvieron porcentajes de captación medios para 100 ppm (62, 7 % y 83 %) y 60 ppm (48,35 % y 58,15 %) y porcentajes de captación bajos para 20 ppm (11,5 % y 28,7 %); en contraste con la combinación de 5 mL de NC/ 8 mL de NaCl 1 %, la cual tuvo un mayor porcentaje de captación de cobre para 20 ppm

(49,35 %) y porcentajes de captación más bajos: 38,9 % y 54,3 % para 100 y 60 ppm respectivamente.

El proceso de captación de iones de cobre, indica la turbidez de la solución del metal al ser aplicada la NC. Así mismo las membranas NC de tagua con iones de cobre captado presentaron una intensa coloración amarilla al ser expuestas a calor (Fig 5).

5.2.1.2. COBALTO (Co^{2+})

El análisis estadístico para el porcentaje de captación de cobalto presentó diferencias altamente significativas ($p < 0,001$) para los factores: concentración de metal y volumen de NaCl 1 % y diferencias significativas ($p = 0,005$) para el volumen de nanocelulosa. Sin embargo la combinación de los factores no presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$) (Tabla 6). El análisis de Tukey (Tabla 7) demostró dos grupos para la captación de cobalto según la concentración del metal, el primero formado por 100 ppm y el segundo formado por 60 y 20 ppm.

La comparación de los porcentajes de captación en base a las variables de estudio se expone en la Figura 6. Para 100 ppm de cobalto todas las combinaciones del volumen de NC y volumen de NaCl 1 % fueron las de mayor porcentaje de captación, siendo la mejor la combinación de 5 mL de NC/ 4 mL de NaCl 1 %, seguida de 10 de NC/4 mL de NaCl 1 % y por último las combinaciones de 5 mL NC/8 mL de NaCl 1 % y 10 de NC/ 8 mL de NaCl 1 %; con porcentajes de captación 50,15%; 41,55 %; 35,18 % y 16,04 % respectivamente.

Para 60 ppm la combinación 10 mL de NC/4 mL NaCl 1 % fue la que mostró el mayor porcentaje de captación de cobalto (33,7 %) seguido de 32,5 % para la combinación de 5 mL de NC/4 mL NaCl 1 %. Las combinaciones de 10 mL de NC/8 mL NaCl 1 % y 5 mL de NC/8 mL NaCl 1 % obtuvieron los menores porcentajes de captación 16,64 % y 14,01 % respectivamente. Finalmente para 20 ppm se reportó 34, 2 % de captación con la combinación de 10 mL de NC/4 mL NaCl 1%; 27,25 % para la combinación de 10 mL de NC/8 mL NaCl 1 %; 17,2 % para 5 mL de NC/4 mL NaCl 1 % y la menor captación (15,75 %) fue para la combinación de 5 mL de NC/8 mL NaCl 1 %.

En el proceso de captación de cobalto con NC de tagua, no se aprecia una diferencia entre las soluciones iniciales y finales; sin embargo la presencia del metal captado puede ser apreciado por las membranas de NC secas, ya que estas presentaron una coloración azul intensa al estar expuesta al calor y celestes al estar en temperatura ambiente demostrando así la presencia de iones de cobalto (Fig 7).

5.2.1.3. PLATA (Ag^+)

Se observó que el porcentaje de captación de plata, para cualquier combinación de los factores de estudio, fue alto $> 98 \%$ (Fig 8). Sin embargo se presentó diferencias significativas para la concentración de metal ($p=0,014$), por lo cual el test de Tukey (Tabla 9) separó dos grupos de acuerdo al porcentaje de captación basado en la concentración de plata, el primero formado por 100 y 60 ppm y el segundo formado por 20 ppm.

En cuanto a las combinaciones de los factores volumen de NC y volumen de NaCl 1 %, se observó que las combinaciones de 5 mL de NC/8 mL NaCl 1 % y 10 mL de NC/4 mL NaCl 1% fueron las que obtuvieron mayores porcentajes de captación, siendo 99,99 % y 99,85 % para 100 ppm; 99,98 % y 99,99 % para 60 ppm. La concentración de 20 ppm fue la que presentó los porcentajes de captación más bajos a cualquier combinación de volumen de NC y volumen de NaCl 1 %, siendo 99,25 %; 99,07 %; 99,0 % y 98,91 % respectivamente para las combinaciones de 5 mL de NC/4 mL NaCl 1%; 10 mL de NC/4 mL NaCl 1%; 10 mL de NC/8 mL NaCl 1% y 5 mL de NC/8 mL NaCl 1%.

En la Figura 9 se observa fotografías de los tratamientos antes, durante y después de la adsorción de los iones de plata. Las membranas con iones de plata captada presentaron una coloración violeta-plateada.

5.2.1.4. NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNPs)

Los porcentajes de captación de nanopartículas de plata, para todas las combinaciones de las variables analizadas, fueron $> 99 \%$. En la Figura 10, se observa el gráfico del porcentaje de captación de AgNPs de acuerdo a la combinación de las variables de estudio. No se encontraron diferencias estadísticamente significativas para ninguna variable ($p>0,05$), Tabla 10. Sin embargo se observó que para cualquier concentración de

metal las mejores combinaciones fueron de 5 mL de NC/8 mL NaCl 1 % y 10 mL de NC/4 mL NaCl 1 %. Obteniendo respectivamente 99,93 % y 99,88 % para 100 ppm, para 60 ppm 99,77 % y 99,86 % y finalmente 99,7 % y 99,56 % para 20 ppm. Mientras que las combinaciones de 10 mL de NC/8 mL NaCl 1 % y 5 mL de NC/4 mL NaCl 1 % obtuvieron bajos porcentajes de captación de AgNPs en relación a las combinaciones antes mencionadas. La combinación de 10 mL de NC/8 mL NaCl 1 %, presentó 99,84 % para 100 ppm, 99,46 % para 60 ppm y 99,51 % para 20 ppm; mientras que la combinación 5 mL de NC/4 mL NaCl 1 % mostró captaciones de 99,78 %, 99,61 % y 99,09 % para 100, 60 y 20 ppm respectivamente.

Se aprecia la coloración gris de la solución antes y durante la adsorción; pero después de la separación del hidrogel de NC de tagua se observa como la solución queda totalmente transparente y la membrana de NC seca presenta una coloración gris otorgada por las AgNPs (Fig 11).

5.2.2. AGUA RESIDUAL DE ACTIVIDAD MINERA

Se observó que el bario, cadmio, cobalto, hierro, manganeso, mercurio y níquel superan los límites máximos permitidos por el INEN (2006) (Tabla 11). Los porcentajes de captación de los diferentes metales, a las combinaciones del volumen de NC y NaCl 1 % ensayadas, muestran que el aluminio, cromo, hierro, mercurio y zinc a cualquier combinación de los factores de estudio obtuvieron porcentajes de captación > 100 %. Para arsénico, bario, cadmio, cobalto, cobre y manganeso la combinación de 10 mL de NC y 8 mL de NaCl 1 %, fue la que presentó los mejores porcentajes de captación en comparación a las otras combinaciones de los factores siendo 53,18 %, 72,82 %, 100,9 %, 28,28 %, 66,84 % y 64,82 % para los metales respectivamente. Sin embargo, para níquel la combinación de 5 mL de NC y 4 mL de NaCl 1 % fue la que mostró el mejor porcentaje de captación 58,03 % (Figura 12).

El proceso de la captación de metales de la solución de actividad minera, indica que durante la adsorción la solución es turbia; sin embargo, después de la adsorción la solución presenta aún una coloración amarillenta (Fig 13).

5.3. ISOTERMAS DE SORCIÓN

Los gráficos linearizados de las isotermas de Langmuir y Freundlich, para cobre, cobalto, plata y AgNPs, se encuentran en las Figuras 14, 15, 16 y 17 respectivamente. Los factores de estudio volumen de NaCl 1 % y volumen de NC de tagua fueron agrupados de la siguiente manera (a) 5 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (b) 10 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (c) 5 mL de nanocelulosa/ 4 mL de NaCl 1 %, y (d) 10 mL de nanocelulosa/4 mL de NaCl 1 % (Figuras 14, 15, 16 y 17)

5.3.1. LANGMUIR

Para cobre y plata solo la combinación (a), presentó coeficientes de determinaciones (r^2) altos: 0,97 y 0,95 respectivamente. Los parámetros de Langmuir obtenidos fueron: $q_m= 5,61$ y $0,39$ mg/g para cobre y plata respectivamente, y $b = 8,56$ y $0,06$ L/mg para los mismos.

Para cobalto el ajuste de Langmuir fue satisfactorio ($r^2 \geq 0,99$) para las combinaciones (a, c y d). Los parámetros de Langmuir (Tabla 11) obtenidos fueron $q_m=2,65; 0,18$ y $1,68$ mg/g y $b =97,04; 1829,65$ y $117,41$ L/mg para las combinaciones a, c y d respectivamente. Sin embargo para la captación nanopartículas de plata, el modelo de Langmuir no se ajustó, ya que r^2 fue menor a 0,9 para todas las combinaciones.

5.3.2. FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich solo se ajustó satisfactoriamente ($r^2 > 0,9$) para cobalto en las combinaciones a, c y d. Los parámetros k_F y n (Tabla 11) para cobalto en la combinación a fueron $K_F=263,09$ y $n=1,01$, en la combinación c, $K_F= 9020,91$ y $n=0,44$ y, finalmente para la combinación d, $K_F= 295,63$ y $n=0,86$.

5.4. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE NANOCELULOSA DE TAGUA CON METALES CAPTADOS

Se observan finas capas de nanocelulosa con cobalto, que acumuladas hacen que se pierda la estructura nanoscópica (> 100 nm), la acumulación de estas fibras mantiene un ordenamiento estructural de capa por capa (Fig 18). Ese mismo comportamiento se espera en las membranas con los iones de Cu^{2+} , Ag^+ y AgNPs.

6. DISCUSIÓN

6.1. CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL DE TAGUA

6.1.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

La densidad del hidrogel de NC de tagua ($\rho = 0,979$ g/mL), fue menor a la obtenida por Carvajal (2013), $\rho = 1,008$ g/mL. La disminución en la densidad del hidrogel puede ser producto de la presencia de micro burbujas de aire (generadas por cavitación del ultrasonido) en el hidrogel de NC de tagua. Las micro-burbujas influyen en el peso del hidrogel para la obtención de su densidad.

El hidrogel de NC de tagua, está conformado por más del 99 % de agua, en comparación del estudio realizado por Hokkanen et al. (2013), donde el contenido de agua del hidrogel de nanocelulosa fue 81 %. Al tratarse de una nanopartícula su superficie de contacto es grande, otorgándole una mayor expansión en medios líquidos (Liu et al., 2015; Savage & Diallo, 2005). Este fenómeno de expansión intervine de manera crucial en el cambio de textura, para la formación del hidrogel.

6.1.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Carvajal (2013) reportó $129.51 \mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$ para el hidrogel de nanocelulosa de tagua. Este resultado es muy similar al obtenido en el presente estudio, donde el promedio para la cantidad de grupos sulfito fue de $128,14 \mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$. Los resultados de la carga negativa de la nanocelulosa de tagua se encuentran en el mismo orden que los obtenidos para nanofibrillas (CNF) y nanocristales de celulosa (CNC), extraídos de lodos de celulosa, 100 y $230 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{NC}}$ respectivamente. Los nanocristales de celulosa tienen mayor carga negativa debido a su dispersión homogénea, lo cual crea una superficie más accesible para la funcionalización de estos materiales (Liu et al., 2015).

La carga superficial es un parámetro predominante que afecta el modo en que las nanopartículas interactúan con contaminantes químicos en medio acuoso. Sin embargo con los datos obtenidos en la Figura 2, se observó que no hay una relación entre el porcentaje

de captación y la cantidad de grupos sulfitos. La captación de plata tanto iónica como en nanopartículas (99,67 % y 99,66 % respectivamente) es mejor para todas las combinaciones de las variables de estudio y poseen 173,20 $\mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$ y 115,55 $\mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$, mientras que el cobalto con 130,07 $\mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$ posee las captaciones más bajas (27,9 %); finalmente el cobre con 93,70 $\mu\text{mol-SO}_3^-/\text{g}_{\text{NC}}$ posee captaciones intermedias (53,86 %). Por lo que los porcentajes de captación de metales con nanocelulosa de tagua no dependen solo de la carga de la nanocelulosa, sino de la interacción en conjunto de los factores de estudio. Siendo diferente para cada combinación de los factores de estudio.

6.2. CAPTACIÓN METALES

6.2.1. SOLUCIONES IÓNICAS Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA

El porcentaje de captación de cada metal determinado por FAAS y X-EDS, independientemente de las combinaciones empleadas, fue mayor para plata iónica y nanoparticulada seguida del cobre y finalmente cobalto. Estas diferencias en los porcentajes de captación se deben al peso molecular, afinidad electrónica y electronegatividad de cada metal.

Mahamadi & Nharingo (2010) probó la efectividad de captación de Pb(II), Cd(II) y Zn(II) con raíces de *Eichhornia crassipes* como sorbente y comprobó que hubo mayor captación con los metales de mayor peso atómico y esto es debido a que los metales con mayor peso atómico pueden generar mayor energía de momento, aumentando la probabilidad de colisión efectiva entre el metal y la superficie del sorbente. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en este estudio ya que el peso atómico de los metales utilizados es de 107,87; 63,55 y 58,93 para plata, cobre y cobalto respectivamente.

Saito & Isogai (2005) proponen que los factores fundamentales que influyen en la selectividad de la adsorción de iones metálicos es la electronegatividad (capacidad que tiene un elemento para atraer electrones) y la afinidad electrónica (energía liberada en el proceso de captación de electrones). En el presente estudio, se sigue esta regla, el porcentaje de captación de cada metal sigue el orden de la afinidad electrónica y la

electronegatividad de los mismos siendo $Ag > Cu > Co$, ($125,7 \text{ kJmol}^{-1}$ y $1,93 > 118,5 \text{ kJmol}^{-1}$ y $1,90 > 63,8 \text{ kJmol}^{-1}$ y $1,88$ para cada metal respectivamente).

Las observaciones visuales presentadas en fotografías muestran los metales captados en las membranas de nanocelulosa. La coloración de las membranas se debe a la reacción que hay con el metal y el cloruro de sodio. Para cobalto se formó cloruro de cobalto (CoCl_2), el cual es de color azul, este es utilizado como un indicador de humedad (Galvez, 1984). El color amarillo y rosado tornasol de las membranas de cobre y plata se debe a la formación de tetraclorocobre (II) (CuCl_4^{2-}) y cloruro de plata (AgCl) respectivamente. Por otro lado, para las nanopartículas de plata, la sal solo reacciona con la nanocelulosa para que esta reticule.

El uso del hidrogel de nanocelulosa de tagua, como un método no convencional para la descontaminación de metales pesados en cuerpos de agua, fue eficiente para plata tanto iónica como nanoparticulada. Para iones de cobre y cobalto los porcentajes de captación fueron bajos en comparación con otros estudios, por lo cual para mayor captación de Co^{2+} y Cu^{2+} la nanocelulosa necesita una mayor modificación química. Se propone que las fibras de NC de tagua tienen una interacción química y física con los iones metálicos y nanopartículas de plata. La interacción química es producto de las cargas iónicas de los grupos sulfito (carga negativa) con la carga iónica de los metales (carga positiva); mientras que, la interacción física se debe a la estructura de las fibras de NC de tagua las cuales interactúan formando una red.

6.2.1.1. COBRE

En comparación con otros estudios el porcentaje de captación de cobre con nanocelulosa de tagua, es bajo para todas las combinaciones de los factores de estudio. Hokkanen et al. (2013) presentó 98 % de captación de cobre con nanocelulosa modificada con anhídrido succínico en una solución de 50 mg/L a pH 3 y, Xie et al. (2011) con nanocelulosa que contienen silsesquioxanos oligoméricos poliédricos reactivos (R-POSS), reportó una captación del 90 % para 25 mg/L de cobre a pH 6. Los bajos porcentajes de captación se deben a la poca modificación que presenta la nanocelulosa de tagua en su proceso de elaboración en comparación con las nombradas anteriormente.

La concentración del metal y el volumen de NaCl 1% de tagua empleado obtuvieron diferencias estadísticamente significativas, evaluados como factores individuales. Los porcentajes de captación más altos fueron para 60 ppm y bajaron para 100 ppm, esto se debe a que a mayor concentración de metal, los sitios de unión se saturan rápidamente (Kardam et al., 2014). Por lo cual a mayor concentración de cobre este se saturó con más iones Na^+ que con los del metal, evidenciando así los bajos porcentajes de captación de cobre a altas concentraciones. Esa misma interacción entre la NC y Na^+ , puede estar ocurriendo con las combinaciones relacionadas con 8 mL de NaCl 1 %, ya que en estos tratamientos los porcentajes de captación fueron los bajos.

6.2.1.2. COBALTO

Los porcentajes de captación de cobalto presentados en este estudio, son bajos (máximo 50 %) en comparación con otros estudios. Ahmadpour et al. (2009), utilizando como matriz de sorción cáscara verde de almendras, presentó captaciones de 98,5 %, 97,22% y 75,5 % para 17,8 mg/L, 51,5 mg/L y 110 mg/L de cobalto respectivamente y Hokkanen et al. (2013) captó 98 % (como mayor porcentaje de captación) de una solución de cobalto a 50 mg/L con un pH 5 con nanocelulosa modificada con anhídrido succínico. El bajo rendimiento de captación de cobalto se debe a los grupos funcionales presentes en cada matriz de sorción, por ejemplo la cáscara verde de almendras presenta grupos básicos, fenólicos, lacónicos y carboxílicos (Ahmadpour et al., 2009).

Debido a las diferencias estadísticamente significativas para cada factor de estudio, no se pudo obtener una combinación única de los mismos, que reflejen los mejores porcentajes de captación para todas las concentraciones de cobalto. Sin embargo se observó que para 100 y 60 ppm los mayores porcentajes de captación están relacionados a 4 mL de NaCl 1 %, mientras que para 20 ppm los mayores porcentajes de captación son los que utilizan el mayor volumen de NC (10 mL). El NaCl 1 %, puede estar reaccionando como un potenciador tanto físico como químico; para 100 y 60 ppm se obtiene una mayor interacción del metal con el grupo sulfito de la NC y no con el ion Na^+ , por ello los mejores porcentajes de captación tienen el menor volumen de NaCl 1 % (4 mL). Mientras que, para 20 ppm fue necesaria una mayor cantidad de grupos sulfito, otorgada por el mayor volumen de NC, así la interacción entre los grupos sulfito de la nanocelulosa y el ion Na^+ no fue tan fuerte.

6.2.1.3. PLATA IÓNICA

Los porcentajes de captación de iones de plata en este estudio fueron altos $> 98 \%$ (para cualquier combinación de los factores de estudio), en comparación a los obtenidos por Liu et al. (2014): 64% , 37% y 27% utilizando como matriz de sorción CNF, CNC y nanoquitina (ChNC) para captar $107,8 \text{ mg/L}$ de iones de plata. La efectividad de la captación de iones de plata se debe a la interacción entre las propiedades químicas y físicas de la plata con el volumen de $\text{NaCl } 1 \%$ y NC.

Se observa que los mejores porcentajes de captación de Ag^+ , para 100 y 60 ppm , están relacionados con 5 mL de nanocelulosa y para 20 ppm los mejores porcentajes de captación están relacionados con 4 mL $\text{NaCl } 1 \%$. Por lo cual, para todas las concentraciones de Ag^+ , 5 mL de NC y 4 mL de $\text{NaCl } 1 \%$ fueron más que suficientes para obtener captaciones altas.

6.2.1.4. PLATA NANOPARTICULADA

No se encontraron diferencias estadísticamente significativas para ningún factor de estudio, los porcentajes de captación fueron $> 99 \%$. Por lo cual el porcentaje de captación depende más de las propiedades de las nanopartículas que de los factores de estudio, sin embargo para la reticulación de la nanocelulosa de tagua es necesario el cloruro de sodio.

6.2.2. AGUA RESIDUAL DE ACTIVIDAD MINERA

Sin importar las bajas concentraciones iniciales de aluminio ($0,026 \text{ mg/L}$), cromo ($0,01 \text{ mg/L}$), hierro ($20,7 \text{ mg/L}$), mercurio ($0,005 \text{ mg/L}$) y zinc ($0,11 \text{ mg/L}$); se observó una mayor selectividad de la nanocelulosa de tagua hacia los mismos ($\% \text{ captación} = 100 \%$). Estudios de captación de estos metales han obtenido captaciones máximas 48% para aluminio, 90% de cromo, 95% hierro, 96% de mercurio y 100% para zinc con diferentes matrices de sorción como aserrín, quitosano, carbón activado, entre otros (Abdel-Ghani, El-Chaghaby & Helal, 2013; Attia, Khedr & Elkholy, 2010; Hokkanen et al., 2013; Silva, Ruiz, Granados & Santángelo, 2010). La afinidad de los metales a la nanocelulosa, se debe a la modificación química que presenta la nanocelulosa de tagua, también el porcentaje de

captación de estos metales puede deberse a la naturaleza altamente cristalina de estos metales en la disolución (Liu et al., 2014).

Para los metales que no sobrepasaron 100 % de captación (cadmio, bario, cobre, manganeso, arsénico y cobalto), se observó que mayores porcentajes de captación estuvieron relacionados con la combinación de 10 mL de NC/8 mL de NaCl 1 % , por lo cual para estos metales sí parece haber influido su concentración inicial y fue necesario tener mayor cantidad de grupos sulfito y mayor cantidad de NaCl 1 % que permita la reticulación (enlaces iónicos) entre iones metálicos y nanofibras de celulosa de tagua. El porcentaje de captación de cadmio 100 % es similar al obtenido por Hokkanen et al. (2013); para cobre, cobalto y arsénico los mejores porcentajes de captación (independientemente de la combinación de NC y NaCl 1 % utilizada), fueron menores a los reportados en otros estudios, las máximas captaciones en este estudio fueron 66,8 % para cobre, 28,3 % para cobalto y 53 % para arsénico en comparación al 98 %, 100 % y 100 % obtenido en otros estudios respectivamente para los mismos metales (Gupta & Chen, n.d.; Hokkanen et al., 2013). Por el contrario el porcentaje de captación del manganeso fue mayor al reportado por Martínez, Certucha, Zavala, Gómez, & Almazán (2017): 64,8 % a 25 %. Para bario no se encontraron estudios de captación.

Para níquel la combinación: 5 mL de NC/4 mL de NaCl 1 % presentó los mayores porcentajes de captación, sin embargo el porcentaje de captación es bajo (58 %), en comparación al 100 % obtenido por Hokkanen et al. (2013).

6.3. ISOTERMAS DE SORCIÓN

Para la mayoría de las combinaciones del volumen de NC y NaCl 1 % empleadas en cobre, plata y AgNPs no se encontró un ajuste de las isotermas, debido al heterogéneo comportamiento de la cantidad del metal adsorbida en el equilibrio (q_e) con respecto a la concentración final del metal en la solución (c_e). Por ejemplo para cobre en la combinación de 10 mL de NC/ 4 mL de NaCl 1 %, se obtuvieron altos para 60 y 20 ppm y bajos para 100 ppm y es por esta razón que no se pudo encontrar una correlación que se ajuste a los modelos de las isotermas. La isoterma de Langmuir suele ser demasiado simple para describir los complejos fenómenos de adsorción debidos a la heterogeneidad superficial de las interacciones entre especies adsorbentes; mientras que la isoterma de

Freundlich al ser exponencial solo suele aplicarse razonablemente en los intervalos de concentración bajos a intermedios (Hokkanen et al., 2013).

6.3.1. LANGMUIR

Las capacidades máximas de absorción del absorbente (q_m) obtenida para cobre y plata fueron bajas (5,61 y 0,39 mg/g respectivamente) en comparación a otros estudios, donde se ha obtenido q_m de 24,5 mg/g para cobre (Xie et al., 2011) y 56 mg/g para plata (Liu et al., 2014). Así mismo para cualquier combinación de cobalto, las q_m fueron bajas en comparación al estudio de Ahmadpour et al. (2009) quien obtuvo $q_m = 45,5$ mg/g.

Los bajos valores de q_m no concuerdan con los porcentajes de captación obtenidos para los iones de plata, cobalto y cobre; por lo cual el modelo no se ajustó.

6.3.2. FREUNDLICH

El parámetro de la constante de Freundlich (k_F), para cualquiera de las combinaciones de captación de cobalto, fue mayor al obtenido por Ahmadpour et al. (2009) 14,5. Mientras que, el parámetro n mostró captación favorable para la combinación de 5 mL de NC /8mL de NaCl 1 % ($n > 1$) y captaciones no favorables para 10 mL de NC /4mL de NaCl 1 % y 10 mL de NC /4mL de NaCl 1 %.

6.4. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE NANOCELULOSA DE TAGUA CON METALES CAPTADOS

La reticulación de la nanocelulosa de tagua con sales metálicas y con NaCl 1 %, ocasionó la aglomeración de las nanofibras de celulosa, por lo cual se perdió la distribución nanométrica (> 100 nm). Hokkanen et al. (2013), demostró que la modificación química realizada en el proceso de síntesis de nanocelulosa, reestructuro el orden de las moléculas, perdiendo su conformación química y física.

7. CONCLUSIONES

7.1. El proceso de captación de metales pesados por medio de la nanocelulosa de tagua, fue exitoso. Se observó que las características físico-químicas del metal y de las interacciones que ocurren con los grupos sulfito y el cloruro de sodio intervienen en los porcentajes de captación. Los metales mejor captados en orden descendente fueron: plata iónica, nanopartículas de plata, cobre iónico y cobalto iónico.

7.2. La captación de los iones metálicos y nanopartículas utilizando hidrogel de NC de tagua, puede ser producto de interacciones químicas y físicas de las fibras de la nanocelulosa con metales pesados.

7.3. La espectrometría de dispersión de energía de rayos X (X-EDS) determinó los elementos químicos que conformaron las membranas de nanocelulosa con el metal captado. Se observó que la cantidad de metales captados en la membrana concuerdan con los porcentajes de captación obtenidos espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS).

7.4. El hidrogel de NC de tagua presentó una densidad y porcentaje de celulosa < 1 . La carga superficial de la NC de tagua fue de $128,14 \mu\text{mol-SO}_3\text{-/gNC}$. Se observó que no hay una relación entre el porcentaje de captación de metales y la cantidad de grupos sulfitos presentes en cada nanocelulosa utilizada en los estudios de captación.

7.5. La estandarización de una metodología para la captación de metales, puede estar relacionada a la combinación de 10 mL de NC 0,93 %/4 mL de NaCl 1 %, ya que esta fue la que presento uno de los mayores porcentajes de captación a cualquier combinación y con cualquier metal.

7.6. La captación de iones de cobre esta influenciada por la saturación de los grupos sulfito de la NC con el ión Na^+ , ya que se observan bajos porcentajes de captación cuando se utiliza altos volúmenes de NaCl 1 % (8 mL).

7.7. Los porcentajes de captación de cobalto fueron bajos (<50 %). Se observa que hay una mayor interacción de la nanocelulosa con los iones metálicos, a mayores concentraciones de Co^{2+} .

7.8. Para plata iónica y nanopartículada se observó los más altos porcentajes de captación > 98 %, a cualquier combinación de estudio; por ello para la captación de Ag^+ y AgNPs son necesarios los volúmenes mínimos de NC y NaCl 1 %.

7.9. Las isothermas de sorción de Langmuir y Freundlich, no se ajustaron a la mayoría de las captaciones de los metales debido al comportamiento heterogéneo de los factores de estudio (volumen de NC y NaCl 1 %) con la concentración de los metales.

7.10. La microscopía electrónica de barrido (SEM) indica que la estructura nanométrica de las fibras de nanocelulosa con metal captado se pierde debido a la reticulación por capas de la nanocelulosa.

7.11. La captación de metales provenientes de residuos de actividad minera, muestran a la nanocelulosa como un material óptimo para la aplicación en tratamientos de aguas residuales. La combinación de 10 mL de NC/8 mL de NaCl 1 % obtuvo los mejores porcentajes de captación para todos los metales en la muestra.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Ghani, N., El-Chaghaby, G., & Helal, F. (2013). Simultaneous removal of aluminum, iron, copper, zinc, and lead from aqueous solution using raw and chemically treated African beech wood sawdust. *Desalination and Water Treatment*, 51(16–18), 3558–3575. <http://doi.org/10.1080/19443994.2012.750806>
- Abdel-Ghani, N., Hefny, M., & El-Chaghaby, G. (2007). Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4(1), 67–73. <http://doi.org/10.1007/BF03325963>
- Ahmadpour, A., Tahmasbi, M., Bastami, T., & Besharati, J. (2009). Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 925–930. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.103>
- Almeida, A. (2006). Contaminación de los recursos hídricos. *Foro de los Recursos Hídricos*.
- Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. (2013). Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7), 869–881. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
- Anirudhan, T., Deepa, J., & Binusreejayan. (2015). Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium profiles. *Chemical Engineering Journal*, 273(Vi), 390–400. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.007>
- Attia, A., Khedr, S., & Elkholy, S. (2010). Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(1), 183–193. <http://doi.org/10.1590/S0104-66322010000100016>
- Ávalos, A., Haza, M., & Morales, Y. (2013). Nanopartículas De Plata: Aplicaciones Y Riesgos Tóxicos Para La Salud Humana Y El Medio Ambiente Silver Nanoparticles: Applications and Toxic Risks To Human Health and Environment. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 7(2), 1–23. http://doi.org/10.5209/rev_RCCV.2013.v7.n2.43408
- Babarinde, N., Babalola, J., & Sanni, R. (2006). Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf. *International Journal of Physical Sciences*, 1(September), 23–26.

- Bautista Zúñiga, F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán.
- Bell, F.G., 1998. *Environmental Geology: Principles and Practice*. Blackwell Science Ltd.
- British Broadcasting Corporation (BBC). (2017). Cobalto, el mineral más codiciado del año que los inversores se están guardando y que grandes empresas tecnológicas necesitan - BBC Mundo. Retrieved May 16, 2017, from <http://www.bbc.com/mundo/noticias-39130179>.
- Castillo, F., & Roldán, M. (2005). *Biotecnología ambiental*. Editorial Tébar.
- Carvajal, E. (2013). *Studies for the valorization of ivory nut leftovers under the biorefinery philosophy* (Tesis doctoral). Université de Grenoble, Grenoble
- Chen, C., & Chiang, C. (2008). *Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles*. *Materials Letters* (Vol. 62). <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.008>
- Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information (Switzerland)*, 6(1), 14–22. <http://doi.org/10.3390/info6010014>
- Cheng, D., Yang, J., & Zhao, Y. (2004). Antibacterial materials of silver nanoparticles application in medical appliances and appliances for daily use. *Chin Med Equip J*, 4, 26-32.
- Choquehuanca, D. (2009). El vivir bien como respuesta a la crisis global. Cancillería Boliviana.
- Cobalt Development Institute (CDI). (n.d.). Cobalt – the Technology Enabling Metal. Retrieved May 16, 2017, from <http://www.thecdi.com/about-cobalt>
- EcuRed. (n.d.). Cobre. Retrieved May 17, 2017, from https://www.ecured.cu/Cobre#Producci.C3.B3n_y_comercio
- Emsley, J. (1991). *The Elements* (Second). New York: Claredon Press. Retrieved from <https://scholar.google.com/ec/scholar?hl=es&q=the+elements+by+john+emsley+1991&btnG=&lr=>

- Ferraz, A., Tavares, M., & Teixeira, J. (2005). Sorption of Cr (III) from aqueous solutions by spent brewery grain. *CHEMPOR 2005 - 9th International Chemical Engineering Conference*, (Iii).
- Firas, A. (2006). *Assemblages thermostimulables de nanocristaux de cellulose décorés de chaînes de polymère* (Tesis Doctoral). Université de Grenoble, Grenoble
- Gallardo, E., & Maioco, S. (n.d.). Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires.
- Galvez F. (1984). Contribución al estudio de los complejos de cobalto II. *Anales de La Universidad de Urcia*, 43(1984). Retrieved from <http://revistas.um.es/analesumciencias/article/viewFile/102491/97511>
- Goyal, N., Jain, S., & Banerjee, U. (2003). Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 311–319. [http://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00004-7](http://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00004-7)
- Gueu, S., Yao, B., Adouby, K., & Ado, G. (2007). Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4(1), 11–17. <http://doi.org/10.1007/BF03325956>
- Gupta, S., & Chen, K. (n.d.). Arsenic Removal by Adsorption. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 50, 493–506. <http://doi.org/10.2307/25039577>
- Gurgel, L., & Gil, L. (2009). Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. *Water Research*, 43(18), 4479–4488. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.017>
- Hegazi, H. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal*, 9(3), 276–282. <http://doi.org/10.1016/j.hbrj.2013.08.004>
- Hernández. (n.d.). Informe de tendencias del mercado del cobre. Abril-Junio de 2014. Retrieved from https://www.cochilco.cl/Presentaciones/Informe_de_Tendencias_del_Mercado-del_Cobre_Abril_junio-2014.pdf

- Hokkanen, S., Repo, E., & Sillanpää, M. (2013). Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. *Chemical Engineering Journal*, 223, 40–47. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.054>
- Hua, R., & Li, Z. (2014). Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*, 249, 189–200. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.097>
- Huang, X., Sillanpää, M., Duo, B., & Gjessing, E. T. (2008). Water quality in the Tibetan Plateau: Metal contents of four selected rivers. *Environmental Pollution*, 156(2), 270–277. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.014>
- Instituto Ecuatorina de Normalización (INEN). (2006). Norma INEN 1 108: 2006 Agua Potable. Requisitos. *Instituto Ecuatoriano de Normalización*.
- Initiative Health and Place. (2014). Water Quality. *Science*, 221(September), 713–718.
- Instituto Europeo del Cobre. (n.d.). Cobre y sociedad. Retrieved May 17, 2017, from <http://www.copperalliance.es/cobre-y-sociedad/salud>
- Instituto Europeo del Cobre. (2017). Aplicaciones. Retrieved May 17, 2017, from <http://www.copperalliance.es/aplicaciones/transporte>
- Iqbal, M., & Saeed, A. (2002). Removal of heavy metals from contaminated water by petiolar felt-sheath of palm. *Environmental Technology*, 23(10), 1091–1098. <http://doi.org/10.1080/09593332308618338>
- Ismail, I., Fawzy, A., & Abdel-Monem, N. (2012). Combined coagulation flocculation pre treatment unit for municipal wastewater. *Journal of Advanced*. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090123211001214>
- Kardam, A., Raj, K., Srivastava, S., & Srivastava, M. (2014). Nanocellulose fibers for biosorption of cadmium, nickel, and lead ions from aqueous solution. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(2), 385–393. <http://doi.org/10.1007/s10098-013-0634-2>
- Karim, Z., Mathew, A., Grahn, M., Mouzon, J., & Oksman, K. (2014). Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: Removal of dyes from water. *Carbohydrate Polymers*, 112, 668–676. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048>

- Khin, M., Nair, A., Babu, V., Murugan, R., & Ramakrishna, S. (2012). A Review on Nanomaterials for Environmental Remediation. *Energy & Environmental Science*, 5(8), 8075–8109. <http://doi.org/10.1039/b000000x>
- Lenntech. (n.d.-a). Cobalto (Co) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente. Retrieved May 16, 2017, from <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/co.htm>
- Lenntech. (n.d.-b). Plata (Ag) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente. Retrieved May 29, 2017, from <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ag.htm>
- Liu, P., Borrell, P., Božič, M., Kokol, V., Oksman, K., & Mathew, A. P. (2015). Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag(+), Cu(2+) and Fe(3+) from industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 294, 177–85. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.001>
- Liu, P., Sehaqui, H., Tingaut, P., Wichser, A., Oksman, K., & Mathew, A. P. (2014). Cellulose and chitin nanomaterials for capturing silver ions (Ag+) from water via surface adsorption. *Cellulose*, 21(1), 449–461. <http://doi.org/10.1007/s10570-013-0139-5>
- MacFarlane, G., & Burchett, M. (2000). Cellular distribution of copper, lead and zinc in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Aquatic Botany*, 68(1), 45–59. [http://doi.org/10.1016/S0304-3770\(00\)00105-4](http://doi.org/10.1016/S0304-3770(00)00105-4)
- Mahamadi, C., & Nharingo, T. (2010). Environmental Technology Utilization of water hyacinth weed (*Eichhornia crassipes*) for the removal of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) from aquatic environments: an adsorption isotherm study. *Environmental Technology*, 31(11), 1221–1228. <http://doi.org/10.1080/09593331003646604>
- Martínez, R., Certucha, M., Zavala, P., Gómez, A., & Almazán, L. (2017). Remoción de hierro y manganeso de un efluente contaminado utilizando una resina quelante. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(Special Issue 1), 55–63. <http://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp02.05>
- Mat Zain, N., Mohamad, S., & Ahmad, I. (2014). Preparation and Characterization of Cellulose and Nanocellulose From Pomelo (*Citrus grandis*) Albedo. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 5(1), 10–13. <http://doi.org/10.4172/2155-9600.1000334>

- Mautner, A., Maples, H., Kobkeathawin, T., Kokol, V., Karim, Z., Li, K., & Bismarck, A. (2016). Phosphorylated nanocellulose papers for copper adsorption from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(8), 1861–1872. <http://doi.org/10.1007/s13762-016-1026-z>
- Maya, J., & Sabu, T. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 343–364. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>
- Mazlita, Y., Lee, H. V., & Hamid, S. B. A. (2015). Preparation of Nanocellulose. *BioResources*, 10, 7627–7639.
- Mendez, M. (2009). Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata: efecto sobre *Colletotrichum gloesporioides* (Tesis doctoral), Instituto Politecnico Nacional, Mexico.
- Morante, G. (2002). Electrocoagulación de aguas residuales. *Revista colombiana de física* 34(2). Retrieved from <http://blog.condorchem.com/wp-content/uploads/2011/10/electrocoagulacion-caso-practico.pdf>
- Muhammad, S., Shah, M., & Khan, S. (2011). Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan. *Microchemical Journal*, 98(2), 334–343. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2011.03.003>
- Ng, J., Cheung, W., & McKay, G. (2002). Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(1), 64–74. <http://doi.org/10.1006/jcis.2002.8664>
- Ngah, W., Teong, L., & Hanafiah, M. (2010). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1446–1456. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>
- Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO). (2009). El agua en un mundo en constante cambio, 16. Retrieved from <http://www.unesco.org/>
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2016). Agua. Retrieved May 9, 2017, from <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/es/>

- Polat, H., & Erdogan, D. (2007). Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 267–273. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.013>
- Reece, J. B., & Campbell, N. A. (2011). *Campbell biology*. Boston: Benjamin Cummings / Pearson.
- Rubio, D., Calderón, R., Gualtero, A., Acosta, D., & Rojas, I. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería Y Región*, 13(1), 73–90.
- Saito, T., & Isogai, A. (2005). Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, 61(2), 183–190. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.04.009>
- Savage, N., & Diallo, M. (2005). Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*, 7(4–5), 331–342. <http://doi.org/10.1007/s11051-005-7523-5>
- Schwarzenbach, R., Egli, T., Hofstetter, T., von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35(1), 109–136. <http://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>
- Silva, H., Ruiz, S., Granados, D., & Santángelo, J. (2010). Adsorption of mercury (II) from liquid solutions using modified activated carbons. *Materials Research*, 13(2), 129–134. <http://doi.org/10.1590/S1516-14392010000200003>
- Suman, Kardam, A., Gera, M., & Jain, V. (2014). A novel reusable nanocomposite for complete removal of dyes, heavy metals and microbial load from water based on nanocellulose and silver nano-embedded pebbles. *Environmental Technology*, 36(December 2014), 706–714. <http://doi.org/10.1080/09593330.2014.959066>
- Taylor, J; Wiesner, M. (2002). Calidad y tratamiento del agua: manual de suministros de agua contaminada. In *Mc Graw–Hill edición. Madrid* (pp. 707–779).
- The Silver Institute. (2016). Silver Demand. Retrieved May 29, 2017, from <http://www.silverinstitute.org/site/supply-demand/silver-demand/>

- Tiwari, D., Behari, J., & Sen, P. (2008). Application of Nanoparticles in Waste Water Treatment. *Carbon Nanotubes*, 3(3), 417–433. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Application+of+Nanoparticles+in+Waste+Water+Treatment#7>
- Tushaar, S., Burke, J., Villholth, K., Angelica, M., Custodio, E., Daibes, F., Hoogesteger, J., Giordano, M., Girman, J. Van der Gun, K., Kendy, E., Kijne, J., Llamas, R., Masiyandama, M., Margat, J., Marin, L., Peck, J., Rozelle, S., Sharma, B., Vincent, L. y Wang, J. 2007. Groundwater: A Global Assessment of Scale and Significance. *CAWMA, Water for Food, Water for Life: A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture*. London/Colombo, Earthscan/Instituto Internacional de Gestión del Agua (IWMI).
- United Nations World Water Assessment Programme (WWAP). (2016). *The United Nations World Water Development Report 2016 - Waters and Jobs*.
- United States Geological Survey (USGS). (2016). Where is Earth's water? Retrieved May 9, 2017, from <https://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>
- Valencia, R., Montúfar, R., Navarrte, H., & Balslev, H. (2013). *Palmas ecuatorianas: biología y uso sostenible*. Herbario QCA de la PUCE. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Rommel_Montufar/publication/312196694_Capitulo_15_Ungurahua_Oenocarpus_bataua/links/5875dc0a08ae8fce49298b1c/Capitulo-15-Ungurahua-Oenocarpus-bataua.pdf
- Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27(2), 195–226. <http://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
- World Water Assessment Programme (WWAP). (2012). *World Water Development Report Volume 4: Managing Water under Uncertainty and Risk. Water demand: What drives consumption?* (Vol. 1). <http://doi.org/10.1608/FRJ-3.1.2>
- Xie, K., Jing, L., Zhao, W., & Zhang, Y. (2011). Adsorption Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from Waste Water Using Nano-Cellulose Hybrids Containing Reactive Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(5), 2864–2868. <http://doi.org/10.1002/app>
- Xie, K., Zhao, W., & He, X. (2011). Adsorption properties of nano-cellulose hybrid containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and removal of reactive dyes from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1516–1520. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.064>

Zhang, T., Tyagi, R., Lai, K., Hu, Z., & Lo, I. (2009). *Nanotechnologies for water environment applications*. Reston, VA: American Society of Civil Engineers.

Zouboulis, A., Loukidou, M., & Matis, K. (2004). Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, 39(8), 909–916. [http://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00200-0](http://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00200-0)

9. FIGURAS

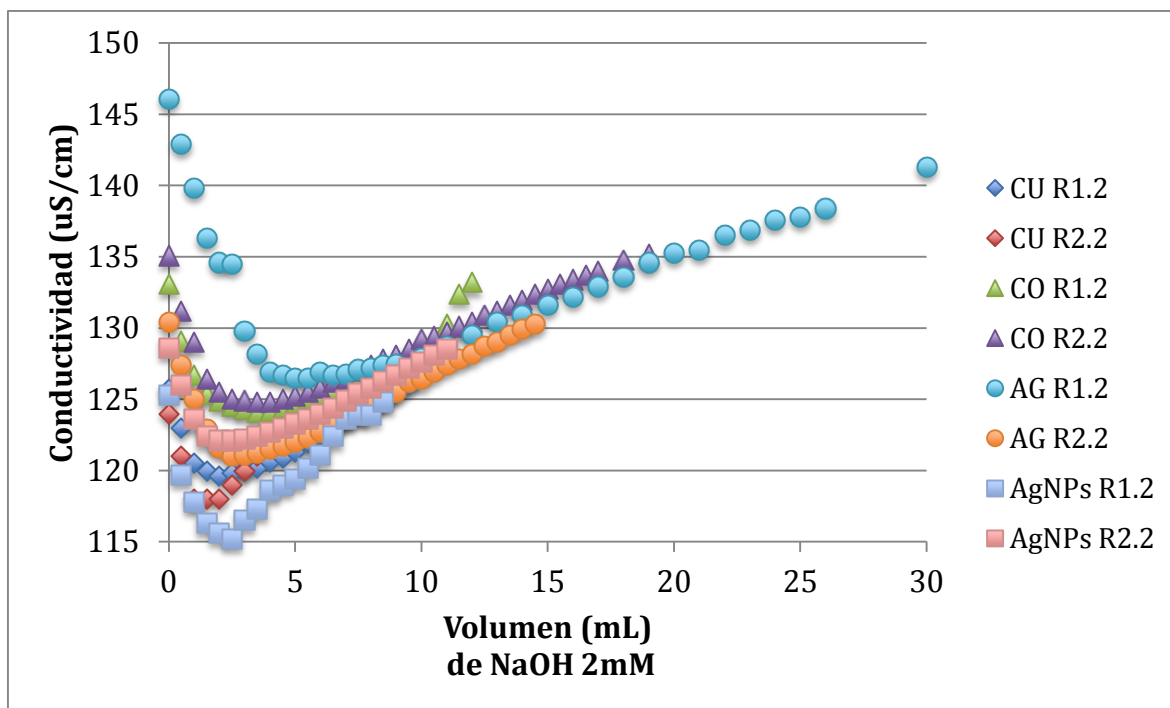


Figura 1. Curvas de titulación de los hidrogel de nanocelulosa de tagua empleados en la captación de iones de cobre, cobalto, plata y nanopartículas de plata

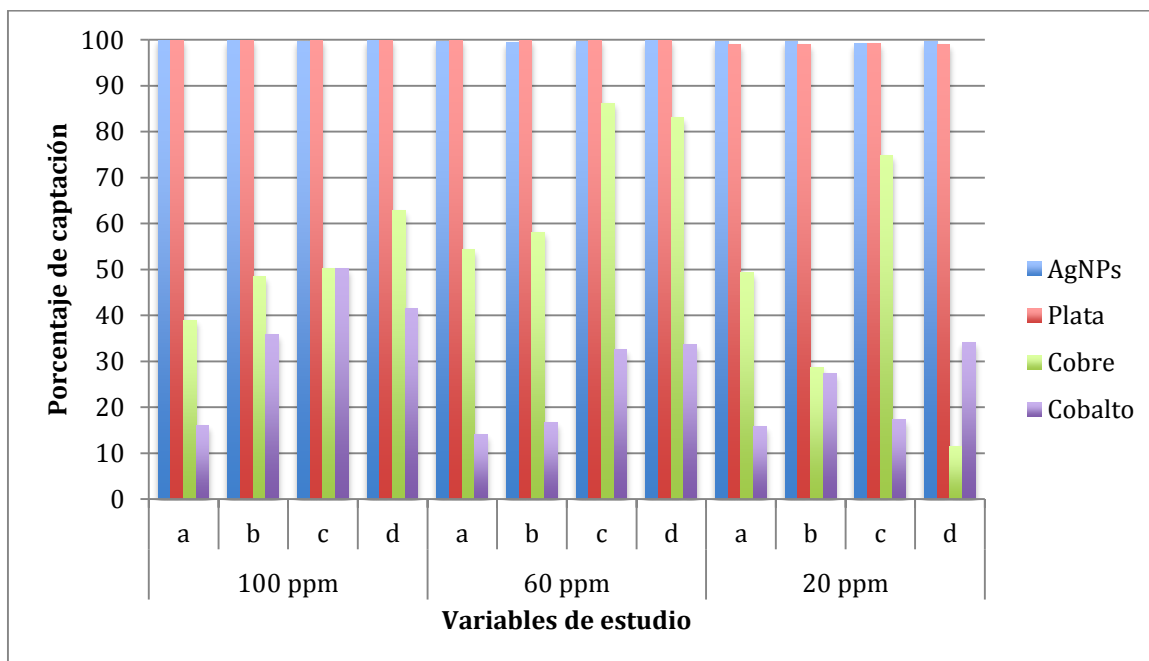


Figura 2. Porcentaje de captación de metales con nanocelulosa de tagua, agrupados por la concentración del metal y combinaciones del volumen de NC y NaCl 1%. Donde a, es la combinación de 5 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1% ; b, 10 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1% ; c, 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1% y d, 10 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1%

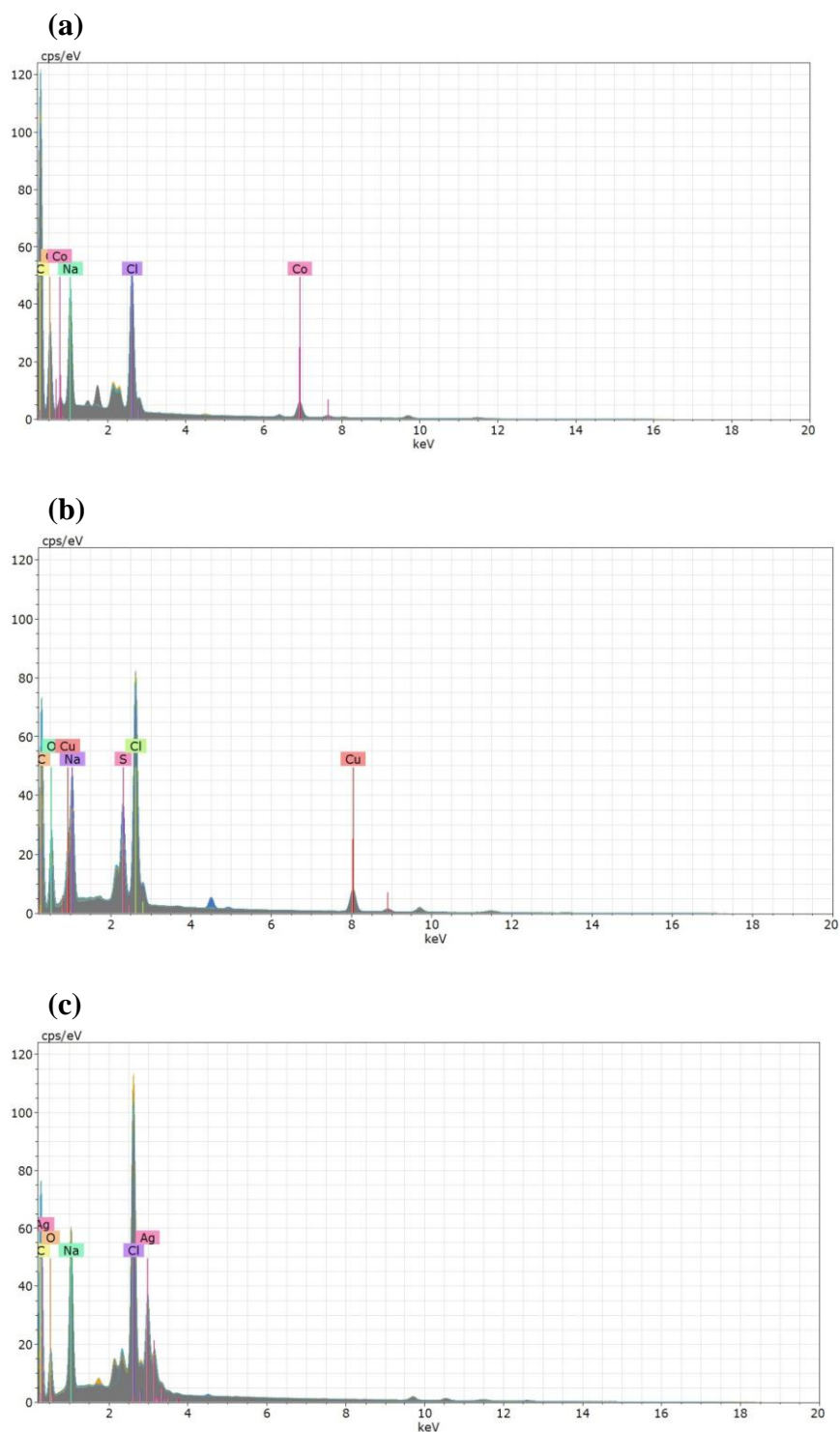


Figura 3. Elementos obtenidos por espectrometría de dispersión de energía de rayos X de las membranas de nanocelulosa con los iones de a) Cobalto, (b) Cobre y (c) Plata

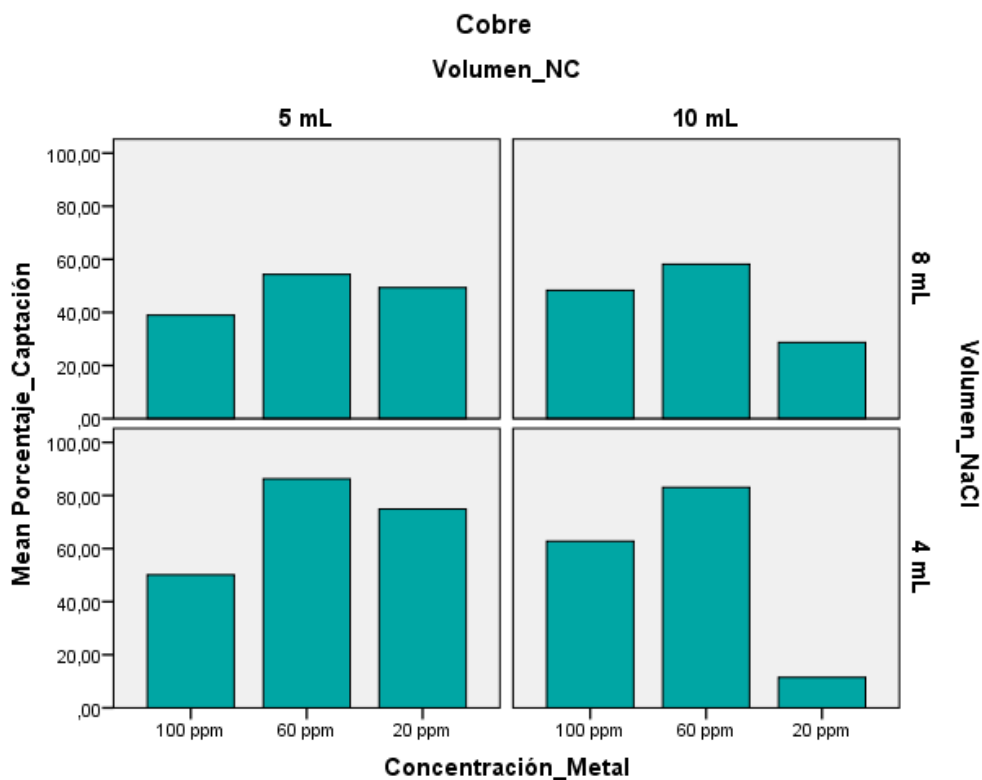


Figura 4. Porcentaje de captación de iones de cobre, de acuerdo a las variables de estudio: concentración de metal, volumen de nanocelulosa y volumen de NaCl 1 %

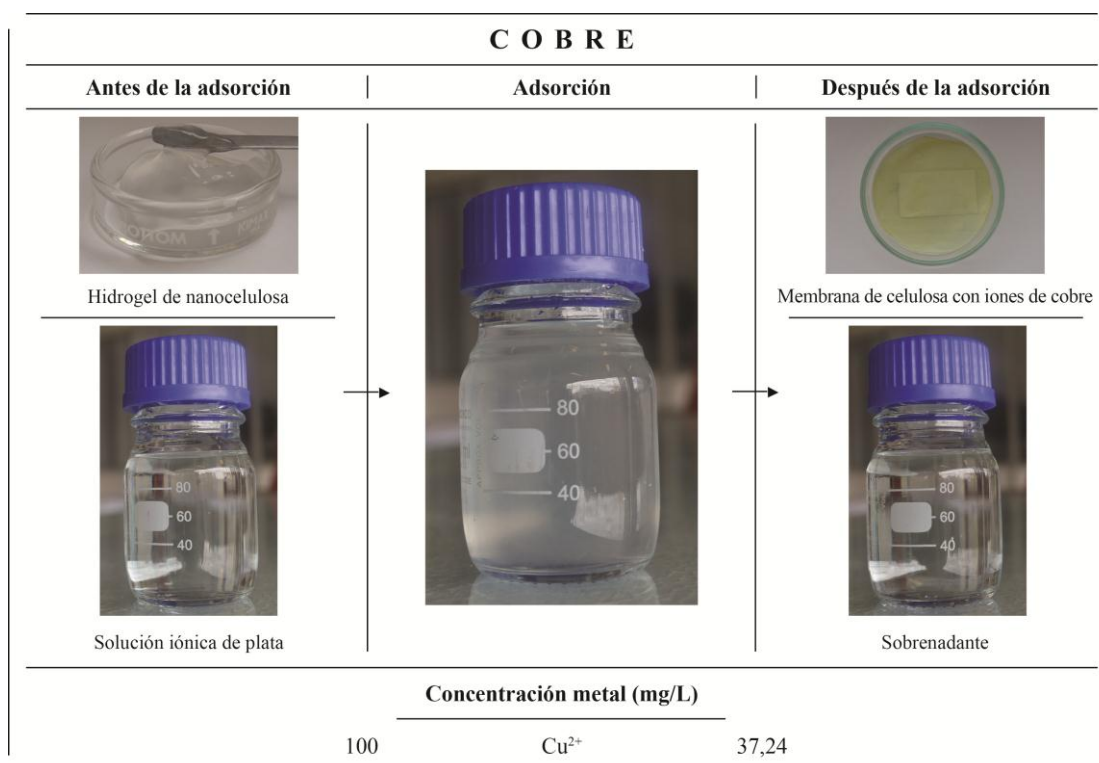


Figura 5. Proceso de captación de iones de cobre. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL

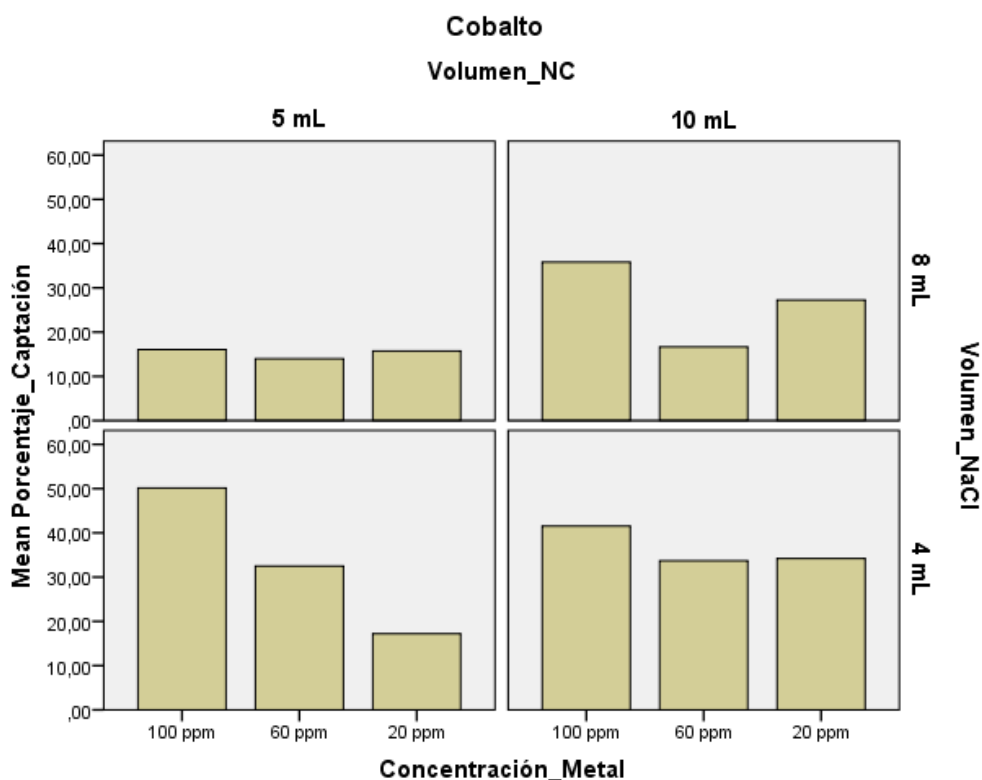


Figura 6. Porcentaje de captación de cobalto iónico, de acuerdo a las variables de estudio: concentración de metal, volumen de nanocelulosa y volumen de NaCl 1 %

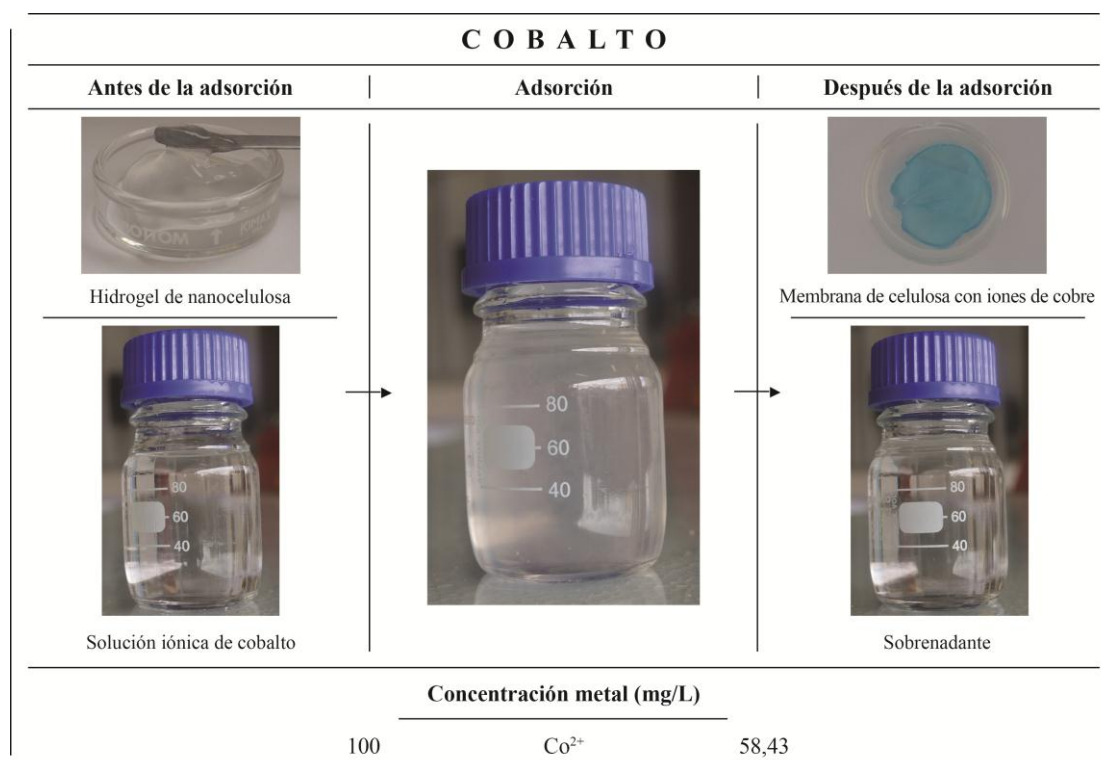


Figura 7. Proceso de captación de iones de cobalto. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL

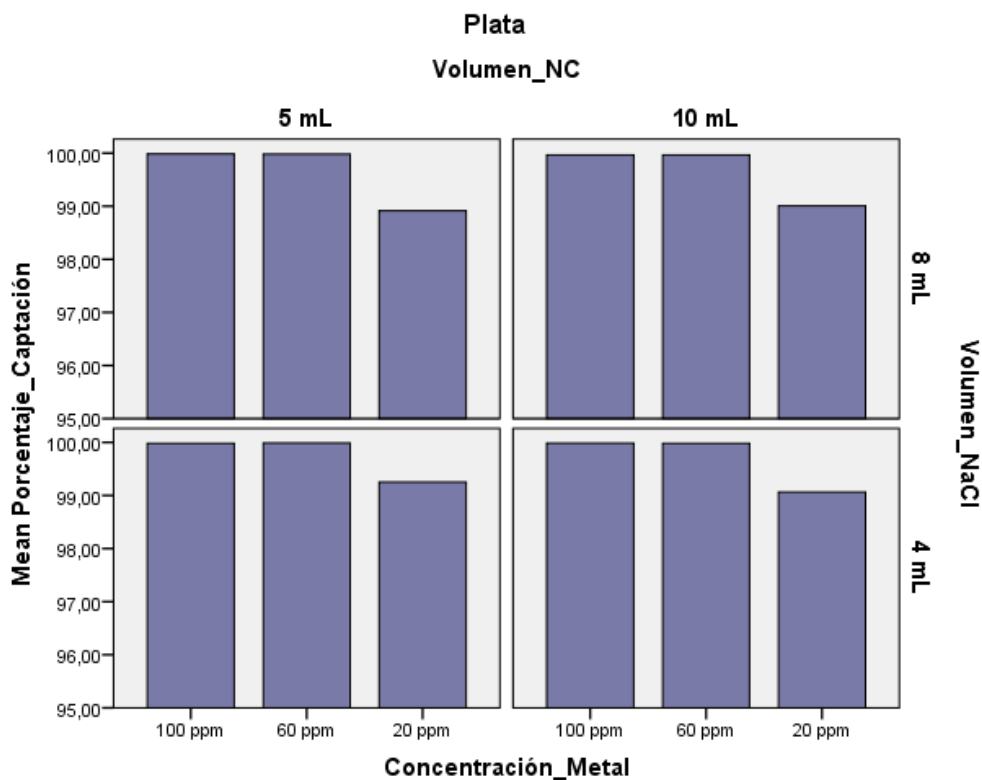


Figura 8. Porcentaje de captación de plata iónica, de acuerdo a las variables de estudio: concentración de metal, volumen de nanocelulosa y volumen de NaCl 1 %

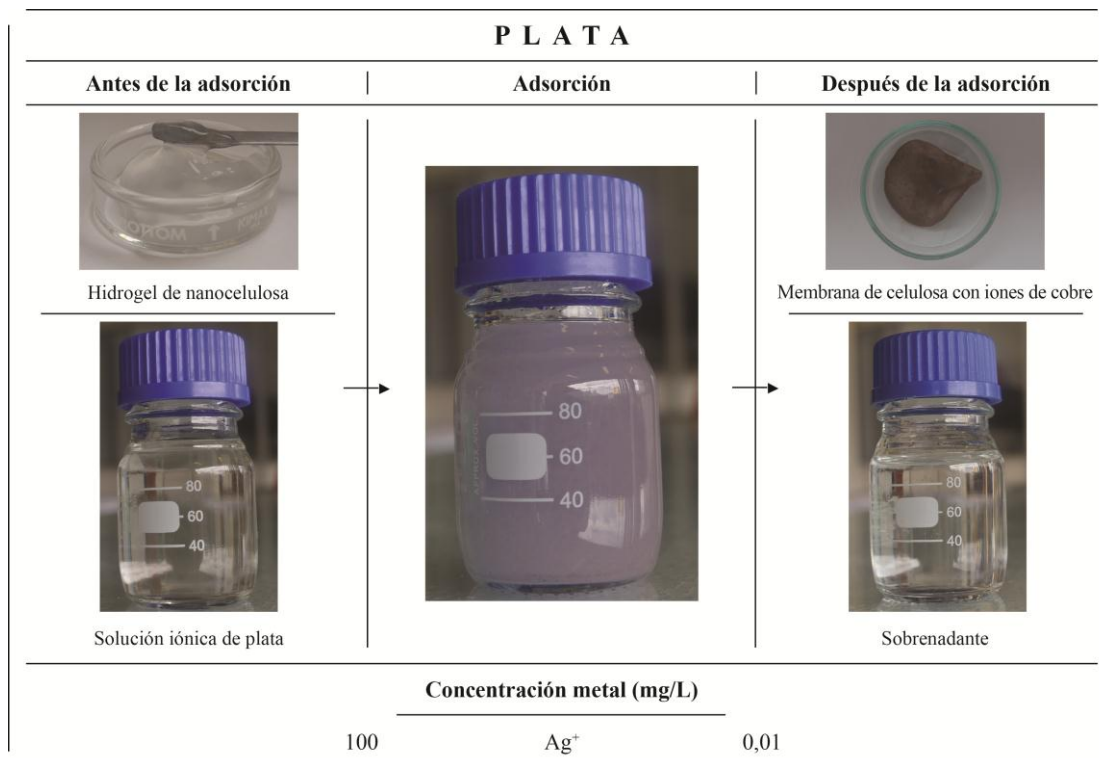


Figura 9. Proceso de captación de iones de plata. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL

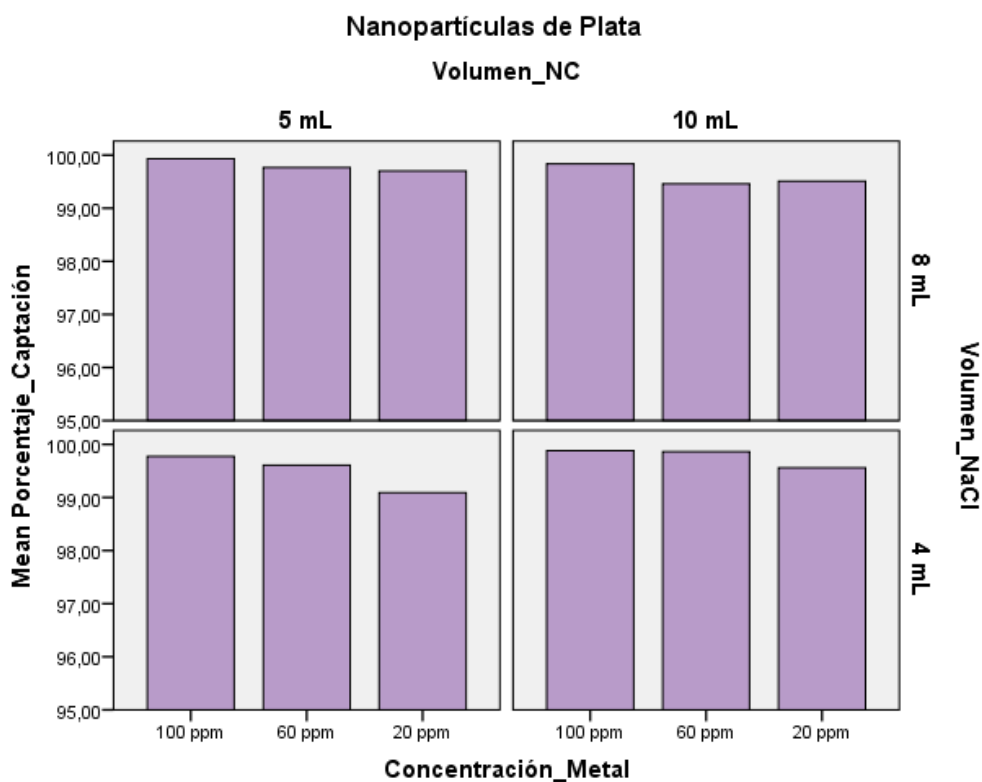


Figura 10. Porcentaje de captación de nanopartículas de plata, de acuerdo a las variables de estudio: concentración de metal, volumen de nanocelulosa y volumen de NaCl 1 %

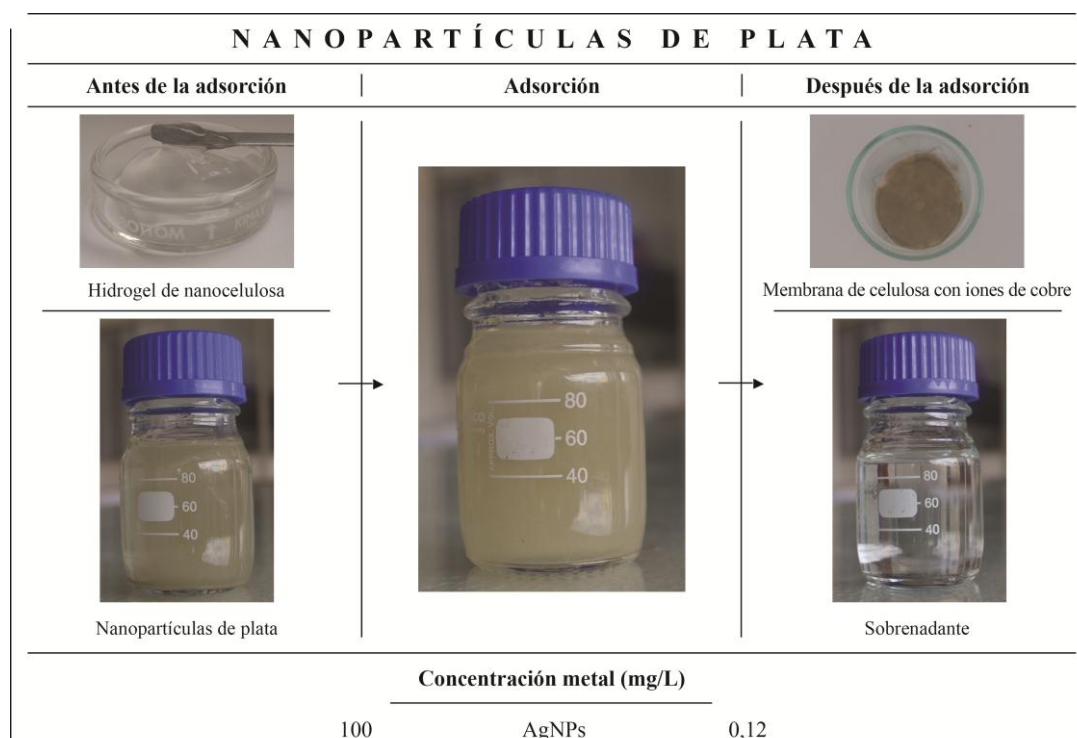


Figura 11. Proceso de captación de nanopartículas de plata. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL

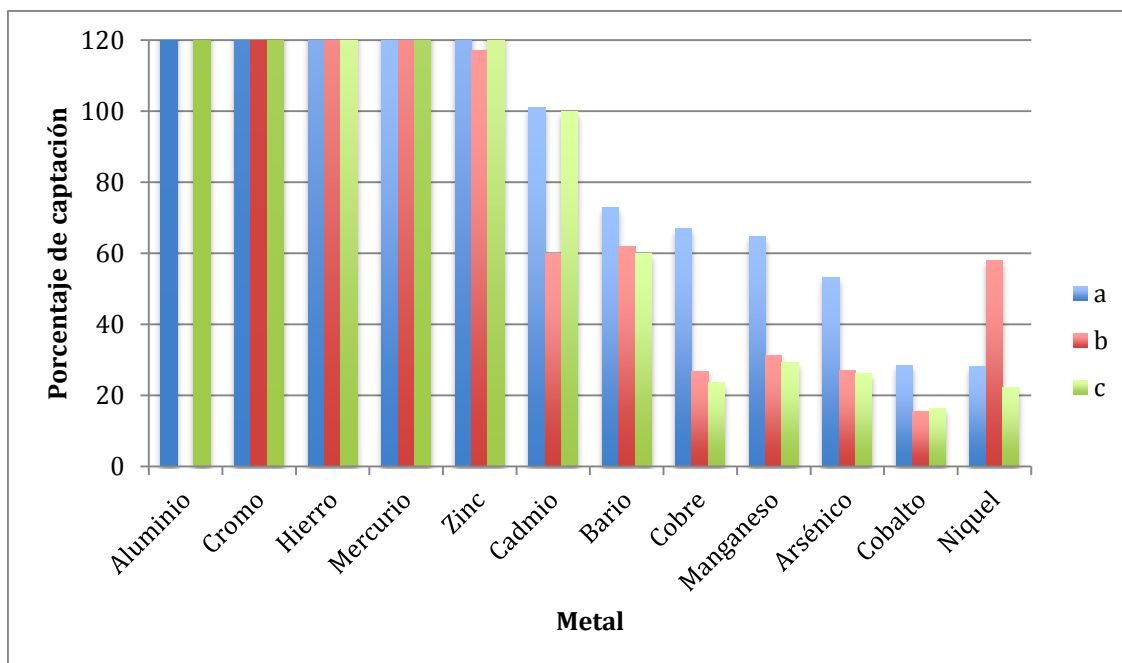


Figura 12. Porcentajes de captación de metales provenientes de aguas residuales de actividad minera. Donde **a**, es 10 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1 %; **b**, 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 % y **c**, 10 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %.

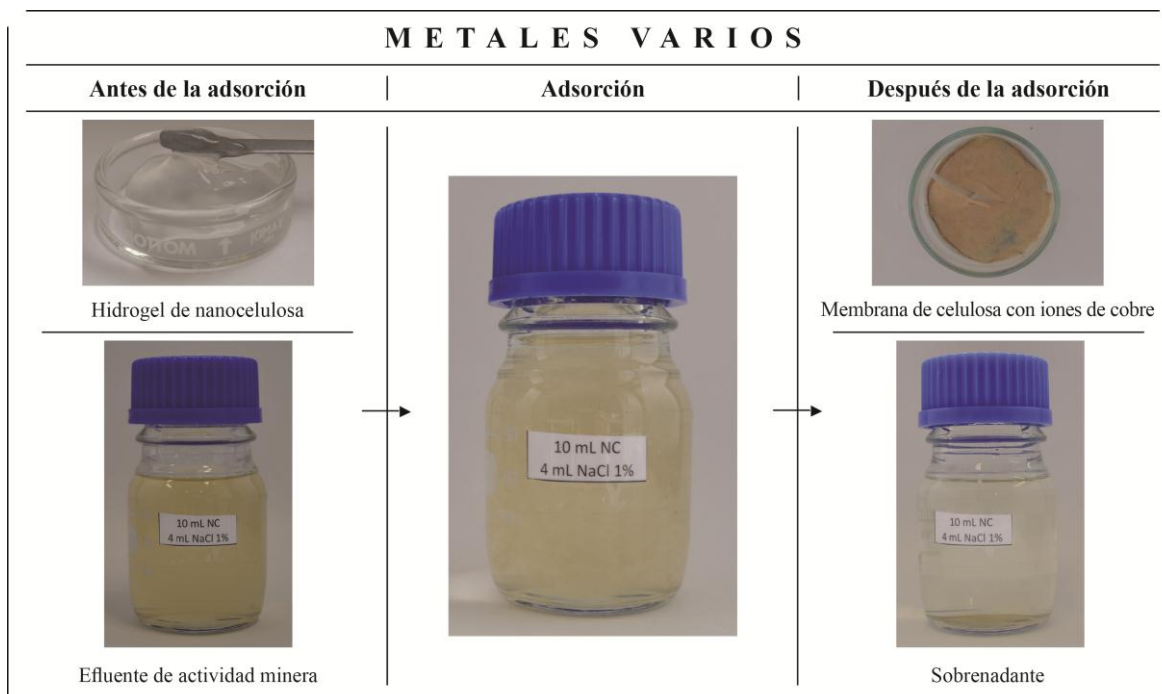


Figura 13. Proceso de captación de metales provenientes de agua residual de actividad minera. Variables de estudio, concentración metal: 100 ppm; Volumen NC: 10 mL y Volumen NaCl 1 %: 4 mL

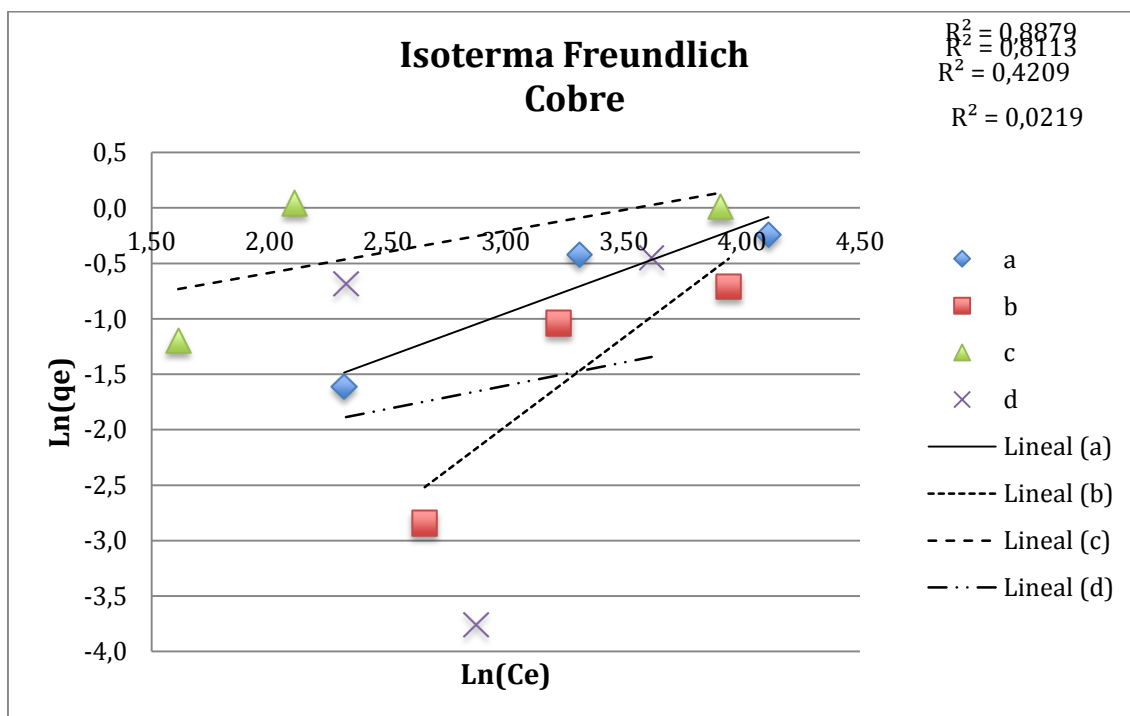
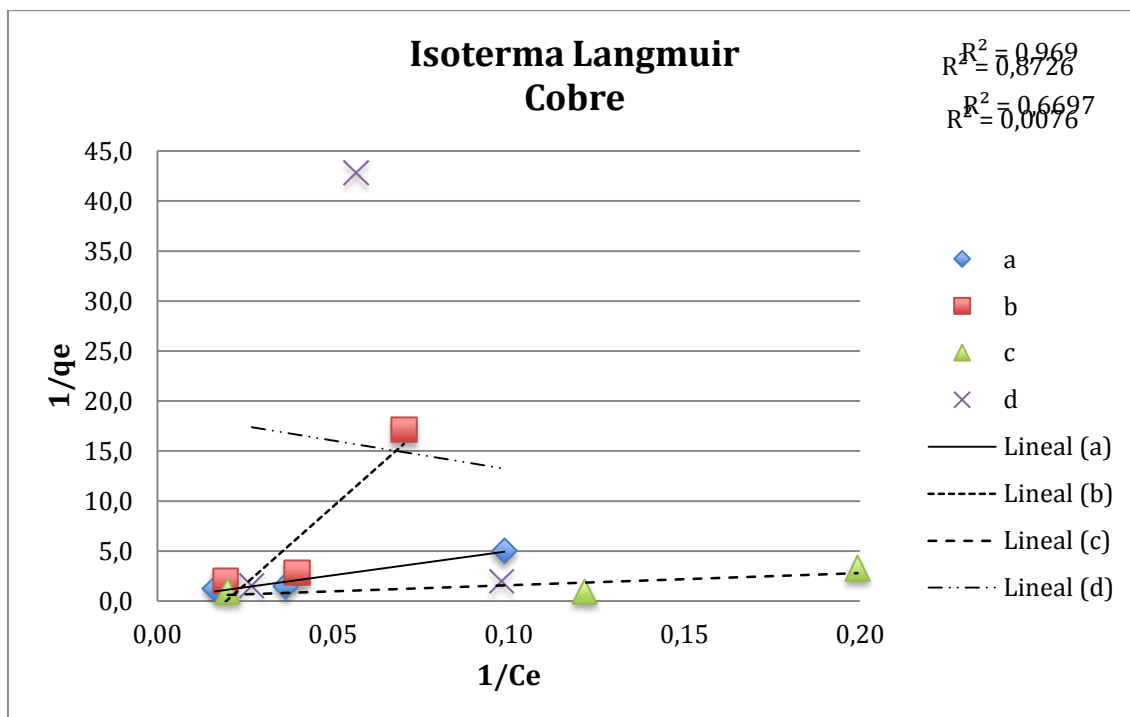


Figura 14. Ajuste lineal para las isothermas Langmuir y Freundlich para Cobre iónico. Donde (a) 5 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (b) 10 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 % (c) 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %, y (d) 10 mL de nanocelulosa/4 mL de NaCl 1 %.

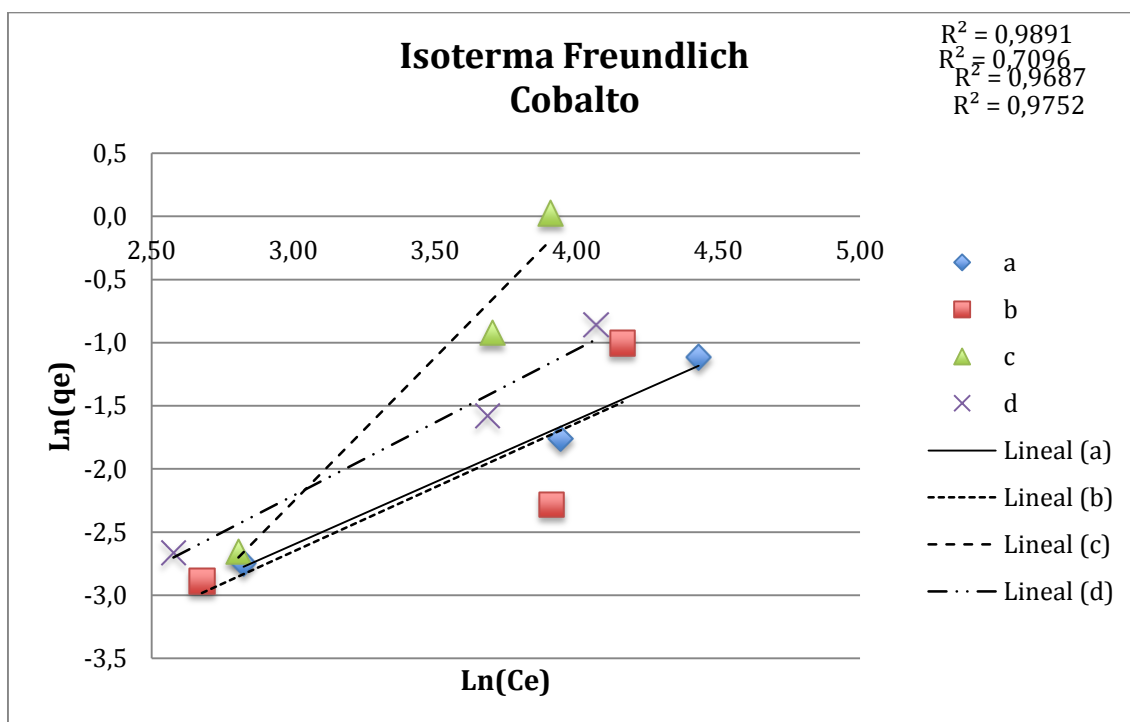
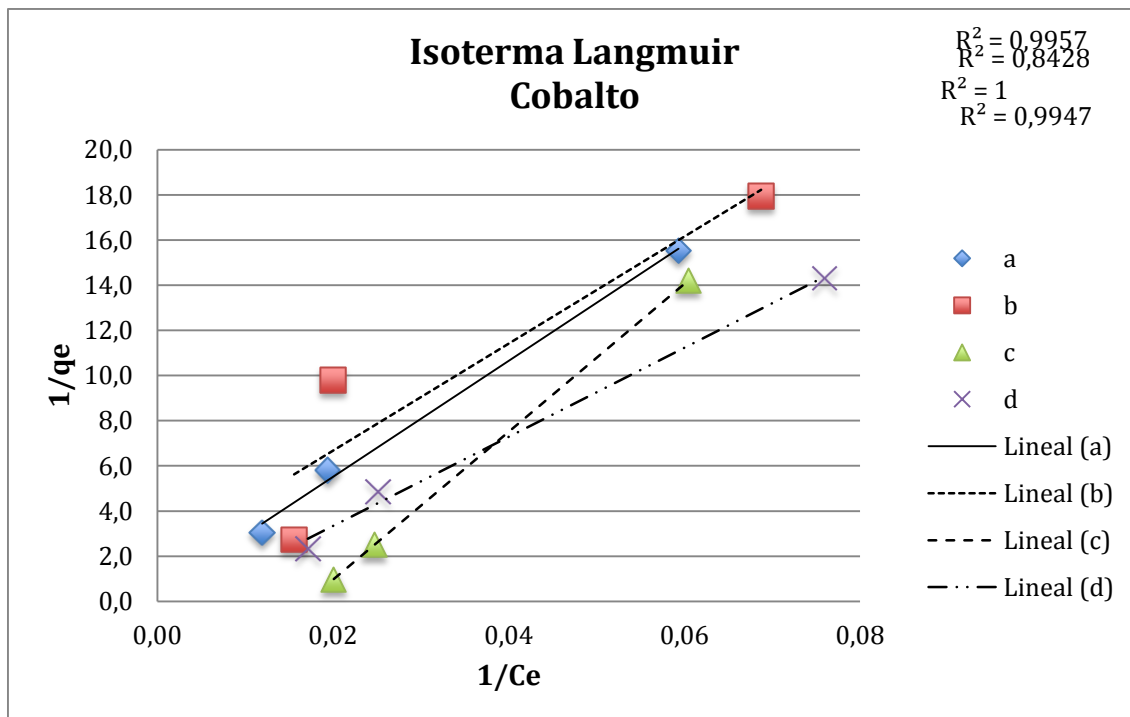


Figura 15. Ajuste lineal para las isothermas Langmuir y Freundlich para Cobalto iónico. Donde (a) 5 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (b) 10 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 % (c) 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %, y (d) 10 mL de nanocelulosa/4 mL de NaCl 1 %.

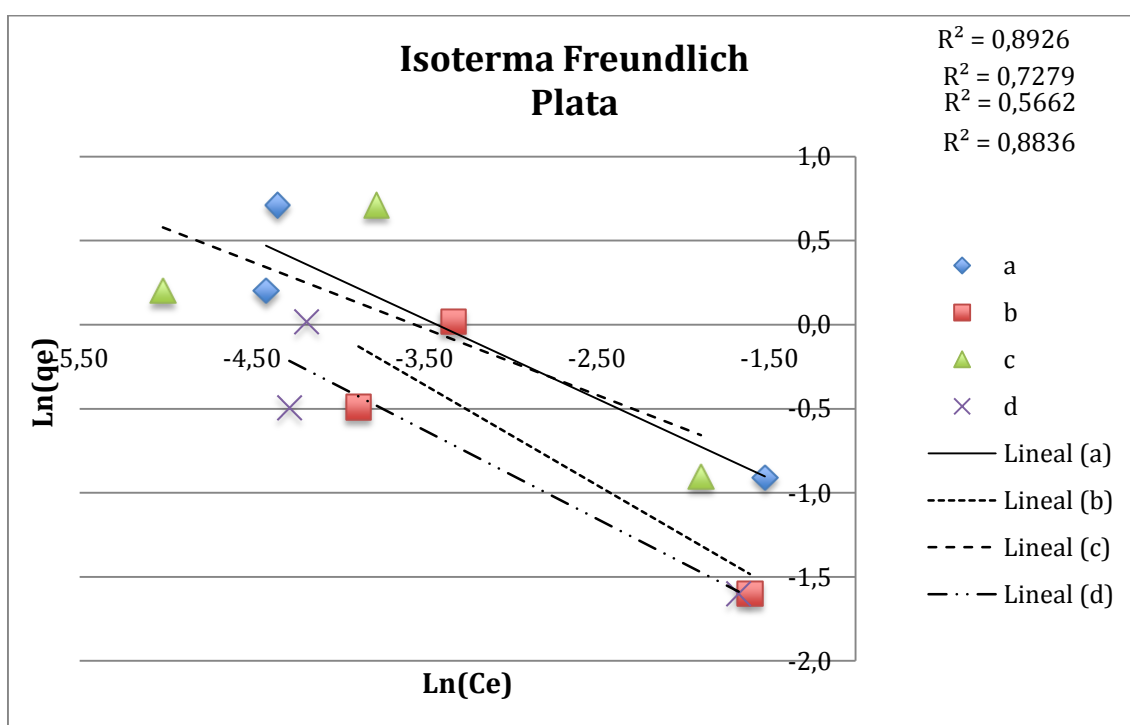
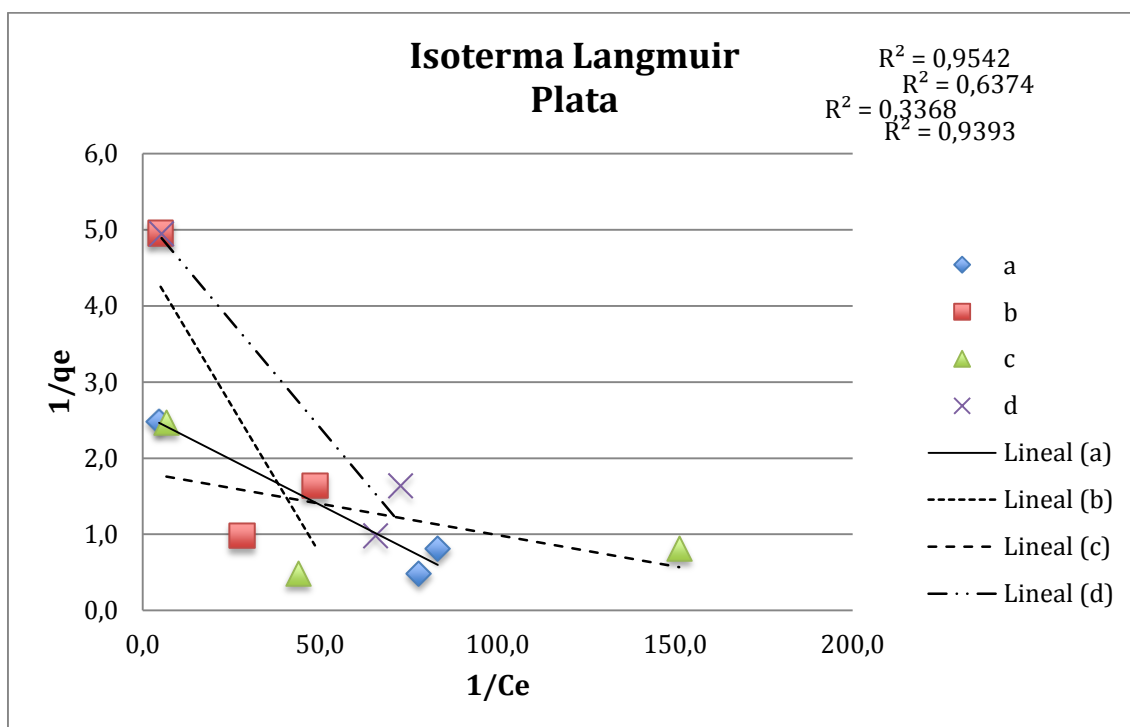


Figura 16. Ajuste lineal para las isothermas Langmuir y Freundlich para Plata iónica. Donde (a) 5 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (b) 10 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 % (c) 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %, y (d) 10 mL de nanocelulosa/4 mL de NaCl 1 %.

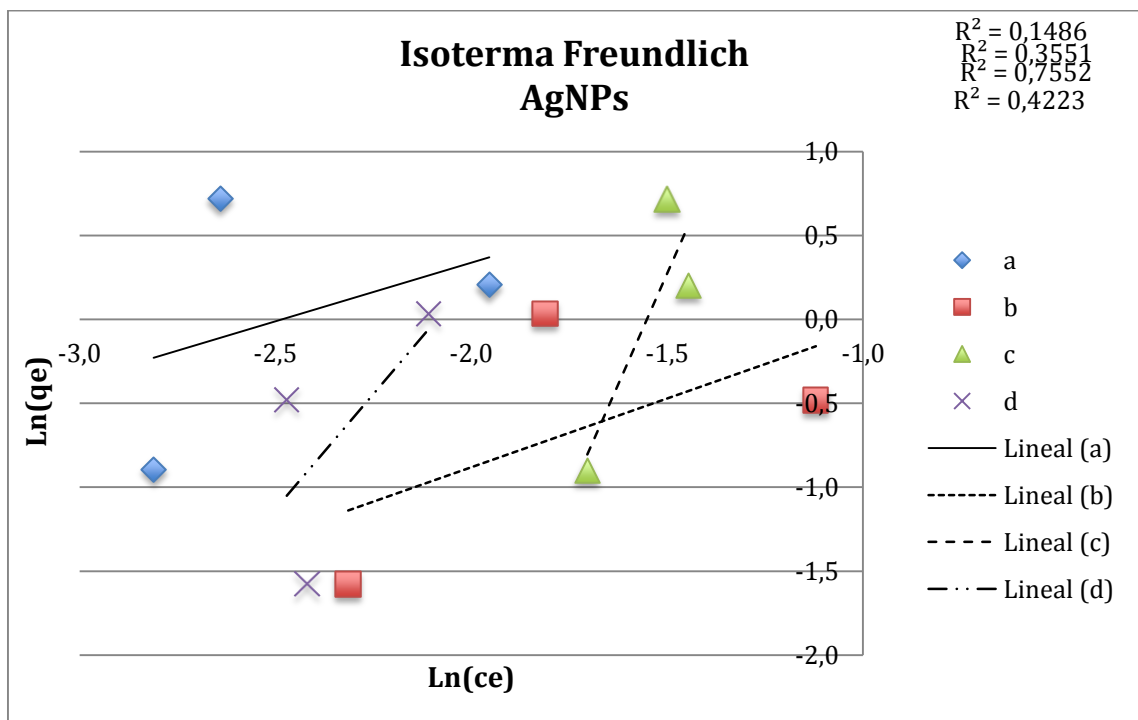
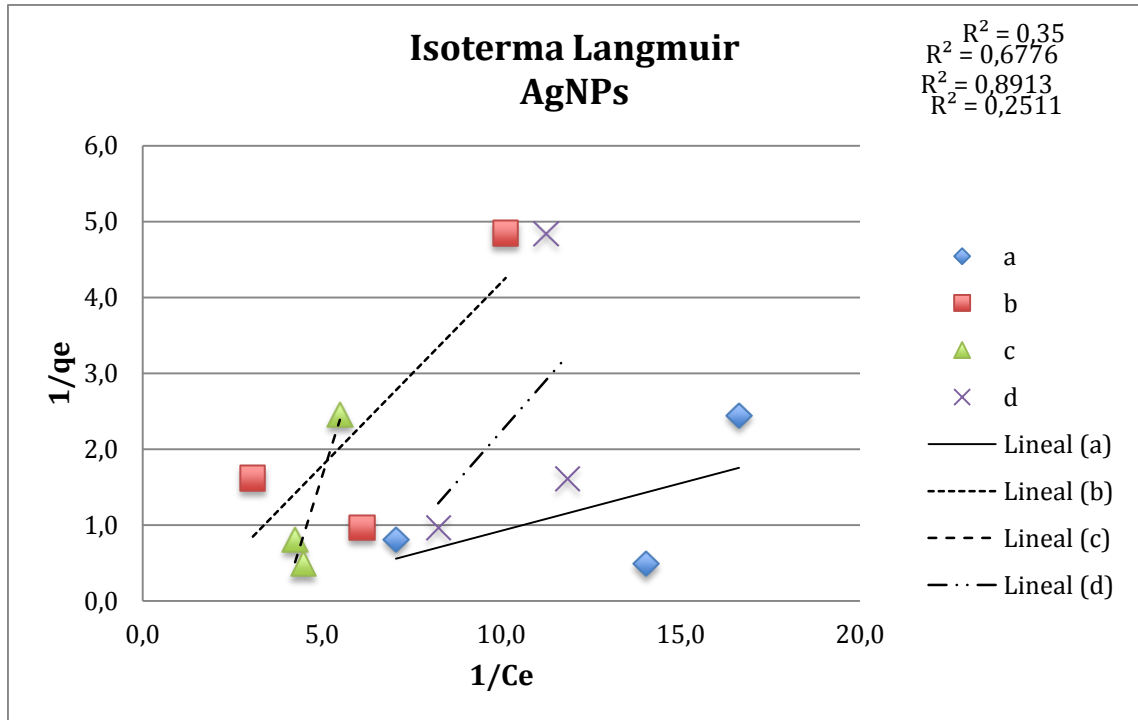


Figura 17. Ajuste lineal para las isothermas Langmuir y Freundlich para Plata nanoparticulada. Donde (a) 5 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 %, (b) 10 mL de nanocelulosa/ 8 mL de NaCl 1 % (c) 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %, y (d) 10 mL de nanocelulosa/4 mL de NaCl 1 %.

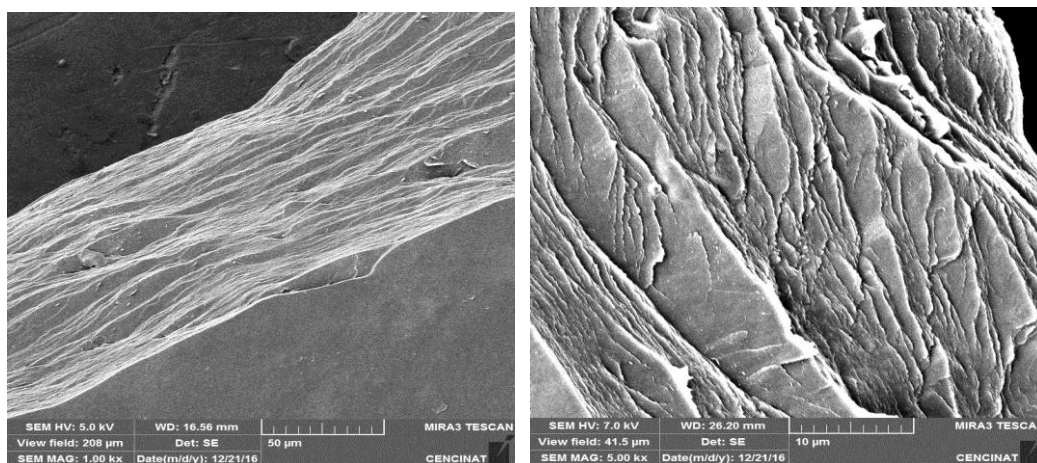


Figura 18. Membrana de nanocelulosa reticulada con iones de cobalto.
Microscopía de barrido de electrones (SEM): Izquierda 50 µm y derecha 10 µm.

10.TABLAS

Tabla 1. Análisis descriptivos de la caracterización del hidrogel de Nanocelulosa de tagua

Volumen de NC (mL)		pH	w neto (g)	w seco (g)	Densidad	Porcentaje celulosa
7,5	Promedio		7,34	0,07	0,98	0,93
	N	3,61	44	44	44	44
	Std. Desviation		2,47	0,03	0,02	0,11

Tabla 2. Cantidad de grupos sulfito (-SO₃⁻) de la nanocelulosa de tagua utilizada en cada repetición de captación según los metales empleados.

Metal	Repetición	Ct de NaOH (μmol/L)	M (g)	V (L)	Contenido de -SO ₃ ⁻ (μmol/g)	Promedio carga de -SO ₃ ⁻ (μmol/g)	Promedio total de carga de -SO ₃ ⁻ (μmol/g)
Cobre	1	2000	0,031	0,002	97,72	93,70	128,14
	2	2000	0,022	0,001	89,69		
Cobalto	1	2000	0,032	0,002	136,70	130,08	
	2	2000	0,032	0,002	123,46		
Plata	1	2000	0,032	0,004	246,91	173,21	
	2	2000	0,040	0,002	99,50		
AgNPs	1	2000	0,025	0,002	120,00	115,56	
	2	2000	0,027	0,002	111,11		

Tabla 3. Porcentaje de elementos encontrados por X-EDS en las membranas de nanocelulosa con iones cobre, cobalto y plata

	Membrana de Cobre	Membrana de Cobalto	Membrana de Plata
C	56,42	63,19	42,67
O	22,7	26,43	18,68
Na	7,77	5,82	13,71
Cl	7,31	3,3	13,54
S	2,33	-	-
Cu	3,46	-	-
Co	-	1,26	-
Ag	-	-	11,41

Tabla 4. Análisis factorial en DCA para el porcentaje de captación de iones de cobre con nanocelulosa de tagua y sus variables.

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Model	79923,490 ^a	12	6660,291	39,826	0
Concentración_Metal	3612,076	2	1806,038	10,799	0,002
Volumen_NC	628,327	1	628,327	3,757	0,076
Volumen_NaCl	1371,082	1	1371,082	8,199	0,014
Concentración_Metal * Volumen_NC	3147,156	2	1573,578	9,409	0,003
Concentración_Metal * Volumen_NaCl	603,301	2	301,65	1,804	0,207
Volumen_NC * Volumen_NaCl	361,927	1	361,927	2,164	0,167
Concentración_Metal * Volumen_NC * Volumen_NaCl	582,341	2	291,17	1,741	0,217
Error	2006,81	12	167,234		
Total	81930,3	24			

a. R Squared = ,976 (Adjusted R Squared = ,951)

Tabla 5. Análisis post-hoc de Tukey para la concentración de iones de cobre.

Concentración_Metal	N	Subset	
		1	2
20 ppm	8	41,1125	
100 ppm	8	50,0375	
60 ppm	8		70,425

Tabla 6. Análisis factorial en DCA para el porcentaje de captación de iones de cobalto con nanocelulosa de tagua y sus variables.

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Model	21803,870 ^a	12	1816,989	65,883	0
Concentración_Metal	767,103	2	383,551	13,907	0,001
Volumen_NC	315,375	1	315,375	11,435	0,005
Volumen_NaCl	1170,407	1	1170,407	42,438	0
Concentración_Metal * Volumen_NC	160,322	2	80,161	2,907	0,093
Concentración_Metal * Volumen_NaCl	290,786	2	145,393	5,272	0,023
Volumen_NC * Volumen_NaCl	98,415	1	98,415	3,568	0,083
Concentración_Metal * Volumen_NC * Volumen_NaCl	319,622	2	159,811	5,795	0,017
Error	330,95	12	27,579		
Total	22134,82	24			

a. R Squared = ,985 (Adjusted R Squared = ,970)

Tabla 7. Análisis post-hoc de Tukey para la concentración de iones de cobalto.

Concentración_Metal	N	Subset	
		1	2
20 ppm	8	23,6	
60 ppm	8	24,2125	
100 ppm	8		35,8875

Tabla 8. Análisis factorial en DCA para el porcentaje de captación de iones de plata con nanocelulosa de tagua y sus variables.

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Model	238433,216 ^a	12	19869,435	55354,967	0
Concentración_Metal	4,514	2	2,257	6,288	0,014
Volumen_NC	0,003	1	0,003	0,008	0,928
Volumen_NaCl	0,032	1	0,032	0,088	0,772
Concentración_Metal * Volumen_NC	0,002	2	0,001	0,003	0,997
Concentración_Metal * Volumen_NaCl	0,047	2	0,023	0,065	0,937
Volumen_NC * Volumen_NaCl	0,01	1	0,01	0,028	0,87
Concentración_Metal * Volumen_NC * Volumen_NaCl	0,028	2	0,014	0,039	0,962
Error	4,307	12	0,359		
Total	238437,524	24			

a. R Squared = 1,000 (Adjusted R Squared = 1,000)

Tabla 9. Análisis post-hoc de Tukey para la concentración de iones de plata.

Concentración_Metal	N	Subset	
		1	2
20 ppm	8	99,0588	
100 ppm	8		99,9787
60 ppm	8		99,9787

Tabla 10. Análisis factorial en DCA para el porcentaje de captación de nanopartículas de plata con nanocelulosa de tagua y sus variables.

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Model	238393,935 ^a	12	19866,161	165281,613	0
Concentración_Metal	0,609	2	0,305	2,535	0,121
Volumen_NC	0,009	1	0,009	0,077	0,787
Volumen_NaCl	0,03	1	0,03	0,25	0,626
Concentración_Metal * Volumen_NC	0,032	2	0,016	0,131	0,878
Concentración_Metal * Volumen_NaCl	0,163	2	0,081	0,677	0,526
Volumen_NC * Volumen_NaCl	0,334	1	0,334	2,776	0,122
Concentración_Metal * Volumen_NC * Volumen_NaCl	0,058	2	0,029	0,242	0,789
Error	1,442	12	0,12		
Total	238395,377	24			

a. R Squared = 1,000 (Adjusted R Squared = 1,000)

Tabla 11. Porcentajes de captación de los metales encontrados en agua residual de actividad minera.

METAL	Límite máximo permitido (mg/L)	Ci (mg/L)	Variables	NC (mL)	NaCl 1 % (mL)	Ce (mg/L)	% Captación
Aluminio	0,25	0,026	a	10	8	-0,62	2500,32
			b	5	4	-	-
			c	10	4	-1,02	4038,78
Cromo	0,05	0,01	a	10	8	-0,04	491,00
			b	5	4	-0,10	1090,52
			c	10	4	-0,05	559,30
Hierro	0,3	20,7	a	10	8	-19,94	196,33
			b	5	4	-15,95	177,05
			c	10	4	-11,42	155,17
Mercurio	0	0,005	a	10	8	0,00	133,55
			b	5	4	0,00	168,11
			c	10	4	-0,01	362,99
Zinc	3	0,11	a	10	8	-0,07	167,26
			b	5	4	-0,02	117,28
			c	10	4	-0,06	157,29
Cadmio	0,003	0,01	a	10	8	0,00	100,90
			b	5	4	0,00	59,95
			c	10	4	0,00	100,01
Bario	0,7	2,8	a	10	8	0,76	72,82
			b	5	4	1,06	62,04
			c	10	4	1,12	60,03
Cobre	1	0,19	a	10	8	0,06	66,84
			b	5	4	0,14	26,85
			c	10	4	0,14	23,69
Manganeso	0,1	8,5	a	10	8	2,99	64,82
			b	5	4	5,85	31,18
			c	10	4	6,01	29,29
Arsénico	0,01	0,0045	a	10	8	0,00	53,18
			b	5	4	0,00	26,97
			c	10	4	0,00	26,04
Cobalto	0,2	0,3	a	10	8	0,22	28,28
			b	5	4	0,25	15,63
			c	10	4	0,25	16,30
Níquel	0,02	0,3	a	10	8	0,22	28,02
			b	5	4	0,13	58,03
			c	10	4	0,23	22,35

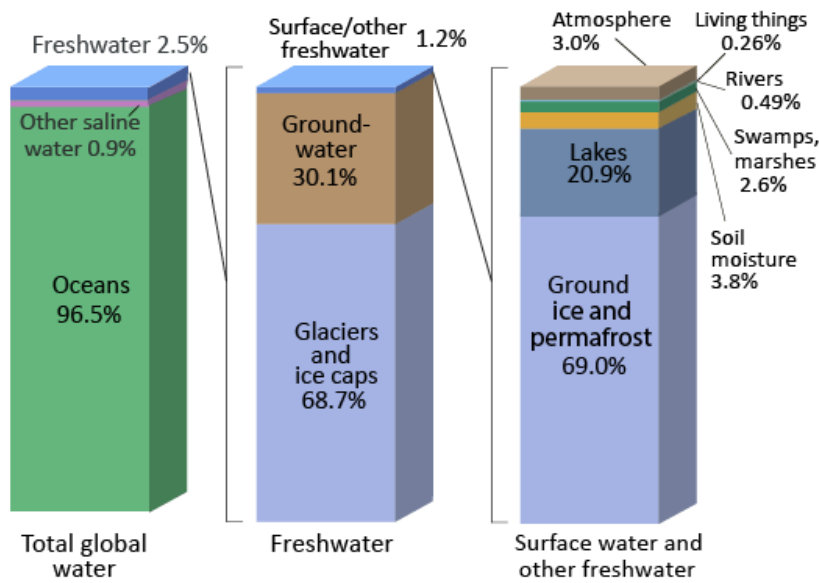
Tabla 12. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich, obtenidos por ajuste lineal para las combinaciones de NC y NaCl. Donde **a**, es 5 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1 %; **b**, 10 mL de nanocelulosa y 8 mL de NaCl 1 %; **c**, 5 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 % y **d**, 10 mL de nanocelulosa y 4 mL de NaCl 1 %

Metal	Combinación	Langmuir			Freundlich		
		qm (mg/g)	b (L/mg)	r ²	K _F	n	r ²
Cobre	a	5,61	8,56	0,97	26,91	1,28	0,89
	b	0,20	1880,70	0,87	876,20	0,62	0,81
	c	2,80	4,38	0,67	3,84	2,64	0,42
	d	0,05	1092,70	0,01	17,55	2,38	0,02
Cobalto	a	2,65	97,04	1,00	263,09	1,01	0,99
	b	0,50	456,60	0,84	301,30	0,98	0,71
	c	0,18	1829,65	1,00	9020,91	0,44	0,97
	d	1,68	117,41	0,99	295,63	0,86	0,98
Plata	a	0,39	0,06	0,95	5,08	2,11	0,89
	b	0,20	0,40	0,64	11,54	1,68	0,73
	c	0,55	0,01	0,34	4,09	2,53	0,57
	d	0,19	0,29	0,94	11,85	1,90	0,88
AgNPs	a	3,06	0,04	0,35	5,68	1,43	0,15
	b	1,60	0,30	0,68	2,13	1,22	0,36
	c	0,17	8,84	0,89	3641,68	0,19	0,76
	d	0,32	1,72	0,25	302,29	0,37	0,42

11.ANEXOS

Anexo 1. Distribución del agua en la Tierra

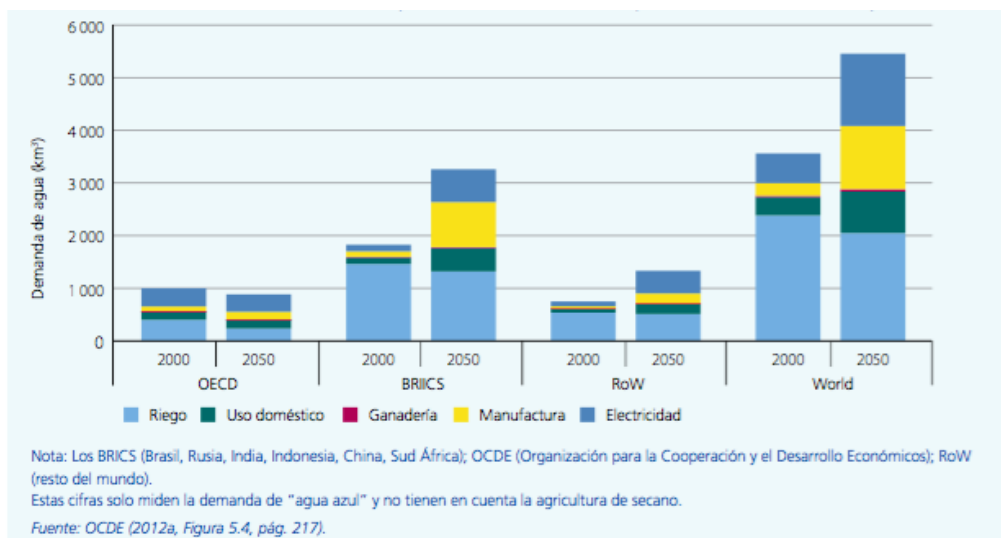
Where is Earth's Water?



Source: Igor Shiklomanov's chapter "World fresh water resources" in Peter H. Gleick (editor), 1993, *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*.
 NOTE: Numbers are rounded, so percent summations may not add to 100.

Fuente: United States Geological Survey (USGS), 2016

Anexo 2. Demanda mundial de agua dulce; escenario de referencia 2000-2050



Fuente: United Nations World Water Assessment Programme (WWAP), 2016

Anexo 3. Principales actividades generadoras de metales pesados

Industria	Metales	Contaminación derivada
Minería de metales ferrosos	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	Drenaje ácido de mina, relaves, escombreras
Extracción de minerales	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Presencia en las menas como en los subproductos
Fundición	As, Cd, Pb, Tl	Procesado del mineral para obtención de metales
Metalúrgica	Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn	Procesado térmico de metales
Aleaciones y aceros	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U, Zn	Fabricación, eliminación y reciclaje de metales. Relaves y escoriales
Gestión de Residuos	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, Mn	Incineración de residuos o en lixiviados
Corrosión Metálica	Fe, Cr, Pb, Ni, Co, Zn	Inestabilidad de los metales expuestos al medio ambiente
Galvanoplastia	Cr, Ni, Zn, Cu	Los efluentes líquidos de procesos de recubrimiento
Pinturas y pigmentos	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Residuos acuosos procedentes de la fabricación y el deterioro de la pintura vieja.
Baterías	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluido de la pila de residuos, la contaminación del suelo y las aguas subterráneas.
Electrónica	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, Mn	Residuos metálicos acuosa y sólida desde el proceso de fabricación y reciclaje
Agricultura y Ganadería	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn, As, Mn, Cu	Contaminación de escorrentía, aguas superficiales y subterráneas, la bioacumulación planta

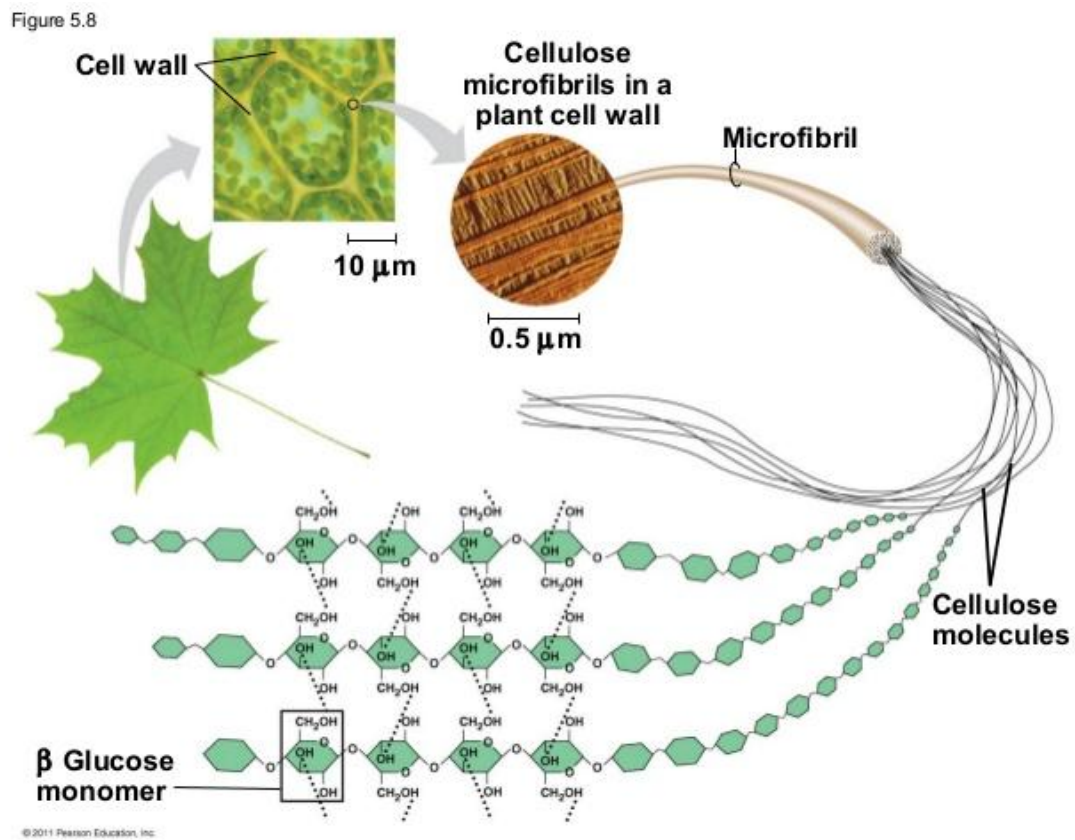
Fuente: Rubio et al. (2015)

Anexo 4. Metales pesados más importantes sus densidades, abundancia y categoría esenciales y/o contaminantes

Elemento	Densidad g/cm ³	Rocas mg/kg	Esencial	Contaminante vegetal/animal
Ag	10.5	0.07		X
Au	19.3	0.05		
Bi	9.8	0.17		X
Cd	8.7	0.2		X
Cr	7.2	100.0	X	X
Co	8.9	25.0	X	X
Cu	8.9	55.0	X	X
Fe	7.9	6x10 ⁴	X	X
Hg	13.6	0.08		X
La	6.2	25.0		X
Mn	7.4	950.0	X	
Pb	11.3	13.0		X
Mo	10.2	1.5	X	X
Ni	8.9	75.0	X	X
Pt	21.5	0.05		
Tl	11.9	0.45		X
Th	11.5	9.6		X
Sn	7.3	2.0	X	X
U	19.1	2.7		X
V	6.1	135.0		X
W	19.3	1.5	X	X
Zn	7.1	70.0	X	X
Zr	6.5	165.0		X

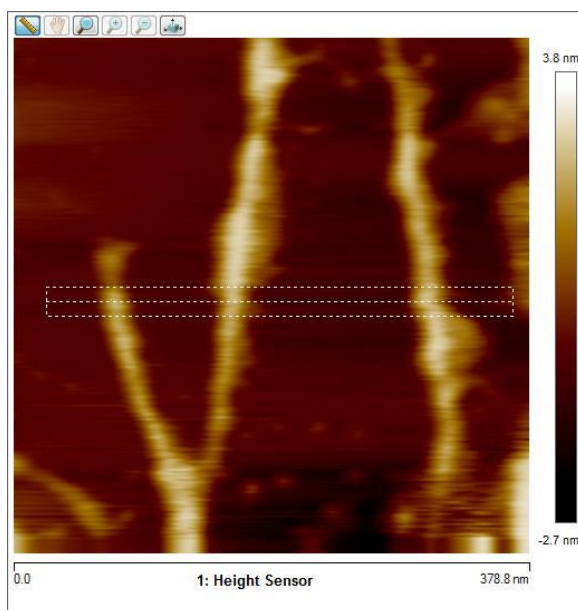
Fuente: Bautista Zúñiga (1999)

Anexo 5. Estructura organizacional de la celulosa



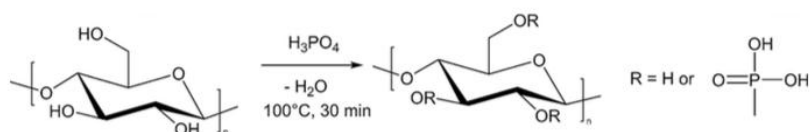
Fuente: Reece, J. B., & Campbell, N. A. (2011).

Anexo 6. Microscopia de fuerza atómica (AFM) de nanofibrillas de celulosa de tagua.



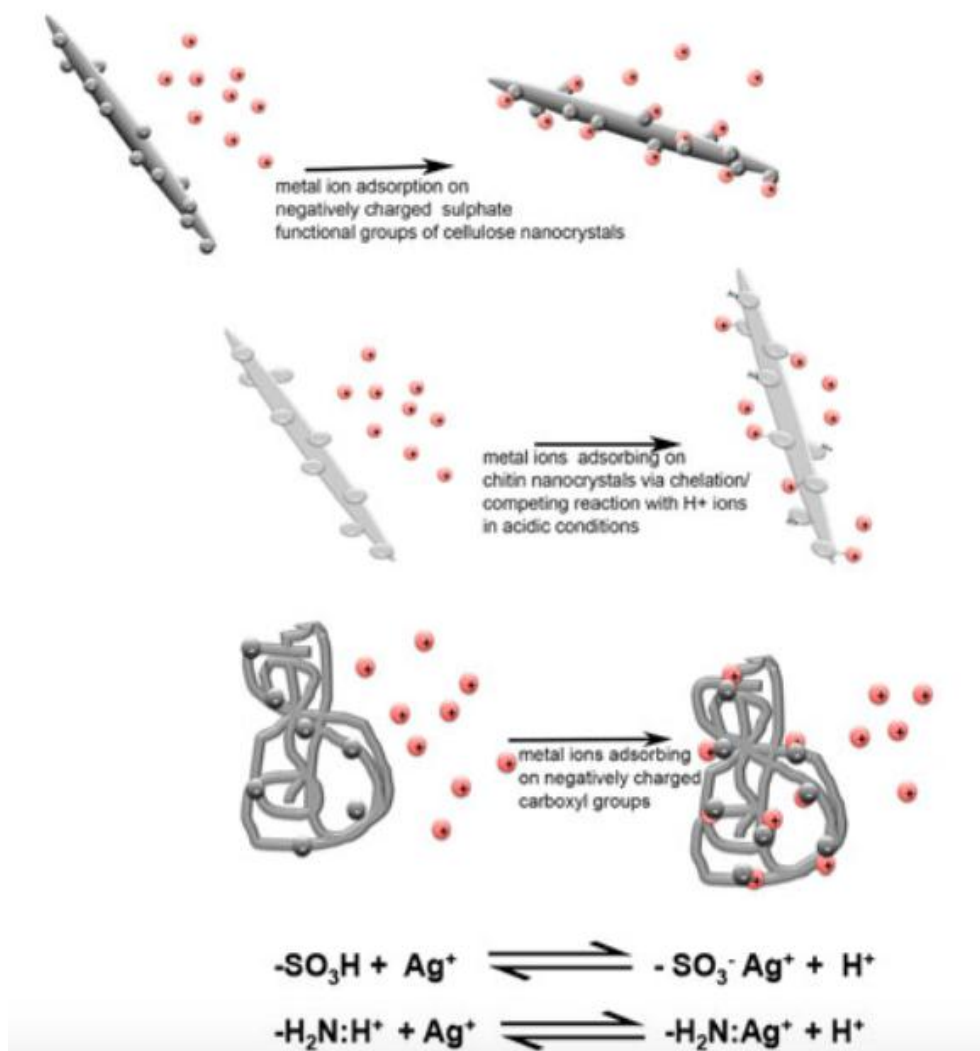
Fuente: Carvajal (2013)

Anexo 7. Modificación de nanofibras de celulosa con grupos fosfato



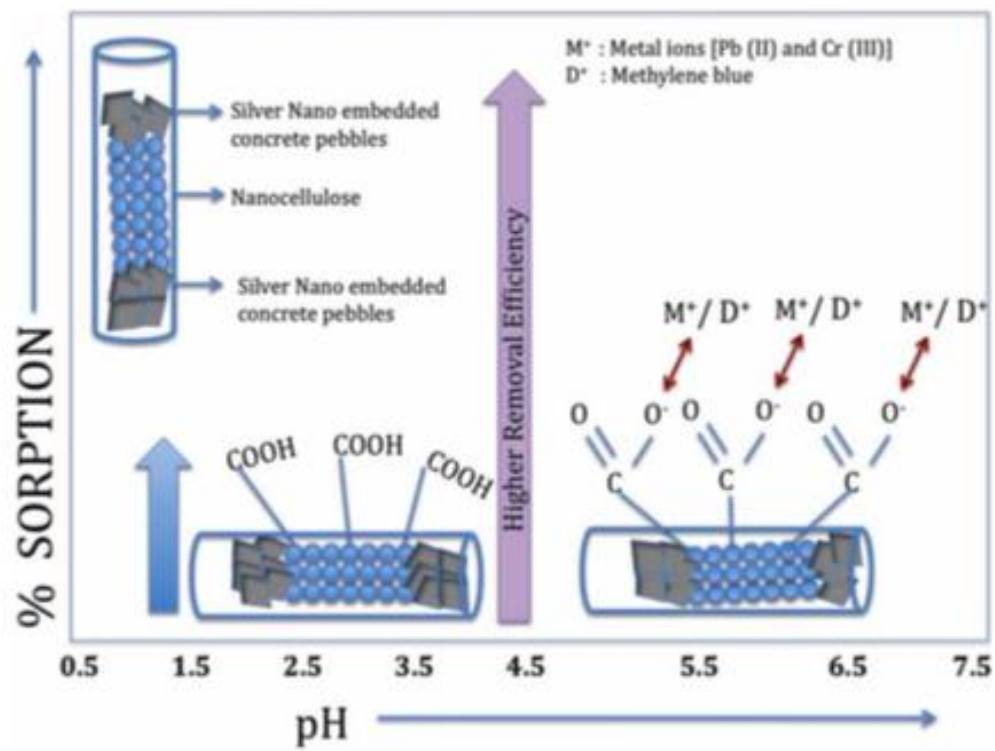
Fuente: Mautner et al. (2016)

Anexo 8. Mecanismos de sorción de metales pesados con nanocristales de celulosa y quitina cagadas con grupos sulfato y grupos carboxílicos.



Fuente: Liu et al. (2014)

Anexo 9. Esquema de sorción de metales pesados y colorantes, mediante nanocelulosa en sistema de columna



Fuente: Suman et al. (2014)

DECLARACIÓN Y AUTORIZACIÓN

Yo, Melanie Alejandra Noboa Zaldumbide, con CC. 171946583-1, autora del trabajo de graduación intitulado: "Nanocelulosa de tagua como agente para captación y recuperación de metales pesados y preciosos en cuerpos de agua", previa la obtención del grado académico de **LICENCIADA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS** en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

1.- Declaro tener pleno conocimiento de la obligación que tiene la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, de conformidad con el artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior, de entregar a la SENESCYT en formato digital una copia del referido trabajo de graduación para que sea integrado al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública respetando los derechos de autor.

2.- Autorizo a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador a difundir a través del sitio web de la Biblioteca de la PUCE el referido trabajo de graduación, respetando las políticas de propiedad intelectual de la Universidad.

Quito, 3 de Agosto del 2017

_f) 

CC# 171946583-1