

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE SEDE LATACUNGA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCELULOSA A PARTIR DE LA CÁSCARA DE CAFÉ PARA LA ELABORACIÓN DE UN BIOSORBENTE UTILIZADO EN LA REMOCIÓN DE CADMIO COMO METAL PESADO

AUTOR: LOZADA PARRA, ALEX DAVID

DIRECTOR: ING.DE LA TORRE, GUIDO MANUEL, MSc.





ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

INTRODUCCIÓN



Energía Renovable

- Fuentes Naturales
- Aprovechamiento de recursos



Cáscara de Café

- Residuo Agroindustrial
- Bajo valor económico



Nanocelulosa

- Nanomaterial característico
- Aplicación industrial



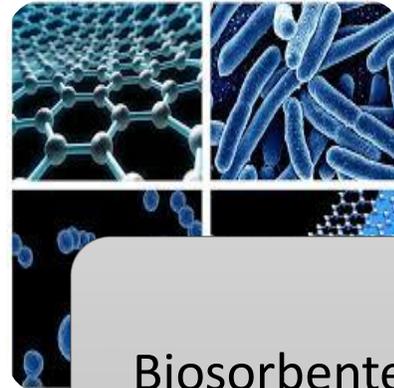
Biosorbente

- Capacidad de Biosorción
- Aplicación

JUSTIFICACIÓN



Nueva fuente
de carbono
renovable



Biosorbente
con valor
agregado



Concentración
mínima y
aceptable de
elementos
tóxicos

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Obtener y caracterizar la Nanocelulosa a partir de la cáscara de Café para elaborar un biosorbente utilizado en la remoción de cadmio como metal pesado.

OBJETIVOS

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar mediante análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).
- Determinar el método más adecuado de lavado y las condiciones más favorables.
- Determinar la temperatura de descomposición térmica de celulosa, nanocelulosa y biosorbente mediante análisis termo gravimétrico (TGA).
- Caracterizar y cuantificar la longitud de fibras de nanocelulosa mediante análisis de microscopía óptica de barrido (SEM).
- Evaluar las características del biosorbente obtenido mediante diferentes análisis de espectroscopía de absorción atómica de Cadmio (Cd).

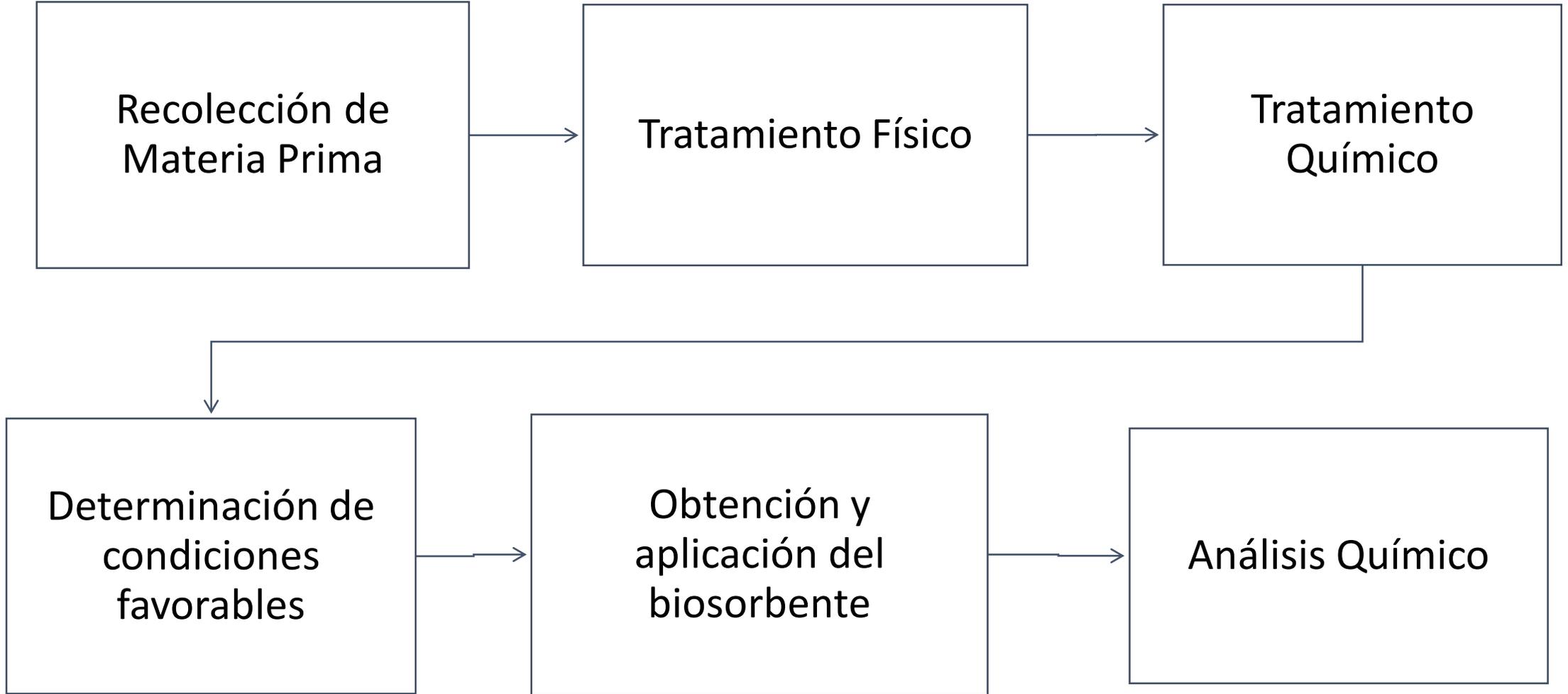
INTRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

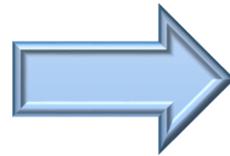
ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

METODOLOGÍA



Tratamiento Físico



Tratamiento Químico



Tratamiento alcalino



Blanqueamiento de
celulosa



Tratamiento ácido

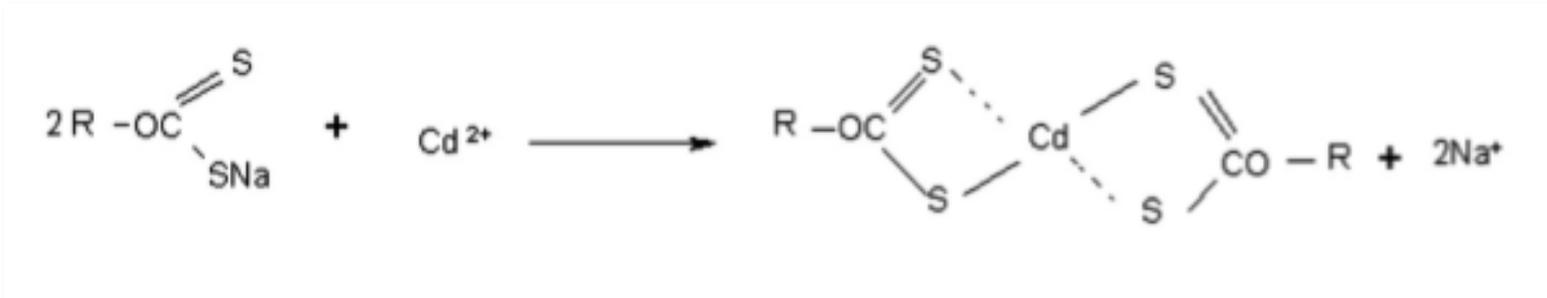
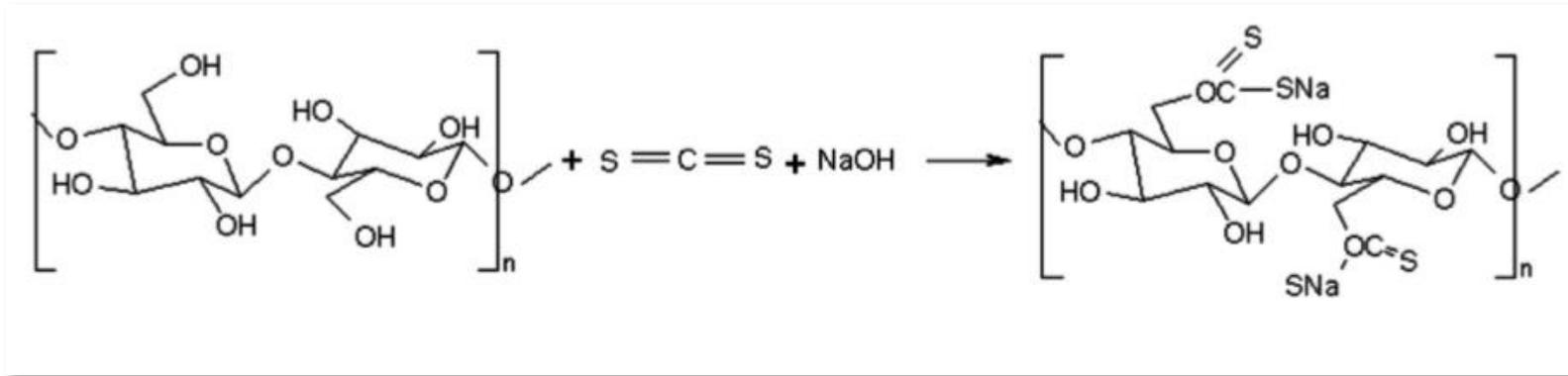
Determinación de condiciones favorables

Autor(es)	Jiang y Hsieh	Cherian et al.	Ioelovich	Herrera	Dai et al.
Materia prima	Arroz	Plátano	Celulosa Comercial	Puntas de abacá	Piña
Temperatura °C	50	50	50	50	50
Concentración H ₂ SO ₄ (%p/p)	64	64	64	64	64
Tiempo de Reacción (min)	60	15	60	45	45
Relación ácido(ml)/celulosa(g)	9	12	10	10	20

Tiempo de hidrólisis (min)	Relación ácido/celulosa (ml/g)
15	10
	12
	13
30	10
	12
	13
45	10
	12
	13
60	10
	12
	13

METODOLOGÍA

Obtención y aplicación del biosorbente



Análisis Químico

FT-IR

- Longitud de onda de 4000 a 450 cm^{-1}
- Cantidad de barridos 8

TGA

- 20°C - 500°C
- $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en una atmosfera de Nitrógeno N_2 (50 ml/min).

SEM

- 15mA y 80 mTorr por 60 segundos

AAS

- Átomos absorben la radiación y a cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración

INTRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Obtención de Celulosa

Tabla 3.

Masa de CC antes y después del tratamiento básico

NÚMERO DE MUESTRA	CANTIDAD INICIAL (g)	CANTIDAD FINAL CC (g)	CANTIDAD DE SÓLIDOS SOLUBILIZADOS (g)	RENDIMIENTO %
1	12,01	4,95	7,06	58,78
2	12,08	5,12	6,96	57,62
3	12,03	5,09	6,94	57,69
4	12,05	5,12	6,93	57,51
5	12,09	5,14	6,95	57,49
6	12,13	5,26	6,87	56,64
7	12,11	5,18	6,93	57,23

Tabla 4.

Análisis “t” student para el contenido de lignina

	Cantidad de Sólidos Solubilizados (g)	Rendimiento %
Media	6,95	57,57
Varianza	0,003	0,41
Observaciones	7	7
Intervalo de confianza	95 %	
Superior	6.952	57.87
Inferior	6.947	57.26

Obtención de Nanocelulosa

Tabla 5.

Masa de CC antes y después del tratamiento ácido

NÚMERO DE MUESTRA	CANTIDAD INICIAL CC (g)	CANTIDAD FINAL CC (g)	CANTIDAD DE SÓLIDOS SOLUBILIZADOS (g)	RENDIMIENTO %
1	4,95	3,38	1,57	13,07
2	5,12	3,43	1,69	13,99
3	5,09	3,45	1,64	13,63
4	5,12	3,41	1,71	14,19
5	5,14	3,47	1,67	13,81
6	5,26	3,52	1,74	14,34
7	5,18	3,45	1,73	14,29

Tabla 6.

Análisis “t” student para el contenido de hemicelulosa

	Cantidad de Sólidos Solubilizados (g)	Rendimiento %
Media	1,68	13,90
Varianza	0,003	0,20
Observaciones	7	7
Intervalo de confianza	95%	95%
Superior	1.682	14.04
Inferior	1.677	13.75

Tabla 7.

Composición lignocelulósica de cáscara de café

Composición % W/W en base a la cáscara de café (CC)		
	Masa Inicial (g)	Rendimiento %
Cáscara de café	12.06	-
Lignina	6.95	57.57
Hemicelulosa y Pectinas	1.68	13.90
Celulosa Nano cristalina	3.44	28.52
Total		100.00

Tabla 8.

Comparación de rendimiento %

Comparación de Rendimiento %		
	Cáscara de café tipo Arábigo %	(Collazo-Bigliardi et al., 2018)%
Lignina	57.57	44.6
Hemicelulosa y Pectinas	13.90	19.5
Celulosa Nano cristalina	28.52	35.9

Tabla 9.

Diseño experimental de obtención de nanocelulosa

Diseño Experimental n=3			
TIEMPO	RELACIÓN ÁCIDO(ml)/ CELULOSA(g)	CELULOSA(g)	NANOCELULOSA (g)
15	10	4	1,84
	12		1,78
	13		1,76
30	10	4	2,05
	12		2,04
	13		2,01
45	10	4	2,25
	12		2,20
	13		2,16
60	10	4	2,15
	12		2,10
	13		2,06

Tabla 10.

Resumen de ensayo

Relación ácido/celulosa	Tiempo de Hidrólisis	Media	Desviación estándar
mL/g	min	-	-
10	15	46%	0,20
	30	51.33%	0,31
	45	56.25%	0.41
	60	53.67	0.72

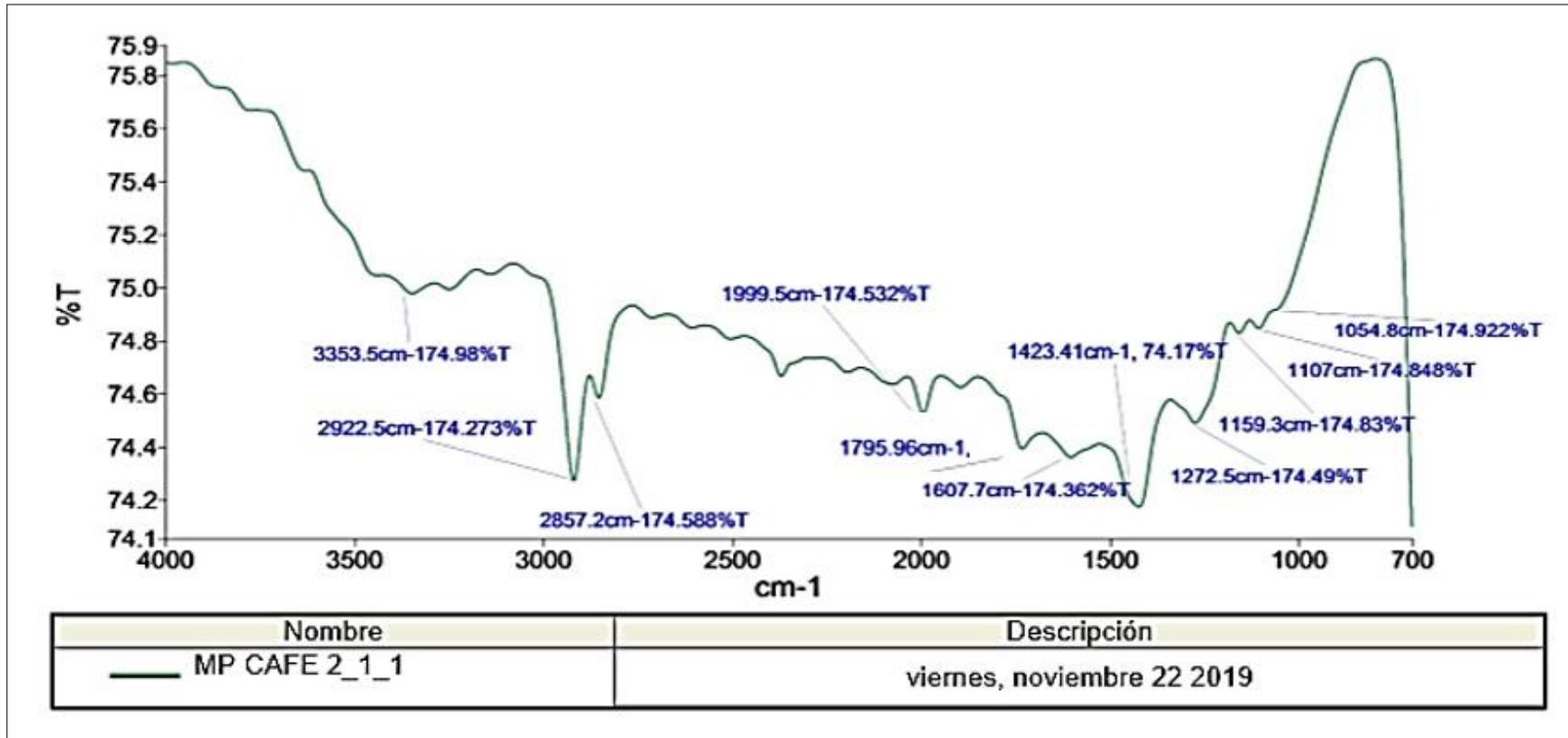
Tabla 11.

ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)

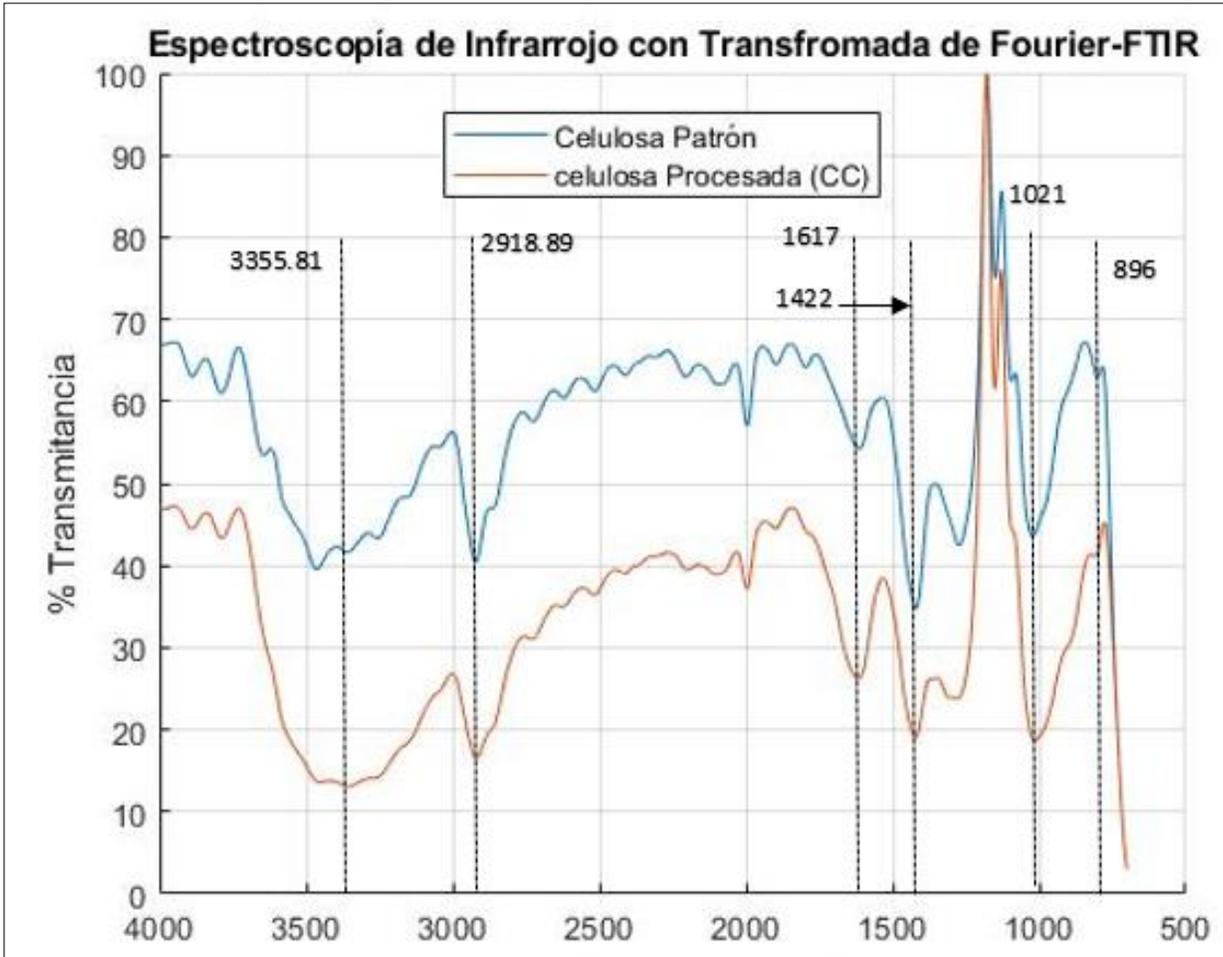
Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo				
RESUMEN	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
15 min de Rx	3	136,25	45,42	0,52
30 min de Rx	3	151,50	50,50	0,44
45 min de Rx	3	168,25	56,08	0,40
60 min de Rx	3	158,75	52,92	0,77
10 ml ácido/g celulosa	4	207,75	51,94	19,89
12 ml ácido/g celulosa	4	204,75	51,19	21,64
13 ml ácido/g celulosa	4	202,25	50,56	19,35

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
TIEMPO DE REACCIÓN	182,18	3	60,73	794,98	3,45375E-08	4,76
RELACIÓN ACIDO/CELULOSA	3,79	2	1,90	24,82	0,001254231	5,14
Error	0,46	6	0,08			
Total	186,43	11				

Caracterización por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

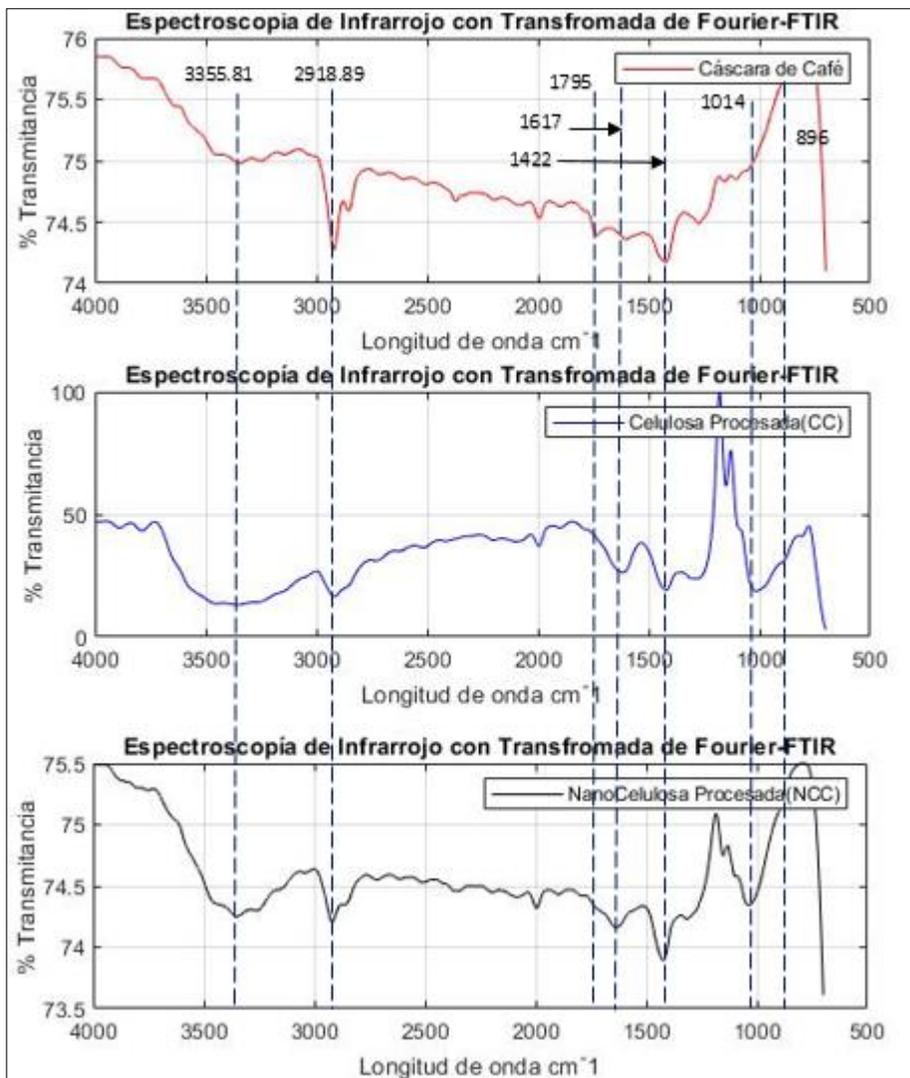


Caracterización por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)



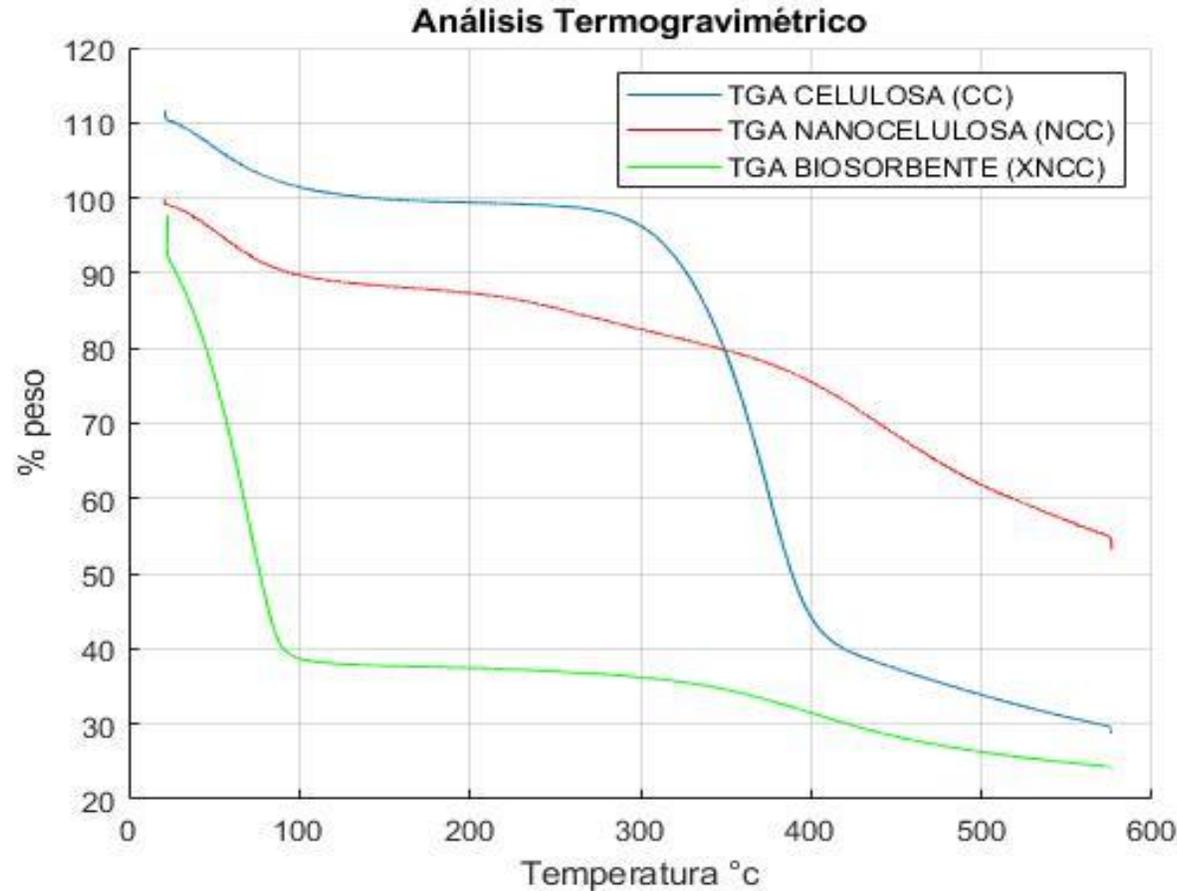
#	Longitud de Onda (cm ⁻¹)		Intensidad		Estiramiento
	Celulosa (CCC)	Celulosa Comercial Sigma-Aldrich	Celulosa (CCC)	Celulosa Comercial Sigma-Aldrich	
1	3355.8	3357.8	Fuerte	Fuerte	O-H
2	2918.89	2926.8	Fuerte	Fuerte	C-H
3	1647.40	1613.34	Fuerte	Medio	H ₂ O
4	1421.19	1419.88	Medio	Fuerte	CH ₂
5	1014.35	1021.81	Muy Fuerte	Muy Fuerte	C-O-C
6	896.23	896.10	Medio	Medio	β-glucosídicos

Caracterización por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)



#	Longitud de Onda (cm ⁻¹)	Estiramiento	Intensidad		
			Cáscara de café (C)	Celulosa (CC)	Nanocelulosa (NCC)
1	3355	O-H	Medio	Fuerte	Fuerte
2	2918	C-H	Muy Fuerte	Fuerte	Fuerte
3	1795	C=O	Fuerte	Muy débil	Muy débil
4	1617	H ₂ O	Medio	Fuerte	Medio
5	1422	CH ₂	Medio	Medio	Fuerte
6	1014	C-O-C	Muy débil	Muy Fuerte	Muy Fuerte
7	896	β-glucosídicos	Débil	Medio	Medio

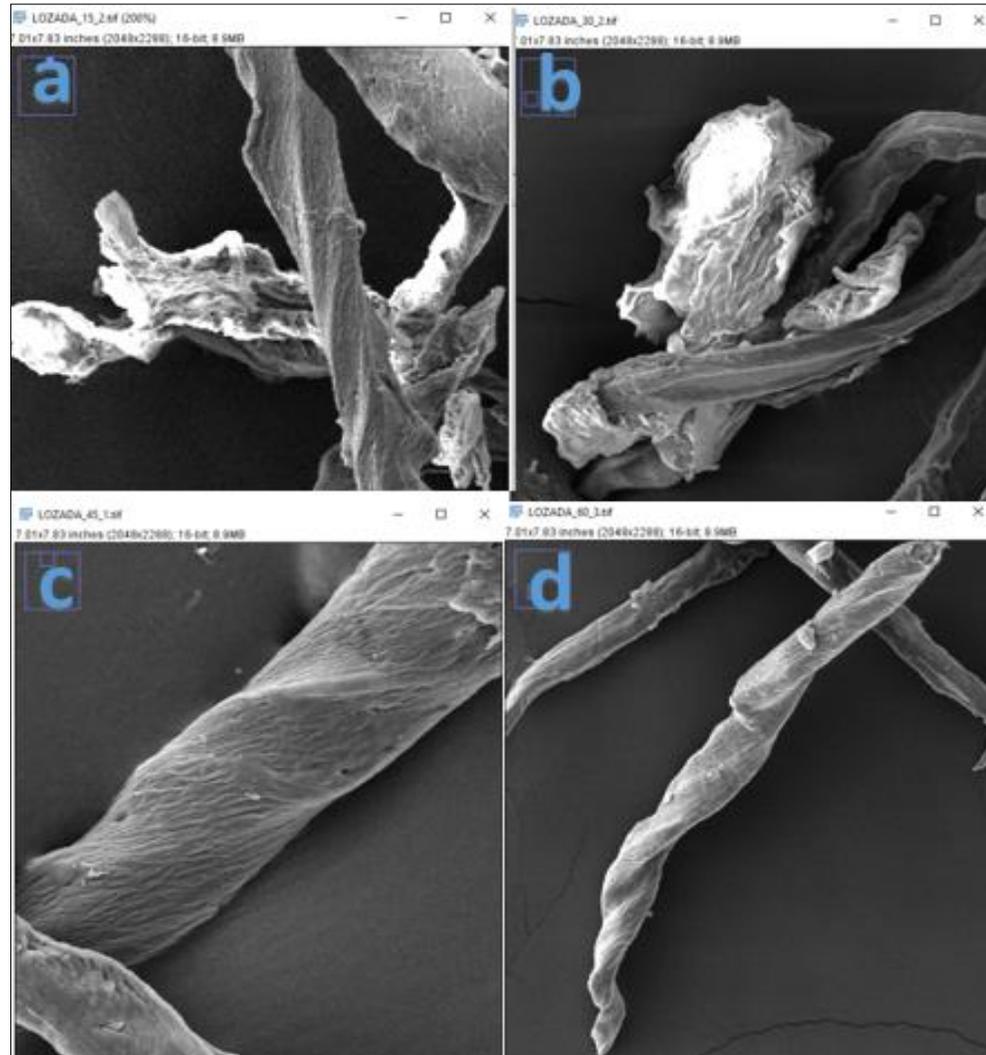
Análisis termogravimétrico (TGA)



- NCC existe un aumento del área superficial expuesta al calor y a la presencia de iones sulfatos en la superficie de los cristales que catalizan las reacciones de transición de sólido a gas.
- A una menor temperatura de descomposición se favorece las reacciones de deshidratación y además a la presencia de regiones amorfas y cristalinas sulfatadas que actúan como retardadores de llama durante el proceso de degradación.

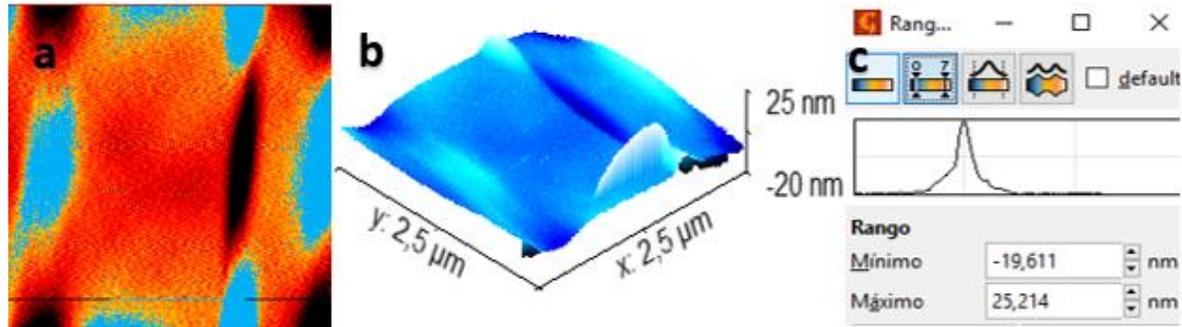
RESULTADOS

Análisis Morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM)



RESULTADOS

Análisis de microscopía de fuerza atómica

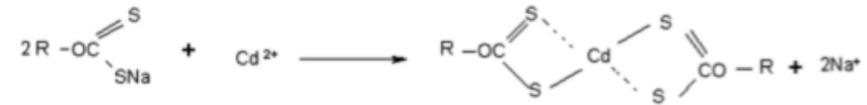


#	Longitud (nm)
1	133.959
2	154.984
3	95.525
4	166.379
5	163.487
6	203.214
Promedio	152.92 (nm)

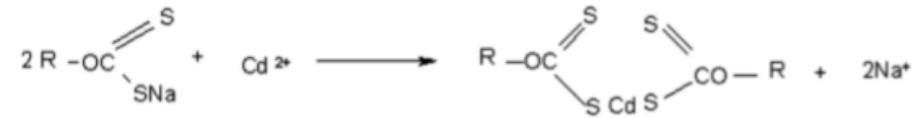
RESULTADOS

Mecanismo de reacción de biosorción de Cadmio Cd(II) por XNCC

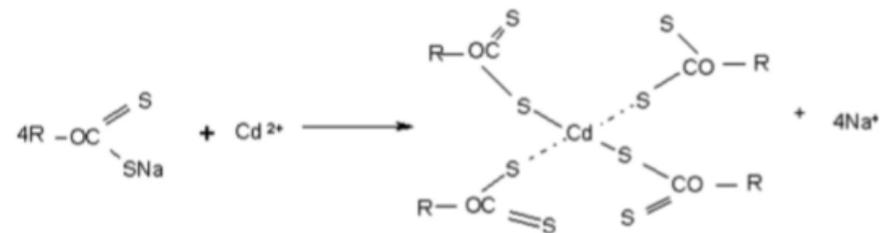
(A)



(B)



(C)

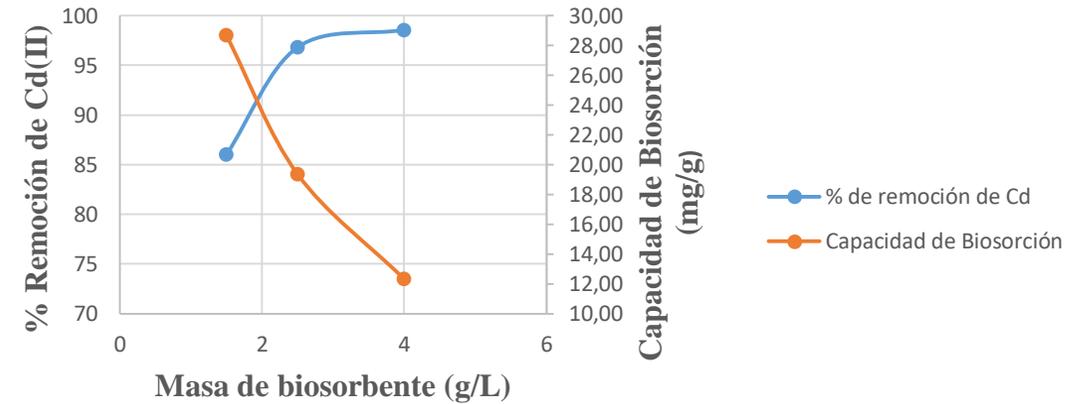


Análisis de parámetros de Biosorción

- Cantidad de Biosorbente

Cantidad de biosorbente					
Co(ppm)	Ce(ppm)	Gramos de XNCC/L	Capacidad de biosorción qe	% de adsorción	
50	7	1,5	28,67	86	
50	1,6	2,5	19,36	96,8	
50	0,72	4	12,32	98,56	
Volumen (L) 0,2L					

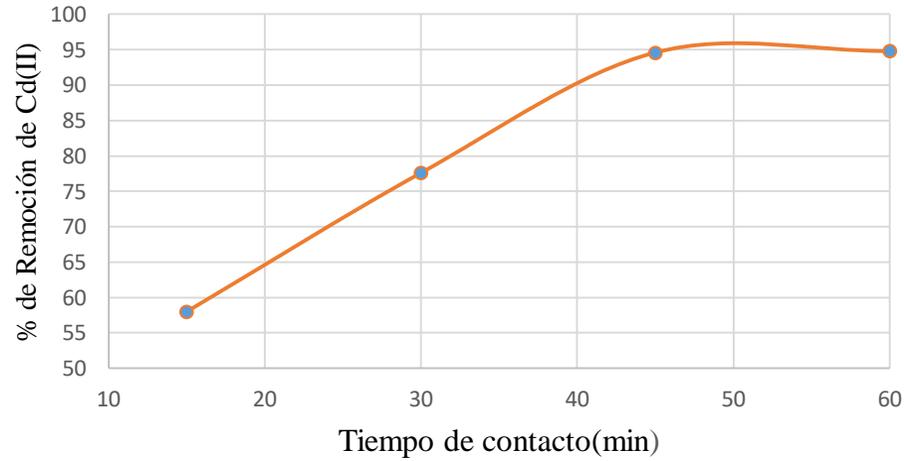
Análisis de cantidad de Biosorbente (XNCC)



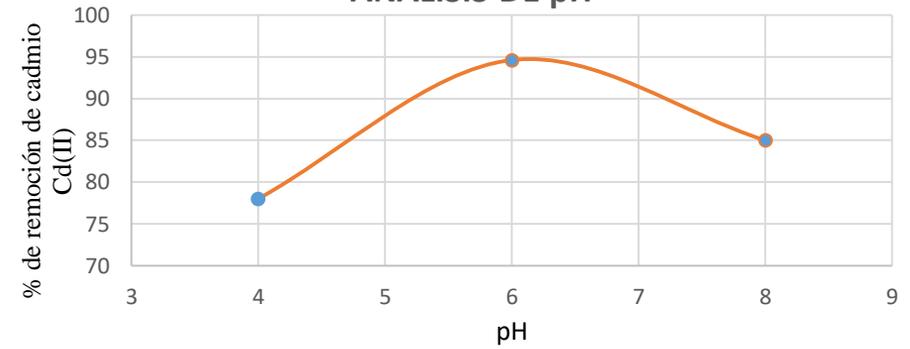
Análisis de parámetros de Biosorción

- Tiempo de contacto
- Efecto del pH en la biosorción

Análisis de tiempo de contacto

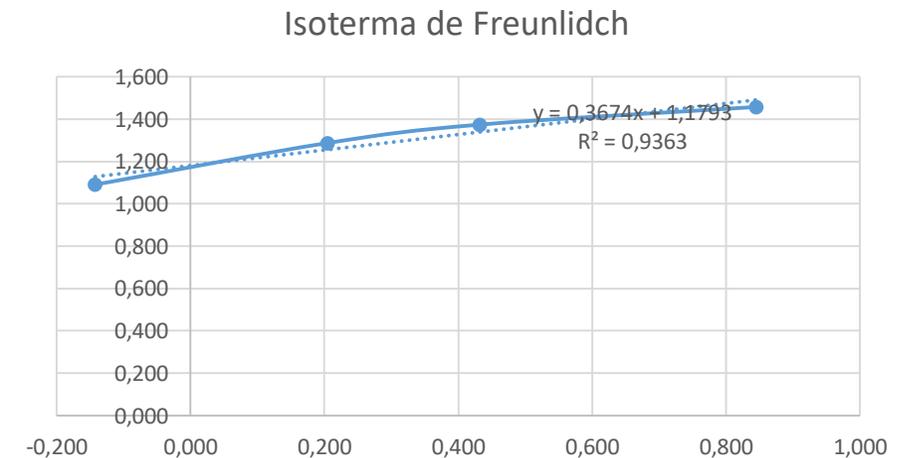
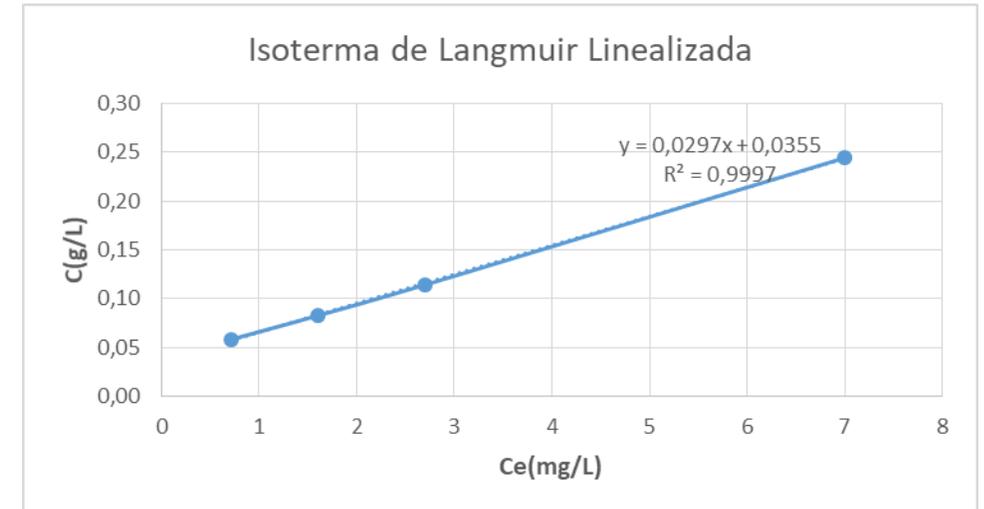


ANÁLISIS DE pH



Análisis de Isotermas de adsorción

Concentración Inicial Co(ppm)	Masa XNCC(g)	Concentración en equilibrio Ce (ppm)	$X=(Co-Ce) * 0,2 L$	Capacidad de Biosorción $q_e=X/m$	$C=Ce/q_e$	$\log q_e$	$\log Ce$
50	0	50	0	-	-	-	1,699
50	0,3	7	8,6	28,67	0,24	1,457	0,845
50	0,4	2,7	9,46	23,65	0,11	1,374	0,431
50	0,5	1,6	9,68	19,36	0,08	1,287	0,204
50	0,8	0,72	9,86	12,32	0,06	1,091	-0,143



Análisis de Isotermas de adsorción

- Isoterma de Langmuir

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b \cdot Q_0} * \frac{1}{C_e}$$

$$q_e = \frac{Q_0 * C_e * b}{(1 + b * C_e)}$$

$$q_e = \frac{33.67 * C_e * 0.83}{(1 + 0.83 * C_e)}$$

- Isoterma de Freundlich

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} * \log C_e$$

$$q_e = k * C_e^{\frac{1}{n}}$$

$$q_e = 15.11 * C_e^{\frac{1}{2.72}}$$

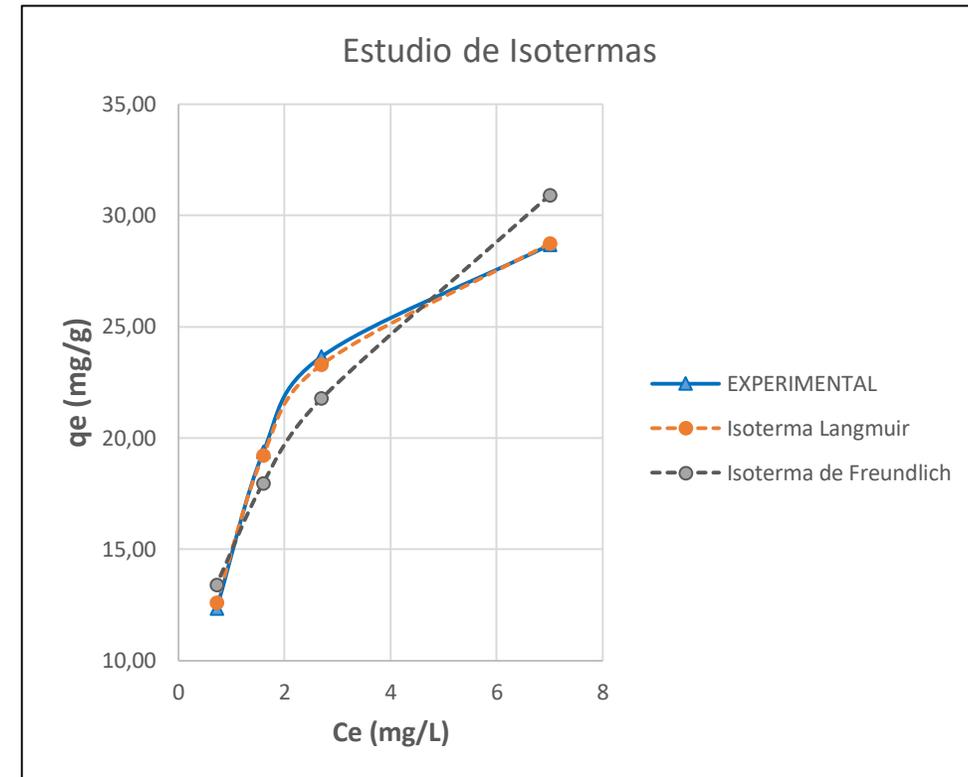
Análisis de Isotermas de adsorción

- Isoterma de Langmuir

Isoterma Langmuir	
Ce	qe
7	28,72580029
2,7	23,2812311
1,6	19,20694158
0,72	12,59463696

- Isoterma de Freundlich

Isoterma de Freundlich	
Ce	qe
7	30,9
2,7	21,76
1,6	17,96
0,72	13,39



INTRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- La cáscara de café es considerada un desecho en la industria de procesamiento de café, constituido primordialmente de material lignocelulósico. De acuerdo a la investigación, la cáscara de café proveniente del cantón rodeo de Portoviejo según su constitución pertenece al café tipo arábigo que sometido al proceso de hidrólisis básica y ácida para eliminar componentes lignocelulósicos no deseados, contiene un 28.52% de Celulosa nano cristalina comparado con literatura por Collazo, Ortega & Chiralt no difiere significativamente, interpretándolo de esta manera eficiente para la elaboración de un biosorbente capaz de adsorber cadmio como metal pesado.
- En el tratamiento básico se evidenció una gran solubilidad, debido al método empleado para la extracción de lignina mostrando la gran influencia de los grupos funcionales hidroxilo capaces de estabilizar las disoluciones de lignina y de esta manera liberándola de los hidratos de carbono, por otro lado se verificó la eliminación de la hemicelulosa y cristalización de zonas amorfas mediante un tratamiento ácido debido a la ruptura de enlaces entre los monómeros de las cadenas poliméricas formadas por la hemicelulosa y la formación de cadenas más reducidas que corresponden a los cristales de celulosa.

CONCLUSIONES

- Mediante la técnica de análisis espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se evidenció los cambios físicos y químicos después de cada tratamiento, mostrando de esta manera la eliminación de lignina y hemicelulosa a longitudes de onda correspondiente, de la misma manera se identificó enlaces propios de celulosa O-H, C – H, CH₂, C – O – C y β- glucosídicos a longitudes de onda muy similares a la celulosa comercial Sigma Aldrich.
- Las condiciones más favorables para la obtención de nanocelulosa se determinaron mediante un diseño factorial 4x3 en el cual se identificó como un tiempo más adecuado de 45 minutos de hidrólisis ácida y una relación ácido/celulosa de 10 mL/g, de igual manera se estableció que el método más adecuado de lavado es mediante centrifugación debido a que se obtiene un mayor porcentaje de recuperación de materia.

CONCLUSIONES

- Al evaluar las características de los materiales de acuerdo a su composición mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) se identificó que la celulosa muestra una descomposición térmica a 290°C, mientras que la nanocelulosa y el biosorbente mostraron una temperatura de descomposición más baja de 150 °C y más amplia, debido a la presencia de iones sulfatos y una mayor área superficial expuesta al calor.
- Las nanofibras de celulosa obtenidas a las mejores condiciones del diseño experimental se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), mostrando una superficie cristalina y uniforme, para su cuantificación de las nanofibras se utilizó microscopía de fuerza atómica (FMA) arrojando resultados de 152.92 nm de longitud y 25.21 nm de diámetro.

CONCLUSIONES

- Los resultados de adsorción de Cadmio Cd (II) como metal pesado por medio de un biosorbente (XNCC) se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica de cadmio, dando como resultado un porcentaje de 94.6% de absorción de cadmio Cd (II) por parte del biosorbente utilizado a partir de la cáscara de café.
- Las mejores condiciones de adsorción se identificaron mediante distintos análisis, evidenciando que para una total de 200 mL de agua contaminada de cadmio Cd (II) la cantidad de biosorbente adecuado es 0,4 gramos, pH igual a 6 y un tiempo de contacto de 45 minutos debido a que la variación de concentración en equilibrio no es significativa para un tiempo más prolongado.
- El estudio de isothermas de Langmuir y Freundlich se realizó en base a los resultados obtenidos de biosorción, demostrando un proceso eficiente de adsorción de cadmio Cd (II) a partir de biosorbente (XNCC) debido a la similitud que presentó la tendencia del modelo experimental con el modelo de las isothermas de Langmuir y Freundlich.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar una caracterización por difracción de rayos X (DRX) para determinar el porcentaje de cristalinidad presente en la nanocelulosa obtenida a partir de la cáscara de café y obtener más datos comparativos con literatura reportada.
- Se propone neutralizar el pH de la solución ácida con una solución básica Hidróxido de Sodio NaOH 0,1 M para obtener mayor porcentaje de recuperación en el lavado por centrifugación, además de implementar en el laboratorio un lavado mediante membranas de diálisis.
- Se recomienda realizar un estudio de adsorción para metales distintos al cadmio Cd (II) y comparar los diferentes resultados.
- Para complementar la investigación, se plantea realizar un estudio de regeneración del biosorbente mediante la utilización de ácido clorhídrico (HCl) para el proceso de desorción de cadmio Cd (II).

GRACIAS