



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 23 de octubre de 2023

Programa de Maestría en Ciencias en Agroplasticultura

Coordinación de Posgrado

PRESENTE

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **ABRAHAM ISABEL BECERRA BERLANGA** titulado "**Columnas empacadas a base de bioespumas híbridas con capacidad de remoción simultánea de plaguicidas**" el cual fue presentado el día 16 de octubre de 2023, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. José Humberto Valenzuela Soto
Presidente

Dr. Carlos Patricio Illescas Riquelme
Secretario

Dra. Griselda Castruita de León
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores

Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN CIENCIAS EN AGROPLASTICULTURA

AUTOR: ABRAHAM ISABEL BECERRA BERLANGA FIRMA 

TITULO: Columnas empacadas a base de bioespumas híbridas con capacidad de remoción simultánea de plaguicidas

ASESORES: Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo

FIRMA 

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

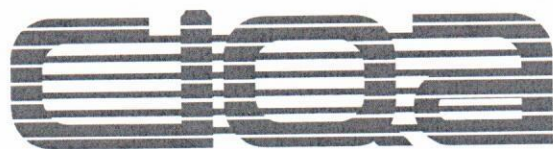
Saltillo, Coahuila, a 16 de Octubre de 2023



Sello de la Institución



Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Ciencias en Agroplasticultura

TESIS

**Columnas empacadas a base de bioespumas híbridas con capacidad de
remoción simultánea de plaguicidas**

Presentada por:

ABRAHAM ISABEL BECERRA BERLANGA

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencia en Agroplasticultura

Asesorado por:

Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez

Saltillo, Coahuila, México.

Octubre, 2023

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Ciencias en Agroplasticultura

TESIS

**Columnas empacadas a base de bioespumas híbridas con capacidad de remoción
simultánea de plaguicidas**

Presentada por:

ABRAHAM ISABEL BECERRA BERLANGA

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencia en Agroplasticultura

Asesorado por:

Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez

SINODALES



Dr. José Humberto Valenzuela Soto
Presidente



Dr. Carlos Patricio Illescas Riquelme
Secretario



Dra. Griselda Castruita de León
Vocal

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



PROGRAMA DE POSGRADO EN AGROPLASTICULTURA

**COLUMNAS EMPACADAS A BASE DE BIOESPUMAS HÍBRIDAS CON
CAPACIDAD DE REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE PLAGUICIDAS**

TESIS

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN AGROPLASTICULTURA

Presenta:

Abraham Isabel Becerra Berlanga

Directores:

Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo

Dr. Ramón Enrique Díaz De León Gómez

Saltillo, Coahuila de Zaragoza

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 16 de octubre de 2023



ABRAHAM ISABEL BECERRA BERLANGA

Nombre y Firma

DECLARACIÓN DE DOCUMENTO LIBRE DE PLAGIO

Programa de Maestría en Ciencias en Agroplasticultura

Saltillo, Coah, a 12 de septiembre de 2023

Declaración de documento libre de plagio:

Mediante esta declaración manifestamos que el documento de tesis titulado **“COLUMNAS EMPACADAS A BASE DE BIOESPUMAS HÍBRIDAS CON CAPACIDAD DE REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE PLAGUICIDAS”** redactado por **Abraham Isabel Becerra Berlanga**, y revisado por **Alma Berenice Jasso Salcedo y Ramón Enrique Díaz de León Gómez** está libre de plagio cumpliendo los siguientes aspectos:

Autenticidad y crédito a las fuentes	Revisado*
Los textos son originales	X
El documento está libre de oraciones y párrafos copiados de otras fuentes bibliográficas, sitios de internet, etc.	X
El documento está libre de traducciones literales emanadas de literatura en otro idioma	X
Los textos están debidamente referenciados	X
Las citas textuales (si las hay) están entrecomilladas y referenciadas	X
Fotografías, esquemas, gráficas, tablas y otros materiales emanados de otras fuentes están referenciados.	X
Se adjunta reporte de revisión realizado con el software ITHENTICATE con un registro de 2 % de similitud.	X

*Marque con una “X”



Nombre y firma del
autor



Alma Berenice Jasso Salcedo

Nombre y firma de la Directora



Nombre y firma del Co-director

DEDICATORIA

A Dios, por darme la oportunidad de disfrutar este proceso de crecimiento profesional y personal para llevarlo con la mejor actitud posible, donde a pesar de los retos encontrados siempre se encontró una solución a cada uno de esos inconvenientes.

A mi madre Reyna Berlanga Duarte por ser siempre la persona incondicional con quien sé que puedo confiar para cualquier aspecto en mi vida y que sé que nunca estaré solo.

A mi padre Oscar Becerra Parra por estar al pendiente de mi trabajo en la maestría.

A mis hermanos, Oscar Paul Becerra Berlanga y José de Jesús Becerra Berlanga donde a pesar de tener opiniones encontradas respecto al estudio, se han enfocado en ayudarme a superarlo.

A mis amigos de toda la vida Jesús Eduardo García Fraustro, Jesús Manuel Hernández Mendoza y Lizeth Alexandra Balandrán Carranza que durante todo este proceso estuvieron conmigo desvelándose para ayudarme, despertarme temprano, regañarme y hacer observaciones que me ayudaron a mejorar y seguir adelante.

A Ryder, que a pesar de que ya no estás conmigo sé que nos volveremos a ver y me volverás a acompañar como lo hiciste en los momentos que marcaron un antes y un después en mi vida.

A mí mismo, por permanecer con el espíritu de lucha y la mentalidad que las cosas pueden mejorar, que a pesar de las caídas que afectaron mi salud siempre se tuvo en mente la luz al final del túnel y una actitud positiva.

Por último, a Jimmy Orlando Cáceres que, a pesar de encontrarte a mitad de este proceso profesional, desde el principio siempre me has apoyado para no dejarme caer, donde has sido una fuente de apoyo con quien uno puede desahogarse y encontrar consuelo, por demostrarme con hechos que si se quiere algo solo se tiene que ser persistente y hacer lo que este a mi mano para lograrlo.

AGRADECIMIENTOS

A CONAHCYT por la beca CVU: 1151140 brindada, la cual ayudo a satisfacer las necesidades básicas para concentrar el tiempo en la investigación.

Así mismo, a la beca terminal otorgada por CIQA para poder darle fin a este documento, requisito para la obtención de grado.

A mis asesores, a la Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo y al Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez por su apoyo incondicional y económico durante este proceso, además de su guía continua para el mejoramiento de mis habilidades relacionadas a la investigación, así como el tiempo dedicado hacia mí y mi proyecto hasta lograr lo que se presenta el día de hoy como culminación de esos esfuerzos.

A mis sinodales, la Dra. Griselda Castruita de León, Dr. José Humberto Valenzuela Soto y Dr. Carlos Patricio Illescas Riquelme por sus revisiones oportunas y retroalimentación a este documento.

Al personal del departamento de Procesos de Polimerización, en especial a aquellos que me apoyaron a diferentes actividades dentro de las distintas etapas de mi proyecto brindándome asesorías, dedicando su tiempo para apoyo técnico, etc. Entre los que puedo mencionar a la Maestra Gladis Yakeline Cortéz Mazatán, que me ayudó durante el proceso de síntesis de bioespumas con el uso del liofilizador. La maestra Bertha Alicia Puente Urbina por su apoyo con el equipo de XRD, al Ing. Jesús Alfonso Mercado Silva del Laboratorio de Grafenos y a la Dra. Mónica Aimeé Ceniceros Reyes por ayudarme con la técnica de EDS-SEM.

Al personal del departamento de biociencias y agrotecnología, a la Dra Yolanda Ortega Ortega y la M.C. Fátima Grajales Sarabia que estuvieron asesorándome y cuidando mi integridad durante el trabajo en laboratorio. Y a todo el personal técnico que por el momento no recuerdo sus nombres pero que fueron parte de este proceso, mis más grandes agradecimientos de corazón.

A mis compañeras Grecia Daniela Ortiz y Lizeth Chávez Cerón por su apoyo, amistad y tiempo que hicieron muy agradable el proceso de la maestría.

ÍNDICE DE CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN	1
I.1	Sección I	1
I.1.1	Problemáticas asociadas a la contaminación de agua en sistemas hidropónicos.	2
I.1.2	Plaguicidas.	4
I.1.3	Metales pesados usados	5
I.1.4	Modelo vegetal en hidroponía	8
I.2	Sección II	8
I.2.1	Soluciones basadas en desarrollo de materiales avanzados	8
II.	JUSTIFICACIÓN	17
III.	HIPÓTESIS	18
IV.	OBJETIVOS	18
IV.1	Objetivo general.	18
IV.2	Objetivos específicos	18
V.	MATERIALES Y MÉTODOS	19
V.1	Reactivos y materiales.	19
V.2	Bioespumas híbridas.	19
V.2.1	Preparación de bioespumas híbridas.	19
V.2.2	Columnas empacadas con bioespumas híbridas.	21
V.3	Técnicas analíticas.	22
V.3.1	Caracterización de bioespumas híbridas.	22
V.3.2	Interacción con especies agrícolas.	34
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
VI.1	Composición química de bioespumas híbridas.	36

VI.2 Morfología y composición química de las bioespumas híbridas	39
VI.3 Resistencia térmica de bioespumas híbridas	48
VI.4 Ángulo de contacto.	50
VI.5 Comportamiento en agua.	57
VI.6 Remoción de plaguicidas con bioespumas híbridas	59
VI.6.1 Remoción en reactor fotocatalítico.	59
VI.6.2 Remoción individual.	63
VI.6.3 Remoción en mezcla.	65
VI.7 Estrés biológico.	67
VI.7.1 Germinación.	67
VI.7.2 Presencia de especies reactivas al oxígeno.	68
VI.7.3 Índice mitótico.	70
VII. CONCLUSIONES	73
VIII. PERSPECTIVAS	75
IX. REFERENCIAS	77
X. ANEXOS	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tratamientos recomendados en agricultura protegida dentro del cultivo en hidroponía. Información recabada de varias fuentes Howard M. Resh, (2006); InfoAgro, (2022); la Huertina de Toni, (2018).....	3
Tabla 2. Límites máximos permisibles para metales pesados en aguas con distintos usos, encontrados en la NOM-001-SEMARNAT-2021.....	7
Tabla 3. Tablas tomadas del libro zeolitas naturales de Iberoamérica. Información recabada de Costafreda, y cols. (2018).....	10
Tabla 4. Trabajos realizados con procesos híbridos.....	13
Tabla 5. Trabajos realizados con híbridos en la remoción de contaminantes.	15
Tabla 6. Datos obtenidos del análisis para el tamaño de poros.....	46
Tabla 7. Temperaturas de pérdidas de peso clave para las bioespumas híbridas	50
Tabla 8. Ángulos de contacto promedios registrados.	55
Tabla 9. Tabla de dimensiones, hinchamiento y desintegración de las bioespumas híbridas.....	58
Tabla 10. Resultados obtenidos durante el proceso de remoción a pH 6, exposición UV 254 nm y dosis de a 0.5 g L ⁻¹	60
Tabla 11. Efecto de tratamientos en el índice mitótico de células de raíz en lechuga (<i>Lactuca sativa</i>) y cebolla (<i>Allium cepa</i>).	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular del imidacloprid y el tiacloprid.....	5
Figura 2. Proceso de fotocatalisis con óxido de zinc (ZnO) imagen inspirada de Rakibuddin & Ananthakrishnan, (2016).....	12
Figura 3. Metodología para la síntesis de bioespumas híbridas.....	21
Figura 4. Reactor de remoción con lámpara UV (reactor fotocatalítico).....	22
Figura 5. Curvas de calibración realizadas a los contaminantes de manera individual.....	28
Figura 6. Curvas de calibración realizada a las mezclas de contaminantes.	32
Figura 7. XRD realizado a zeolitas sintetizadas a diferentes temperaturas. El espectro de referencia corresponde a Treacy (1986).....	37
Figura 8. Patrones de difracción de rayos X para distintas bioespumas y sus precursores.....	39
Figura 9. Micrografías obtenidas por SEM de la zeolita LTA (A) y su estructura Fuente: Khalfallah y cols. (2019) y el ZnO (B) y su estructura Fuente: Djurišić y cols. (2012).	40
Figura 10. Micrografías SEM de las bioespumas híbridas a distintas escalas.	42
Figura 11. Tamaño promedio de poros de las bioespumas híbridas vistas por SEM.	46
Figura 12. Acumulación de fotocatalizadores microporosos en las bioespumas híbridas vistas por SEM.....	47
Figura 13. Análisis químico EDS de bioespumas híbridas.	48
Figura 14. Análisis termogravimétrico (TGA) de las bioespumas híbridas.	49
Figura 15. Promedio de mediciones de ángulo de contacto para las bioespumas híbridas y precursores.	52
Figura 16. Ángulo de contacto realizado a las bioespumas híbridas y fotocatalizadores microporosos a 10s de contacto con agua.	56
Figura 17. Fotografías de semillas de lechuga regadas con los distintos tratamientos.....	68

Figura 18. Imagen obtenida de microscopia óptica a 10X del sistema radicular de lechugas. 69

Figura 19. Imagen obtenida por microscopia óptica a 10X y 40X donde se muestran anomalías en la división celular de lechuga. 71

Figura 20. Representación de la ubicación del reactor fotocatalítico (gris) en un sistema hidropónico (azul)..... 76

ÍNDICE DE ANEXOS

S 1. Desintegración de bioespumas híbridas.	92
S 2. XRD de Bio:1:0:0	94
S 3. Relación de componentes de las bioespumas híbridas.	94
S 4. Tabla de pérdidas de peso de las bioespumas en relación a la temperatura.	95
S 5. Trabajos realizados en condiciones similares al trabajo actual.	96
S 6. Anomalías en cebolla por efecto de tratamientos con bioespumas.	96

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	23
Ecuación 2	25
Ecuación 3	26
Ecuación 4	35

RESUMEN

Existen procesos de remoción de contaminantes en agua que se basan en la adsorción de contaminantes o la degradación de ellos por medio de luz UV. En este sentido, en este trabajo se utilizó un sistema híbrido en el que se incorporó un adsorbente (zeolita LTA) y un fotocatalizador (ZnO) a una bioespuma (celulosa) resultando en bioespumas híbridas con estructuras estables visto por SEM y resistentes al agua, resistentes térmicamente según la técnica de TGA, y se comprobó su hidrofílicidad mediante ángulo de contacto. El desempeño de las bioespumas híbridas se midió a través de la remoción de 3 tipos de agroquímicos de forma individual, los cuales fueron dos neonicotinoides, imidacloprid (25 mg L^{-1}) y tiacloprid (20 mg L^{-1}), y un fungicida, el cual fue cobre (300 mg L^{-1}) en su presentación de sulfato cúprico. Así mismo, se realizaron remociones simultáneas las cuales se denominaron IMTI (imidacloprid a 20 mg L^{-1} y tiacloprid a 20 mg L^{-1} , seguimiento de imidacloprid) e IMTICu (imidacloprid a 20 mg L^{-1} , tiacloprid a 20 mg L^{-1} y cobre a 300 mg L^{-1} , seguimiento de cobre). Las condiciones de remoción fueron dosis de 1.6 g L^{-1} de bioespuma híbrida con luz UV a 254 nm , a un flujo de 1.56 L h^{-1} . Se obtuvieron resultados de remoción para el imidacloprid donde la bioespuma Bio:1:0:0 (sin zeolita LTA y ZnO) tuvo mejores eficiencias de remoción en comparación a los demás tratamientos con bioespumas híbridas. Mientras que para el tiacloprid y cobre la bioespuma con zeolita LTA y ZnO Bio:1:0.75:1.19 presentó sinergia entre componentes y obtuvo mejores remociones a comparación de las bioespumas híbridas. Las remociones en mezcla presentaron un comportamiento similar, ya que en el tratamiento IMTI la Bio:1:0:0 fue la de mejores resultados y para el tratamiento IMTICu la mejor fue la Bio:1:0.75:1.19. Finalmente, se observó el efecto de bioespumas híbridas en la germinación de semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) demostrando que Bio:1:0:0 no es una fuente tóxica porque no se ve alterada la germinación, así como tampoco se alteró el desarrollo de las plántulas a nivel celular.

I. INTRODUCCIÓN

La introducción del actual trabajo se reparte en 2 secciones donde en la primera sección se abordan temas que rodean la situación actual en el país con respecto a la agricultura, el cultivo en hidroponía y plaguicidas. En la segunda sección se aborda el tema respecto a los avances de materiales avanzados utilizados para la remoción de plaguicidas, así como su forma de acción y algunos trabajos realizados con membranas y bioespumas para removerlos de las aguas. Esto siendo necesario para comprender el panorama de investigación que se pretende abordar con esta tesis. Además, cabe aclarar que para efectos de esta tesis la palabra remoción se utilizará como concepto para describir el proceso de adsorción, absorción y degradación.

1.1 Sección I

Las actividades antrópicas como la agricultura, acelera las tasas de erosión en el suelo teniendo como consecuencia la disminución de la capacidad productiva de los cultivos (González, 2003). Además, el suelo está compuesto de materia orgánica, arcillas, ácidos húmicos, comunidades de microorganismos, etc., lo que hace que la interacción con contaminantes como metales pesados y plaguicidas adquieran características que provocan daño a la flora y fauna del lugar, a veces con altos tiempos de residencia (Bautista, 1999). Por ello se recomienda el empleo de nuevas técnicas agronómicas que eviten la bioacumulación de dichos compuestos, siendo la hidroponía una alternativa a la agricultura tradicional.

La calidad y disposición de agua ya son consideradas dentro de las metas de los objetivos de desarrollo sostenible 2030 en su apartado 6 con acciones como reducir emisión de contaminantes y reclamación de agua con los cuales se pretende contribuir con este trabajo.

I.1.1 Problemáticas asociadas a la contaminación de agua en sistemas hidropónicos.

Dentro de los beneficios que encontramos en el cultivo en sistemas hidroponía bajo invernadero es una notable reducción de incidencia de enfermedades por hongos asociada, o no, a la presencia de plagas entre las que podemos mencionar *Fusarium oxysporum*, *Phytophthora drechsleri*, *Botrytis cinerea*, *Bremia lactucae*, *Sclerotinia spp*, etc. Entre las plagas que se ven disminuidas bajo invernadero, también denominada agricultura protegida, podemos mencionar a la mosca blanca, minador, trips, etc. Cabe aclarar que, si bien se reduce bastante este tipo de problemas, la desaparición de ellos dentro del complejo cerrado puede ser viable solo bajo un estricto control fitosanitario, y que si no se tiene un buen control pueden representar pérdidas mayores comparadas a un cultivo tradicional (Howard M. Resh, 2006).

La Tabla 1 enlista los distintos tratamientos culturales y biológicos, pero son aquellos tratamientos a base de agroquímicos recomendados y usados frecuentemente en hidroponía bajo invernadero los que interesan al propósito de la tesis. A continuación, se presenta información acerca de los plaguicidas utilizados para el control de algunos hongos e insectos, así como un caso de metal pesado, y que llegan a estar presentes en el agua, la cual si no se dispone correctamente puede llegar a contaminar otros cultivos, trabajadores y cuerpos de aguas. Así mismo se abordan algunos métodos empleados para el tratamiento de aguas contaminadas.

Tabla 1. Tratamientos recomendados en agricultura protegida dentro del cultivo en hidroponía. Información recabada de varias fuentes Howard M. Resh, (2006); InfoAgro, (2022); la Huertina de Toni, (2018).

Plaga	Control biológico	Control cultural	Control agroquímico
Mosquita blanca (Trialeurodes vaporariorum)	-Avispa (<i>Encarsia Formosa</i>) (<i>Eretmocerus ermicus</i>) -Hongo (<i>Verticillium lecanii</i>) (<i>Achersonia aleyrodis</i>)	-Esterilización del lugar antes de siembra. -Usar plantas no contaminadas. -Empleos de trampas cromáticas amarillas. -Colocación de doble malla en las bandas y cubiertas de los invernaderos.	-Insecticidas como el Parathion, pyrethrinas y vapo. -Cipermetrin. -Deltametrin. -Fenpropatrin, etc (piretoides). -Buprofecin o teflubenzuron. -Furadan -Tiacloprid
Araña roja (Tetranychus urticae)	-Phytoseiulus persimilis. -Metaseiulus occidentalis -Amblyseius californicus. -Mosca de las agallas (<i>Feltiella acarisuga</i>)	-Esterilización del lugar antes de siembra. -Usar plantas no contaminadas. -Eliminar plantas contaminadas	-Acaricidas como Pentac, Vendex y Mavrik (adultos). -Dióxido de azufre -Tiacloprid
Pulgones	-Mariquitas. -Chrysopa carnea. -Aphidoletes aphidimyza. -Verticillium lecanii	-Esterilización del lugar antes de siembra. -Usar plantas no contaminadas. -Empleos de trampas cromáticas amarillas. -Colocación de doble malla en las bandas y cubiertas de los invernaderos.	- Imidacloprid - Tiametoxam - Gamma-cihalotrina - Beta-ciflutrina - Pimetrozina - Hidrogenooxalato - Acetamiprid - Lambda cihalotrina - Alfa-cipermetrina - Carbuforan
Minador de Lechuga (Liriomyza huidobrensis)	-Chrysonotomyia punctiventris -Halicoptera circulis. -Ganaspidium hunteri	-Esterilización del lugar antes de siembra. -Usar plantas no contaminadas.	-Novaluron, -Abamectina, -Spinetoram -Lambda cihalotrina

		-Empleos de trampas cromáticas amarillas. -Colocación de doble malla en las bandas y cubreras de los invernaderos.	
Trips	-Ácaros depredadores en estado larvario: -Neoseiulus cucumeris. -Amblyseius swirskii. -Amblydromalus limonicus. -Traneius montdorensis De pupas: -Stratiolaelaps scimitus (anteriormente ácaros Hypoaspis). -Macrocheles robustulus Adultos: Orius laevigatu Hongos: Metarhizium anisopliae, Verticillium lecanii, Paecilomyces y Beauveria bassiana	-Esterilización del lugar antes de siembra. -Usar plantas no contaminadas. -Empleos de trampas cromáticas amarillas. -Colocación de doble malla en las bandas y cubreras de los invernaderos.	-Neem
Orugas y rosquillas	-Bacillus thurigiensis -Avispa Trichograma evanescens	-Esterilización del lugar antes de siembra. -Usar plantas no contaminadas. -Empleos de trampas cromáticas amarillas. -Colocación de doble malla en las bandas y cubreras de los invernaderos.	-Lannate. -Diazinon. -Malathion.
Enfermedades	Control biológico	Control cultural	Control agroquímico
Mildiu		-Ventilación adecuada para evitar el exceso de humedad	-Azufre. -Difenoconazol. -Hidróxido de cobre

		-No abonar de manera excesiva	
Botritys		-Ventilación adecuada. -Eliminación de hojas afectadas	-Ferbam
Esclerotinia	Hongos: Coniothyrium minitans	-Esterilización del suelo. -Incrementar la aireación. -Quemar plantas afectadas.	-Difenoconazol

I.1.2 Plaguicidas.

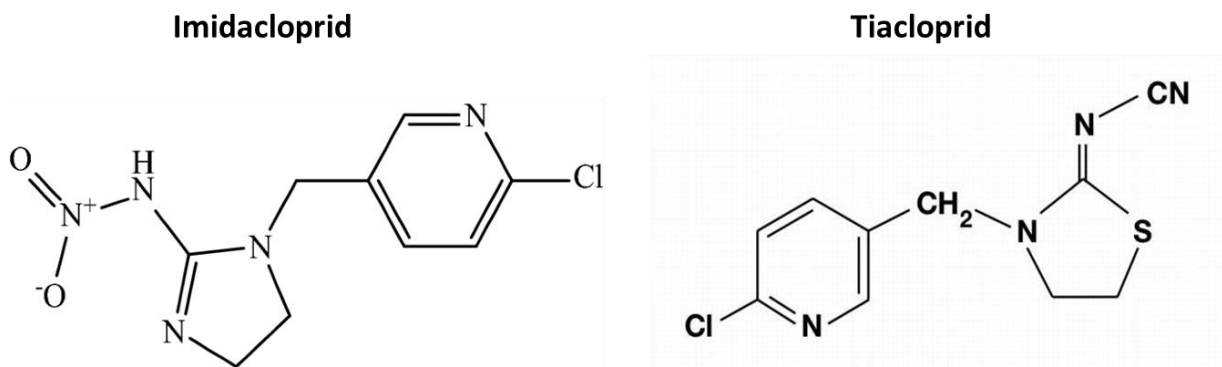
Actualmente en México se tiene prohibida la venta o comercialización de algunos plaguicidas, ya que la Organización Mundial de la Salud (OMS) los ha declarado altamente tóxicos para el ser humano y el medio ambiente. Dichos compuestos, además, se encuentran dentro de la lista del convenio de Róterdam, Estocolmo y protocolo de Montreal, en los cuales se trata el tipo de comercio nacional e internacional de productos contaminantes químicos y orgánicos, así como estrategias para reducir la producción de estos compuestos (Infobae, 2020).

El Imidacloprid (Figura 1), es un insecticida tipo neonicotinoide y es uno de los más tóxicos, usado actualmente, el cual actúa de manera sistémica. Cabe mencionar que este compuesto se encuentra regulado por la Unión Europea, ya que en México no está prohibida o limitada su venta, donde el límite permisible en aguas de consumo es de 0.1 ug/L (UNA, 2022a). Este insecticida se puede utilizar de manera diluida en el agua de riego y en hidroponía puede ser usado dentro del agua recirculante.

Otro contaminante es el tiacloprid que, igualmente es un neonicotinoide que actúa de manera sistémica, siendo este un insecticida, clasificado por la OMS como moderadamente peligroso y tóxico por la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés). En México, este compuesto no se encuentra regulado, así como

tampoco se encuentra prohibida su venta o limitada; contrario a otros países como en la Unión Europea que su límite permisible en agua es 0.1 ug/L (Agrospec S.A., 2021; UNA, 2022b).

Figura 1. Estructura molecular del imidacloprid y el tiacloprid.



I.1.3 Metales pesados usados

La contaminación por metales pesados se da principalmente por la actividad antrópica, donde podemos encontrar como principales fuentes de ello la minería, la metalurgia y la agricultura. La acumulación de metales en el suelo puede ser permanente y representa un peligro para la salud pública por interferir con la función enzimática. Estos elementos pueden llegar a ser absorbidos por las plantas, afectando la calidad y seguridad de los alimentos (Khamkure y cols., 2021).

Algunos compuestos como el cobre son utilizados como fungicidas por ejemplo el caldo bordelés, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre pentahidratado y como nutriente (Lenntech, 2022), donde la mayor parte se solubiliza en agua y potencialmente llegar a ser ingerido por los seres humanos siendo los agricultores la población con alto riesgo. El cobre también se suele usar como control de crecimiento de algas en tuberías PVC pero a su vez se han documentado casos en que esto provoca manchas en las tuberías (Funes, 2019). Las concentraciones de cobre deben mantenerse en el límite máximo de 4 a 6 mg L⁻¹ según la NOM-001-SEMARNAT-2021 (DOF, 2022) actualmente vigente (Tabla 2).

Tabla 2. Límites máximos permisibles para metales pesados en aguas con distintos usos, encontrados en la NOM-001-SEMARNAT-2021.

Parámetros (mg L ⁻¹)	Ríos, arroyos, canales, drenes			Embalses, lagos y lagunas			Zonas marinas mexicanas			suelo								
	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	Riego de áreas verdes			Infiltración y otros riegos			Cárstico		
	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.
Arsénico	0.2	0.3	0.4	0.1	0.15	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4	0.1	0.15	0.2	0.1	0.15	0.2
Cadmio	0.2	0.3	0.4	0.1	0.15	0.2	0.2	0.3	0.4	0.05	0.075	0.1	0.1	0.15	0.2	0.05	0.075	0.1
Cianuro	1	2	3	1	1.5	2	2	2.5	3	2	2.5	3	1	1.5	2	1	1.5	2
Cobre	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6
Cromo	1	1.25	1.5	0.5	0.75	1	1	1.25	1.5	0.5	0.75	1	0.5	0.75	1	0.5	0.75	1
Mercurio	0.01	0.015	0.02	0.005	0.005	0.01	0.01	0.015	0.02	0.005	0.008	0.01	0.005	0.008	0.01	0.005	0.008	0.01
Níquel	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
Plomo	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4	0.5	0.75	1	0.5	0.75	1	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4
Zinc	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20
Parámetros medidos de manera total	P.M.: Promedio mensual P.D.: Promedio diario V.I.: Valor instantáneo																	

I.1.4 Modelo vegetal en hidroponía

Se utilizó como modelo vegetal y bioindicador de fitotoxicidad a la lechuga, ya que es uno de los cultivos con mayor sensibilidad a compuestos tóxicos y tiende a acumular metales pesados en sus tejidos, además que su periodo de germinación y crecimiento es corto lo que da oportunidad de realizar varios ensayos (Celis y cols., 2006). Así mismo, se ha demostrado que el uso de neonicotinoides afecta la calidad y rendimiento de este cultivo al disminuir el contenido de hierro (hasta un 28.1%), aumentar el nivel de aminoácidos y reducir la cantidad de carbohidratos en la planta (Y. Zhang y cols., 2022).

Por otro lado, también podemos destacar su importancia económica en el país. En el año 2018, la producción de lechuga tuvo un incremento de más de 25 millones de toneladas en todo el mundo, en la cual México ocupa el 4to lugar en la producción de lechuga con un aporte de más de 486 mil toneladas, debido a los diferentes sistemas agrícolas usados entre ellos el hidropónico (CEDRSSA, 2020). En comparación con el panorama obtenido por el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquería (SIAP, 2020) donde para el año 2019, posicionó a México en 9no lugar como productor mundial con un aproximado de 515,000 toneladas, donde a pesar de haber tenido un incremento en la producción bruta de esta hortaliza, se bajó de nivel en producción mundial, pudiéndose deber a varios factores tanto climatológicos, problemas de desarrollo tecnológico, disponibilidad de agua, demanda y oferta mercantil, entre otros.

I.2 Sección II

I.2.1 Soluciones basadas en desarrollo de materiales avanzados

La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO) y la OMS son los principales organismos en materia de normas para la alimentación, por lo que se ha creado un documento llamado el CODEX ALIMENTARIUS, “el cual es un conjunto de normas, directrices y códigos de práctica” aprobados por la Comisión del Codex Alimentario (CAC, por sus siglas en inglés) y tiene como finalidad el “proteger la salud de los consumidores y promover prácticas leales en el comercio alimentario” (FAO,

2022a). La mayoría de los países han establecido límites máximos de presencia de residuos de plaguicidas y metales en los alimentos y agua, esto para proteger al consumidor, pudiéndose presentar conflictos entre países por diferencias en esta ley siendo el Comité del Codex sobre Residuos de Plaguicidas (CCRP) el encargado de establecer los residuos máximos permisibles que circulan por el comercio internacional (FAO, 2022b). Para ello se implementan estrategias de saneamiento para que los compuestos como metales y plaguicidas no contaminen los alimentos, aguas de riego, etc. En este trabajo se resaltaré el progreso de los procesos de adsorción con zeolitas comerciales y naturales, y procesos de fotocatalisis en la remoción de los contaminantes tiacloprid, imidacloprid y cobre. Posteriormente se mostrarán algunos ejemplos de procesos híbridos adsorción-fotocatalisis que son relevantes para fines de comparación con nuestro estudio.

I.2.1.1 Procesos de adsorción

El proceso de adsorción es “un fenómeno fisicoquímico de gran importancia debido a sus aplicaciones en la industria” (Palomino, 2017). Es un proceso químico donde el adsorbato (contaminante) y el adsorbente (material avanzado) interactúan reversiblemente por enlaces tipo van der Waals (Tubert & Talanquer, 2018). Entre los materiales adsorbentes que están resurgiendo un interés entre científicos, se encuentran las zeolitas (Milojević-Rakić y cols., 2022). El uso que pueden llegar a tener las zeolitas es como “retención de metales pesados existentes en aguas residuales, industriales, curtiduría, galvanoplastia, catalizadores”, también pueden emplearse en la acuicultura, agricultura, purificación de gas y catálisis (Andrunik & Bajda, 2021; Costafreda y cols., 2018).

Se describe a las zeolitas como aluminosilicatos cristalinos hidratados que presentan una estructura tridimensional formada mayoritariamente por tetraedros de silicio (TO₄, donde T= Al o Si), presentando poros de diámetro uniforme y canales internos de tamaño y formas variables (Edwards y cols., 1999). Las zeolitas tienen cationes que equilibran la carga aniónica y otros cationes en posiciones que son intercambiables, éstos últimos

suelen ser aprovechados en los procesos de adsorción. Una zeolita sintética tiene una capacidad de intercambio iónico dos veces mayor al de una zeolita natural (Choi y cols, 2016a). Cuando una zeolita es verificada por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolita (IZA) y cuenta con un tipo de marco único, se le asigna un código de 3 letras (IZA-SC, 2017). Tal es el caso de las zeolitas FAU (faujasita) y LTA (lynde A) donde ambas pertenecen al grupo C6-C6 (Tabla 3).

Tabla 3. Tablas tomadas del libro zeolitas naturales de Iberoamérica. Información recabada de Costafreda, y cols. (2018).

GRUPO C ₄ (GRUPO DE LA FILIPSITA)			GRUPO C _{8-T₁} (GRUPO DE LA MORDENITA)			GRUPO C _{6-C₆} (GRUPO DE LA FAUJASITA)		
ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaíta	9		Linde	24	
Filipsita	16		Dischiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24	4-7	ZK5	96	
Gismondita	16		Ferrierita	36		Faujasita	192	
Na-P	16	1-3	Mordenita	48		Paulingita	672	1-3
Amicita	16		ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
GRUPO C _{4-C₄} (GRUPO DE LA ANALCIMA)			GRUPO C ₆ (GRUPO DE LA CHABAZITA)			GRUPO C _{4-C₄} (GRUPO DE LA HEULANDITA)		
Analcima	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48		Cancrinita	12		Heulandita	36	
Wairakita	48	1-3	Ofrerita	18		Estilbita	72	
A	48		Losod	24		Estellerita	72	
			Gmelinita	24	2,5-4,0	Barretita	72	2,2-5,0
			Liotita	36				
			Chabazita	36				
			Mazzita	36				
			Erionita	36				
			Aghanita	48				
			Levynita	54				
GRUPO C _{4-T₁} (GRUPO DE LA NATROLITA)			GRUPO C ₈ (GRUPO DE LA LAUMONTITA)					
Edingtonita	10					Laumontita	24	1-2
Gonnardita	20							
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Scolecita	40							
Mesolita	120							

TO₄: Número de tetraedros por celda unitaria; Si/Al: Relación silicio-aluminio en el grupo estructural.

En adsorción de plaguicidas, las zeolitas sintéticas FAU se han utilizado para la remoción de neonicotinoides y organofosforados en medio acuoso y mostraron una gran capacidad de regeneración (Andrunik & Bajda, 2021; Milojević-Rakić y cols., 2022). Otro trabajo realizado por Hao y cols., (2014) donde se usaron zeolitas tipo ZIF-67 modificadas con cobalto para la remoción de varios neonicotinoides entre los que se encuentran el tiacloprid e imidacloprid disueltos en acetona, obtuvieron valores de remoción del 70% y

80%, respectivamente. Así mismo, se tienen registros de trabajos con Estructuras Orgánicas Modificadas con metales (M-MOF, por sus siglas en inglés) que tienen buena adsorción de contaminantes. Por ejemplo, en el caso de Cr-MOF denominado MIL-101 se registraron remociones de hasta el 92.5% de diazinon de una solución acuosa (Mondol & Jhung, 2021).

En metales pesados, la adsorción está influenciada por “factores como el pH, temperatura, presencia de otros compuestos, concentraciones de adsorbente y adsorbato, etc” (Carbonel, 2018). Un ejemplo de lo antes mencionado es un trabajo realizado por parte de Choi y cols., (2016) con cobre, como agente contaminante, donde se removió 97% con zeolita modificada Mg-LTA a pH 5.

Alternativamente, zeolitas LTA modificada con cobre, Cu-zeolita LTA, permitió la adsorción de más de 50% de glifosato comparada con la zeolita no modificada, especialmente a pH mayores a 5 (Zavareh y cols., 2018). Siendo entonces posible la remoción simultánea de metales y plaguicidas con este tipo de zeolitas.

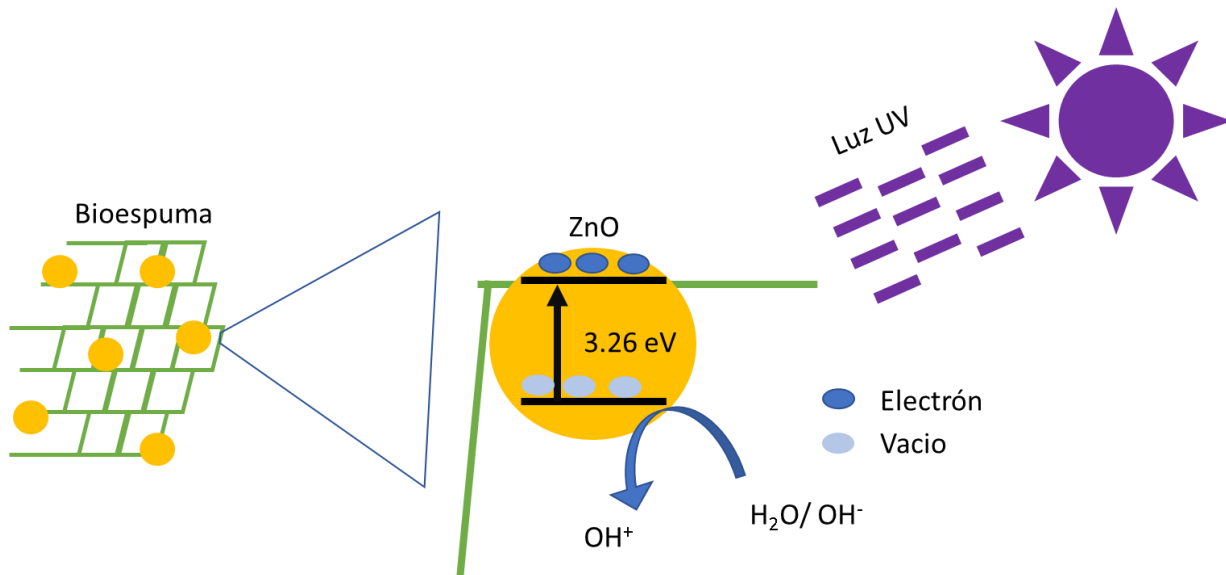
I.2.1.2 Procesos de degradación y/o transformación activados con UV

Al proceso acelerado por efecto de la irradiación que permite la transformación, degradación o mineralización de contaminantes, se le conoce como fotocátalisis. La fotocátalisis homogénea es la más aplicada a nivel industrial para descomponer los contaminantes vertidos en las aguas. Durante el proceso se generan radicales hidroxilos de gran poder oxidante. En este tipo de reacciones pueden mineralizar contaminantes orgánicos y oxidar compuestos inorgánicos (Garcés Giraldo y cols., 2004).

No obstante, el fotocatalizador de este proceso no puede ser recuperado para un subsecuente ciclo de degradación. Por lo que se ha optado por el uso de semiconductores, como TiO_2 o ZnO , que pueden ser recuperados y regenerados, además son activados con luz solar o UV, para dar paso a un proceso que se denomina fotocátalisis heterogénea en donde los electrones son excitados por ondas de luz UV

dejando un “hueco” lo que genera radicales hidroxilos los cuales son capaces de interactuar con el contaminante (Figura 2).

Figura 2. Proceso de fotocatalisis con óxido de zinc (ZnO) imagen inspirada de Rakibuddin & Ananthakrishnan, (2016).



En trabajos realizados con imidacloprid para tratar aguas residuales de uso doméstico se ha visto que reacciona de manera eficiente con TiO₂ (Náfrádi y cols., 2021), este elemento combinado con iones de Cu tiene resultados más eficientes cuando se encuentra en concentraciones de 0.8 M (Čižmar y cols., 2021), además de demostrar mejores resultados por el método de UV/Vacuum UV (Rózsa y cols., 2019).

El tiacloprid se ha visto reducido con ZnO y TiO₂ de un 75% a un 85% respectivamente en procesos fotocatalíticos en muestras de agua (Berberidou y cols., 2019). También se ha trabajado bajo métodos de ozonación y oxidación donde se han obtenido resultados mejores de degradación fotocatalítica con ozonación(Šuligoj y cols., 2021).

Con metales pesados como el cobre divalente, se han realizado procesos de fotocatalisis en aguas residuales con TiO₂ con resultados de recuperación de hasta el 81% (Gong y cols., 2022).

I.2.1.3 Híbridos adsorción- fotocatalisis

Los procesos híbridos presentan sinergia entre adsorbente y fotocatalizador, lo que mejora el desempeño, ya que el adsorbente actúa como concentrador, ampliando el rango de aplicación de la fotocatalisis en concentraciones bajas de contaminantes (Portela y cols., 2014). Por ejemplo, Tang y cols., (2012) y G. Zhang y cols., (2018) reportaron un incremento en el porcentaje de degradación de imidacloprid utilizando TiO_2 /zeolitas ZSM-5 comerciales. En tanto que zeolitas LTA sintetizadas previamente en nuestro laboratorio por una metodología a baja temperatura fácilmente escalable demostró incrementar en la remoción de imidacloprid y flonicamid usando híbridos TiO_2 /zeolita LTA y ZnO /zeolita LTA (Zarazúa-Martínez, 2020). En la Tabla 4 se muestran algunos trabajos realizados con procesos híbridos.

Tabla 4. Trabajos realizados con procesos híbridos.

Contaminante	Materiales con fotocatalisis	Remoción	Autor
Cianuro, cobre y zinc.	Zeolita CTS modificada con plata	98%, 99.41% y 98.44%	Pan y cols. (2022)
Formaldehido y rodamina B.	Zeolita natural con TiO_2	>60% y 90%	G. Zhang y cols., (2018)
Formaldehido	Zeolita ZSM-5 con TiO_2	>80% de conversión	Jansson y cols. (2015)
Imidacloprid	Zeolitas ZSM-5 con TiO_2	96.4%	Tang y cols. (2012)
Imidacloprid y flonicamid	TiO_2 /Zeolita LTA y ZnO /zeolita LTA	8.53% y 82.1%	Zarazúa-Martínez, (2020)
Cobre con tetraciclina	TiO_2 con TP207	81 %	Gong y cols. (2022)

En este trabajo nos enfocaremos en aquellos materiales híbridos que incluyen un tercer componente: celulosa. La celulosa es un polímero renovable, siendo el más abundante sobre la Tierra, entre las más conocidas están las fibras de celulosa y nanocelulosa (Lugo-del Angel, 2016). La celulosa cumple el rol de soporte, dispersante y adsorbente para remediación de aguas (Toledo-Jaldin y cols., 2020). Otros ejemplos de materiales híbridos incluyen óxidos de hierro en nanocelulosa (Rana y cols, 2021)

Bioespumas híbridas

Las espumas, son materiales hechos comúnmente de derivaciones del petróleo, lo que los hace agentes contaminantes al terminar su ciclo de vida útil, es por ello, que en los últimos años se ha creado una alternativa para la remoción de contaminantes que fuera amigable con el medio ambiente, por lo que se comenzó la realización de investigaciones con espumas hechas a base de celulosa, las cuales se denominan bioespumas.

Unas características importantes en las bioespumas es que son macro- y mesoporosas con capacidad de remoción de contaminantes, por lo que se han probado también como soporte 3D de diferentes materiales como fotocatalizadores y/o zeolitas, denominándose ahora bioespumas híbridas (Basuki y cols., 2019; Lu y cols., 2021; L. Valencia & Abdelhamid, 2019). Las bioespumas híbridas poseen grandes áreas superficiales y densidad de poros (>90%), lo que permite cargar una gran cantidad de zeolitas (hasta un 90% en peso), lo que conlleva al óptimo aprovechamiento de las capacidades de adsorción de los materiales microporosos (L. Valencia y cols., 2019).

Son pocos los estudios de incorporación de zeolitas en bioespumas, algunos de estos se presentan en la Tabla 5 donde podemos observar que Mo y cols. (2021) y Karzarjeddi y cols. (2020), incorporaron materiales zeolíticos tipo MOF con resultados favorables para la adsorción reversible de cobre y remoción de diclofenaco, respectivamente. En tanto que González-Ugarte y cols. (2020) y W. Zhang y cols. (2020) añadieron kaolin y nanopartículas de plata en bioespumas, respectivamente, para la remoción de colorantes.

Tabla 5. Trabajos realizados con híbridos en la remoción de contaminantes.

Contaminante	Material sintetizado	Remoción	Autor
Cobre, Cadmio, Plomo y Zinc	Aerogel de fibras de nanocelulosa y zeolitas	85% después de 5 ciclos	Mo y cols., (2021)
Diclofenaco Colorante	Aerobeads (láminas) de MOF Zif 67, HKUST-1 y nanocelulosa	121.20 mg g ⁻¹ para diclofenaco y 49.21 mg g ⁻¹ para colorante	Karzarjeddi y cols., (2020)
Colorante*	Bioespumas a base de nanocelulosa y kaolin	76 %	González-Ugarte y cols., (2020)
Colorantes**	Membranas a base de nanofibras de celulosa y nanopartículas de plata	98%	W. Zhang y cols., (2020)
Cobre	Aerogel de fibras de nanocelulosa modificadas con polietilamina	89.6%	Mo y cols. (2019)
Cobre	Nanocristales de celulosa electroestáticamente estabilizados	185 mg g ⁻¹	Sheikhi y cols., (2015)
Cobre	Aerogel con serum bovino	82.2 mg g ⁻¹	Wei y cols., (2022)
Carbamazapina	Bioespumas con ZnO	75%	Tasso Guaraldo y cols., (2021)

*Colorante: Azul de metileno; **Colorantes: azul de metileno y rojo Congo.

Sin embargo, en lo que a nosotros respecta este trabajo sería el primero en integrar fotocatalizadores y zeolitas en bioespumas con estructuras 3D, enfocado en la remoción de tiaclopid, imidaclopid y cobre usados en agricultura protegida.

Donde así mismo, con este proyecto se planea contribuir a 2 de los objetivos de desarrollo sostenible 2030 publicados en la página oficial de las Naciones Unidas (Naciones Unidas, 2022), los cuales son:

- “Objetivo 6: Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos.
 - 6.3: De aquí a 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando

considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial.

- 6.a: De aquí a 2030, ampliar la cooperación internacional y el apoyo prestado a los países en desarrollo para la creación de capacidad en actividades y programas relativos al agua y el saneamiento, como los de captación de agua, desalinización, uso eficiente de los recursos hídricos, tratamiento de aguas residuales, reciclado y tecnologías de reutilización”.
- “Objetivo 12: Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles.
 - 12.4: De aquí a 2020, lograr la gestión ecológicamente racional de los productos químicos y de todos los desechos a lo largo de su ciclo de vida, de conformidad con los marcos internacionales convenidos, y reducir significativamente su liberación a la atmósfera, el agua y el suelo a fin de minimizar sus efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente”.

II. JUSTIFICACIÓN

En el actual estudio se trabaja con una bioespuma compuesta de celulosa y zeolitas modificadas, la cual se implementa para remover tres distintos contaminantes de agua que incluyen dos plaguicidas como el tiacloprid e imidacloprid, los cuales son usados en su mayoría sin ningún tipo de capacitación y afectan la salud de los agricultores que los preparan y el medio ambiente. Lo anterior, debido a que son diluidos en agua, teniendo la posibilidad de ser absorbidos por el cultivo; y un metal pesado normalmente encontrado en reservas de agua o corrientes de agua como el cobre, los cuales causan problemas graves de salud y sin prevención pueden llegar a consumo humano o cultivos tradicionales. El agua descontaminada fue utilizada para regar las semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) durante su etapa inicial de desarrollo (15 días), ya que este cultivo se caracteriza por su sensibilidad a compuestos tóxicos y a su facilidad por acumular metales pesados, además de tener un rápido crecimiento lo que permite la pronta realización del trabajo en la etapa vegetativa (Celis y cols., 2006).

Los resultados de este proyecto aportan al Objetivo 6 y 12 ODS con el uso de materiales avanzados del tipo bioespumas híbridas en aplicaciones en agricultura con un enfoque en la remoción de plaguicidas de aguas residuales. Específicamente las bioespumas híbridas a base de celulosa sintetizadas en este proyecto presentan propiedades biodegradables que les permite garantizar la compatibilidad con el medio ambiente propuesto en el ODS 12 y mejorando la calidad del agua reduciendo la cantidad de contaminantes, aumentando el reciclado y la reutilización sin riesgos del agua utilizada en agricultura cubriendo con lo propuesto en el ODS 6.

III. HIPÓTESIS

- Los fotocatalizadores microporosos (ZnO/zeolita LTA) soportados en bioespumas de fibras de celulosa, *bioespumas híbridas*, permitirán la remoción simultánea de tiacloprid (>10%), imidacloprid (>40%) y cobre (>30%) en columnas empacadas debido al alto contenido y dispersión homogénea del fotocatalizador microporoso.
- El efluente de las columnas empacadas permitirá el desarrollo de lechuga durante un periodo de 2 semanas debido a que no existirá estrés oxidativo.

IV. OBJETIVOS

IV.1 Objetivo general.

Evaluar la capacidad de columnas empacadas con bioespumas híbridas en la remoción de plaguicidas sistémicos (tiacloprid e imidacloprid) y metales pesados (cobre). Así mismo, observar el efecto del efluente en la etapa inicial de desarrollo de la lechuga.

IV.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar bioespumas híbridas obtenidas a partir de fibras de celulosa y fotocatalizadores microporosos basados en ZnO y zeolita LTA.
2. Optimizar la remoción simultánea de tiacloprid, imidacloprid y cobre en columnas empacadas con bioespumas híbridas.
3. Monitorear el efecto del agua descontaminada durante 2 semanas de germinación de la lechuga (*Lactuca sativa* L.).

V. MATERIALES Y MÉTODOS

V.1 Reactivos y materiales.

Para la síntesis de bioespumas híbridas, se utilizaron fibras de celulosa con 14% p/p de contenido sólido, obtenidas del abeto de Noruega mediante un proceso desarrollado por la compañía Borregaard, las cuales fueron cargadas con óxido de zinc (ZnO) conseguido de Sigma Aldrich CAS 1314-13-2 (99% de pureza); gelatina de piel porcina de Sigma-Aldrich CAS 9000-70-8 tipo A; y zeolitas tipo LTA sintetizadas en este estudio. Como contaminantes se utilizó imidacloprid (30.2% de pureza) obtenido de Bayer con su marca Confidor; tiacloprid (40.4% de pureza) obtenido de Bayer con su marca caLypso; y cobre proveniente de sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con un 98% de pureza de la empresa Cuprosa S.A de C.V.

Para la síntesis de zeolitas se utilizaron silica coloidal (LUDOX) de la marca Sigma-Aldrich con 40 wt% suspendido en H_2O ; hidróxido de sodio (NaOH) en pellets (>98% de pureza) de la marca Sigma-Aldrich; aluminato de sodio (NaAlO_2) de Sigma-Aldrich. Durante todo el proceso y en ambas síntesis se utilizó agua desionizada (H_2O DI).

El reactivo utilizado para la tinción de raíces fue con 3,3'-Diaminobencidina de Sigma Aldrich CAS 91-95-2 $\geq 99\%$ (HPLC). Para la tinción de células se utilizó solución Carnoy marca Biopack de MARBE S.A.; ácido clorhídrico (HCl) 1 N; etanol al 70%; reactivo Schiff de Sigma Aldrich ref. 1.09033; metabisulfito de sodio al 10%, y ácido acético. Cabe mencionar que todo esto se trabajó con agua destilada.

V.2 Bioespumas híbridas.

V.2.1 Preparación de bioespumas híbridas.

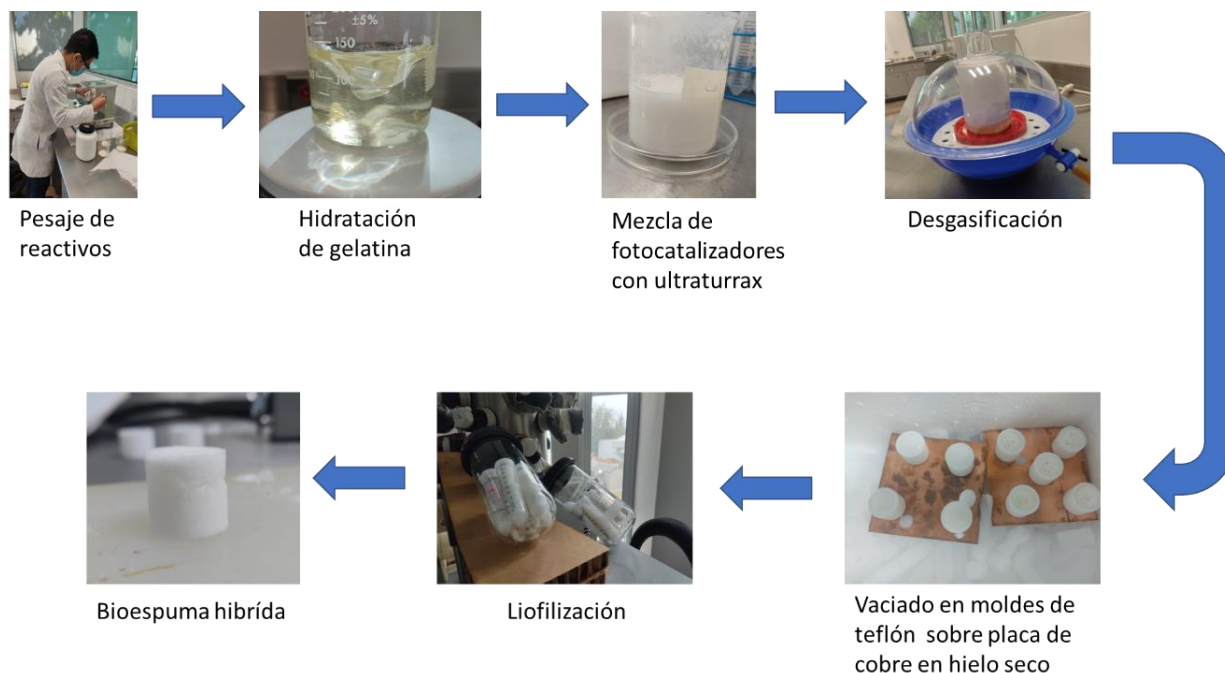
Primero, se realizó la síntesis de las zeolitas LTA de tamaño submicrométrico siguiendo el método modificado reportado por Hedin y cols. (2019), donde se realiza una solución base de hidróxido de sodio (27 g) en 166 mL de agua desionizada en constante agitación. Después, se divide esta solución en 2, la cual a la primera se le agrega

aluminato de sodio (4.6 g) y a la segunda silica coloidal (7.8 g) manteniéndose ambas en agitación por 30 min, para luego agregar la segunda solución sobre la primera manteniendo la agitación por otros 15 min para después volver a dividir en 2 la mezcla y dejar la mitad en un horno a 60°C y la otra mitad a 40°C por 18 h. Al termino de este periodo se les realizan lavados constantes con agua desionizada, aprovechando la sedimentación de las zeolitas y retirando el sobrenadante, hasta lograr llegar a un pH de entre 6 y 7 donde las zeolitas se mantienen dispersas en el líquido.

En cuanto a la síntesis de las bioespumas híbridas se siguió un método modificado al reportado por L. Valencia y cols., (2019); L. Valencia & Abdelhamid, (2019) esquematizado en la Figura 3. Donde para la preparación de bioespumas se usaron soluciones diluidas de fibras de celulosa húmeda (3.5 g) y gelatina (4 g) en agua desionizada (100 mL). Previo a la incorporación de la celulosa, la gelatina se hidrata y calienta a 90°C hasta obtener una solución homogénea clarificada. Una vez logrado el paso anterior, las soluciones fueron cargadas con zeolitas LTA en solución al 75% (2.08 ml) y ZnO a dos dosis, una a 0.5 g L⁻¹ (0.595 g) y la otra a 0.0375 g L⁻¹ (0.062 g) las cuales se mezclaron con ayuda de un ultraturrax. Después las mezclas fueron degasificadas por 20 min para luego ser vaciadas en moldes de teflón *homemade* diseñados como parte del proyecto donde los monolitos fueron sometidos a enfriamiento unidireccional a -80 °C con hielo seco sobre placas de cobre y finalmente liofilizados por 48 h dando como resultado las bioespumas híbridas.

Las bioespumas híbridas se nombraron dependiendo su concentración de zeolita LTA y ZnO en base al peso de celulosa. Un ejemplo es la bioespuma híbrida que, por cada 1 g de celulosa, contenía 0.75 g de zeolita LTA y 1.19 g de ZnO, siendo llamada Bio:1:0.75:1.19. Las bioespumas híbridas sintetizadas fueron Bio:1:0.75:0.124, Bio:1:0:0.124, Bio:1:0.75:1.19, Bio:1:0:1.19, Bio:1:0.75:0 y Bio:1:0:0.

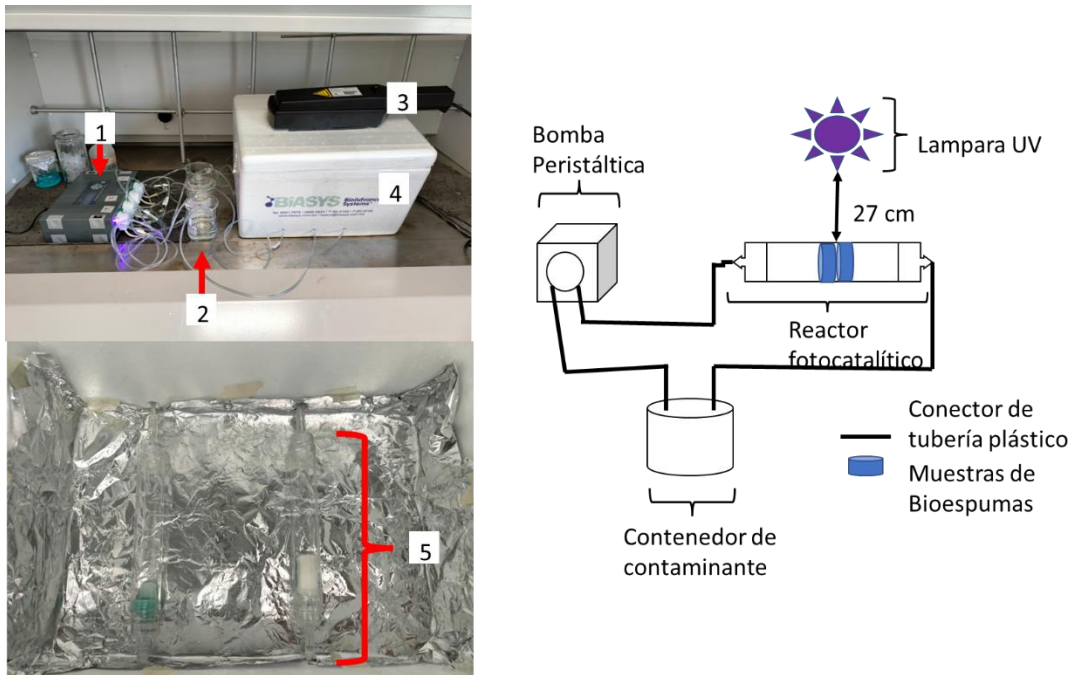
Figura 3. Metodología para la síntesis de bioespumas híbridas.



V.2.2 Columnas empacadas con bioespumas híbridas.

Las bioespumas híbridas con dimensiones de 2 cm x 2 cm fueron puestas en pares equivalentes a una dosis de fotocatalizador de 0.5 g L^{-1} . Las bioespumas híbridas se colocaron dentro de columnas de cuarzo con razón l/d 3.5, las cuales fueron montadas en configuración horizontal con una pendiente del 15% dentro de una caja de unicel forrada con aluminio por dentro. El sistema de remoción estaba equipado con colector parabólico y fuente de irradiación UV similar al reportado por Pinho y cols. (2015). La lámpara UV de 254 nm estaba a una distancia de 27 cm de las columnas de cuarzo alcanzando una temperatura ambiental de 24°C (Figura 4). El agua con contaminantes (150 mL) fue recirculada usando una bomba peristáltica JEBAO DP4 como se muestra en la figura 5 por un tiempo de 4 h donde se tomaron muestras a los 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 y 240 min. Las pruebas se realizaron con un flujo de agua promedio por bomba de 1.56 L h^{-1} donde solo se realizó una prueba de remoción por contaminante para cada tipo de bioespuma dando un total de 25 pruebas.

Figura 4. Reactor de remoción con lámpara UV (reactor fotocatalítico).



Descripción: Del lado izquierdo se puede observar la bomba peristáltica (1), en el centro se observa la fuente de los contaminantes (2), los cuales se hicieron recircular por un sistema cerrado con una lámpara UV marca Analytik jena US (3). Del lado derecho se observa el interior de la hielera con colector parabólico (4). Dentro de la caja se encuentran las columnas de cuarzo de manera horizontal con una pendiente del 15%, esto para facilitar el flujo de la solución contaminante (5).

V.3 Técnicas analíticas.

A continuación, se enlistan los procedimientos y detalles de las técnicas analíticas para los objetivos 2 y 3.

V.3.1 Caracterización de bioespumas híbridas.

V.3.1.1 Difracción de rayos X (XRD).

Para las zeolitas sintetizadas en laboratorio y el ZnO, se les realizó la prueba de cristalinidad por XRD, donde se analizaron los ángulos de 10° a 60° , con un equipo

difractómetro ultima IV (Rigaku) con un programa XG-Operation RINT2200, con condiciones de voltaje de 40 kV y amperaje de 44 mA, con una corriente de 1.73 a 1.76 kw; mientras que para la caracterización de bioespumas, se utilizó un equipo Siemens Bruker D8 con las mismas condiciones de voltaje, amperaje, ángulos y corriente mencionados anteriormente.

Para determinar el tamaño del cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer, siendo la siguiente:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

L - Tamaño de cristalito (nm)

K- Constante de Scherrer.

λ - Longitud de onda de rayos X (Å)

B - FWHM (Full Width at Half Maximum) Ancho medio de pico

θ - Posición angular de picos XRD

Para esta ecuación se debe tomar en cuenta que el ensanchamiento del pico se puede ver alterado por el tamaño de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos X (Flores-Ramirez y cols., 2021; Ramón Garcia, 2007). Para la determinación del tamaño de cristalito del ZnO se tiene un valor de constante $k=0.89$, el recomendado para esferas. En cuanto a la determinación del tamaño de cristalito para las zeolitas se tiene un valor de $K= 0.94$ correspondiente a cubos (Flores-Ramirez y cols., 2021).

V.3.1.2 EDS-SEM

Las micrografías obtenidas fueron tomadas del corte interno transversal de las bioespumas híbridas en escalas de 50 μm , 100 μm y 200 μm . Al ser las bioespumas

híbridas de un material no conductor las muestras fueron llevadas a una preparación con oro y paladio donde se recubrieron con dichos metales por 60 segundos para luego ser vistas en un equipo SEM QUANTA 200 3D con un voltaje de 15 KV en vacío.

A estas micrografías obtenidas se les analizó el tamaño de poros de las muestras y el acomodo de la estructura que compone a las bioespumas híbridas. Así mismo, se realizó un análisis elemental EDS (con un equipo integrado OCTANE PLUS) para comprender su composición química. Por ejemplo, se determinó la relación entre elementos Si/Al para el caso de la zeolita.

V.3.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica y contenido de humedad se midió en TGA por diferencia de peso usando un rango de 20°C a 600 °C, con ayuda de un equipo TGA Q500 con un programa v20.13 e inyección de N₂ y en el rango de temperaturas de 600°C a 800°C se utilizó O₂, en donde el aumento gradual de la temperatura fue de 10°/min. Se determinó la primera pérdida de peso registrada al tener una pérdida de masa del 5% denominada T_{onset} y la temperatura donde inicia la degradación máxima de la bioespuma se denomina T_{max}.

V.3.1.4 Ángulo de contacto.

La hidrofiliidad se midió por ángulo de contacto, ajustando las condiciones metodológicas estándar de la ASTM D2578-67. Se utilizó agua destilada como control y solución contaminante para determinar la diferencia en hidrofiliidad, colocando una gota de 5 µL con ayuda de una micropipeta, en la superficie de las bioespumas híbridas y sus precursores (ZnO y LTA). La solución contaminante consistió en imidacloprid (25 mg L⁻¹), tiacloprid (20 mg L⁻¹) y cobre (300mg L⁻¹), de manera individual y en mezcla, denominados Imidacloprid, Tiacloprid, Cobre, IMTI, IMTICu y Agua DI.

Las muestras fueron iluminadas y proyectadas sobre el objetivo de un microscopio marca RAMÉ-HART NRL C.A. GONIOMETER, donde la cámara del microscopio mostró, de

manera amplificada, la imagen en un monitor para poder realizar la medición. Se realizaron 3 repeticiones por muestra para obtener un promedio del ángulo de contacto observado, donde las muestras tenían un espesor menor a 5 mm las cuales fueron cortadas con ayuda de un bisturí.

Debido a que las bioespumas híbridas están hechas de celulosa y los precursores son bien conocidos por su alta afinidad a la humedad, durante el proceso de medición de ángulos se tuvo la necesidad de grabar videos para después tomar las mediciones, ya que la gota que se ponía en cada muestra tendía a desaparecer al cabo de un tiempo sin llegar a un punto en el que se estabilizará, se decidió registrar el ángulo expresado por las muestras a los 10 s de ponerse a prueba.

V.3.1.5 Porcentaje de hinchamiento.

Se realizaron experimentos de hinchamiento en agua ajustando las condiciones de los métodos estándar de la ASTM D570, la cual indica que se debe dejar secar la muestra en horno a 50°C por 24 horas y luego conservar en un desecador. Lo siguiente es pesar la muestra y luego dejarla en agua destilada por 20 horas y volver a pesar la muestra. El método realizado por Becerra-Bracamontes y cols. (2009) usa la fórmula:

$$\%H = \left(\frac{W_t - W_0}{W_0} \right) \times 100 \quad \text{(Ecuación 2)}$$

%H: porcentaje de hinchamiento de la bioespuma híbrida.

W₀: peso inicial de la bioespuma.

W_t: peso final de la bioespuma.

Se hicieron 3 repeticiones de cada muestra, siendo los promedios los valores mostrados en los resultados. Dentro de esta prueba se tomaron medidas en seco del largo (L) y diámetro (D) de las bioespumas híbridas y se tomaron las medidas en húmedo para conocer el comportamiento de estas con el agua, el resultado obtenido se presenta en porcentaje en base a la siguiente fórmula:

$$\%X = 100 - \left(\frac{X_t}{X_o} \times 100\right) \quad \text{(Ecuación 3)}$$

$\%X$ = porcentaje de cambios en las dimensiones (D o L).

X_t = dimensiones de la bioespuma en húmeda.

X_o = dimensiones de la bioespuma en seco.

Así mismo se realizaron pruebas de desintegración (Anexo S 1).

V.3.1.6 Determinación de plaguicidas.

Para la determinación de tiacloprid, imidacloprid y cobre se utilizó espectrofotometría UV-vis a 242 nm (Berberidou y cols., 2019), 270 nm (Zarazúa-Martínez, 2020) y 605 nm (Mendoza Meza, 2016) respectivamente. En el caso de mezclas de plaguicidas se prepararon dos: una entre imidacloprid (25 mg L⁻¹) y tiacloprid (20 mg L⁻¹) y la segunda entre imidacloprid (25 mg L⁻¹) y tiacloprid (20 mg L⁻¹) y cobre (300 mg L⁻¹). Así mismo, se realizó una prueba de fotólisis para cada contaminante la cual consistía en hacer recircular el líquido contaminado por el reactor con la luz UV sin utilizar bioespumas híbridas dentro del reactor de fotocatalisis.

En condiciones de remoción y adsorción se toman muestras de 4 ml a diferentes tiempos (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 y 240 min) de la salida del reactor y se mide la concentración por UV-vis con ayuda de una celda de cuarzo. En el caso de las muestras trabajadas con cobre se siguió el procedimiento de Mendoza Meza y cols (2016) donde se utilizaron 5 mL de amoniaco al 30% agregándolo a cada alícuota lo que formó sulfato de tetraamíncobre (II) y de esta manera poder leer las muestras en UV-vis.

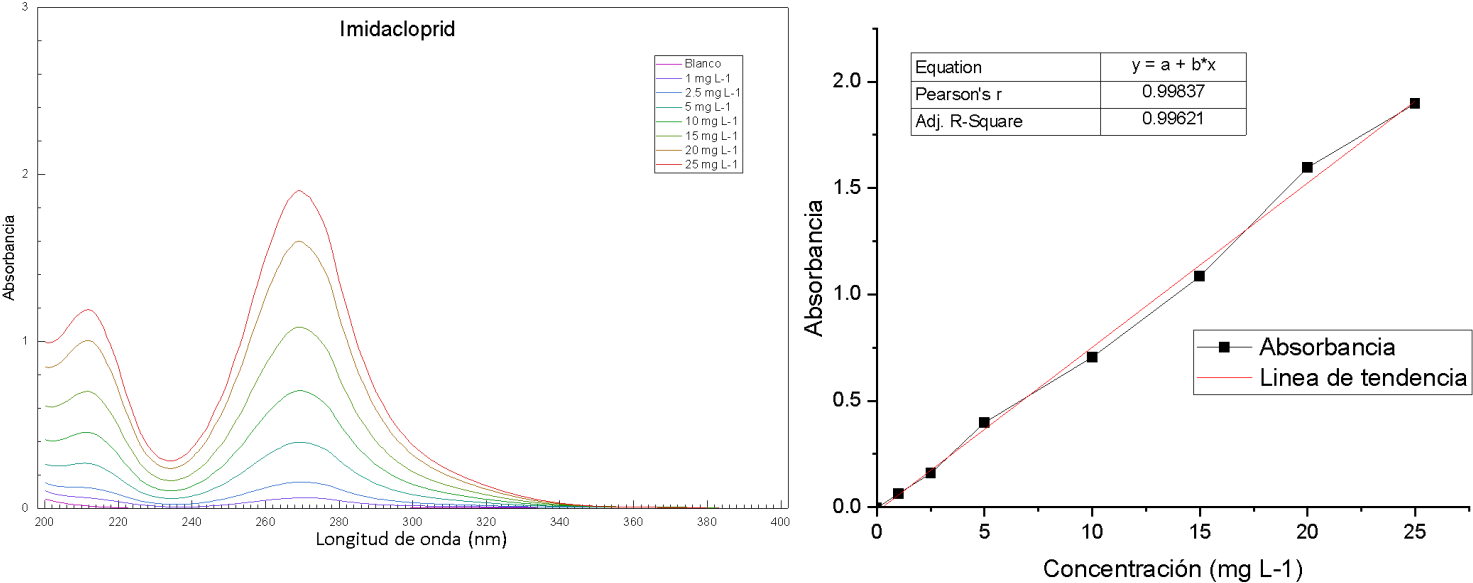
Cabe mencionar que durante la prueba sin luz UV no existieron cambios de concentración de los contaminantes durante el tiempo de contacto con las bioespumas híbridas.

Curvas de calibración de contaminantes en individual.

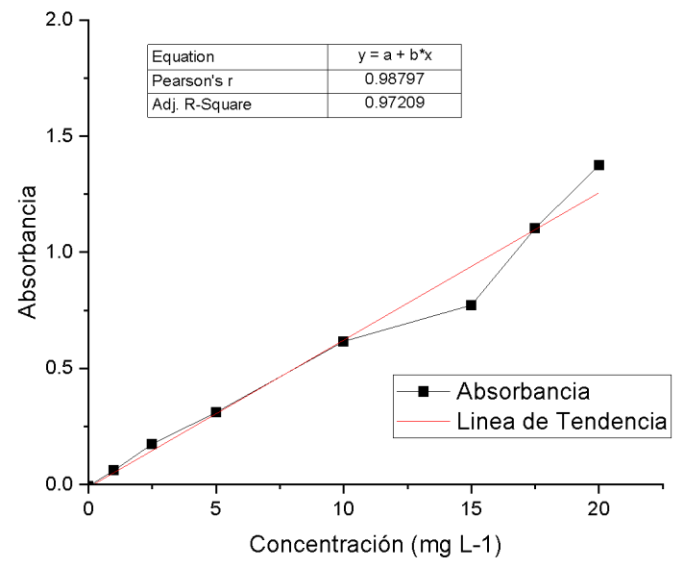
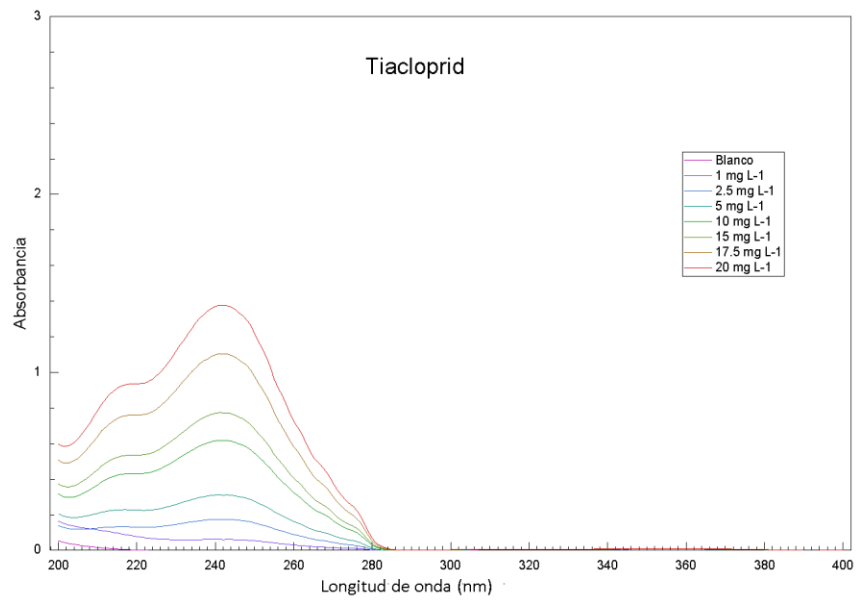
Se realizaron curvas de calibración para cada contaminante de manera individual donde con imidacloprid (Figura 5A) se trabajaron concentraciones de 1, 2.5, 5, 10, 15, 20 y 25 mg L⁻¹; para tiacloprid (Figura 5B) se trabajaron concentraciones de 1, 2.5, 5, 10, 15, 17.5 y 20 mg L⁻¹, y; para cobre (Figura 5C) se trabajaron concentraciones de 150, 300, 450, 600 y 700 mg L⁻¹.

Figura 5. Curvas de calibración realizadas a los contaminantes de manera individual.

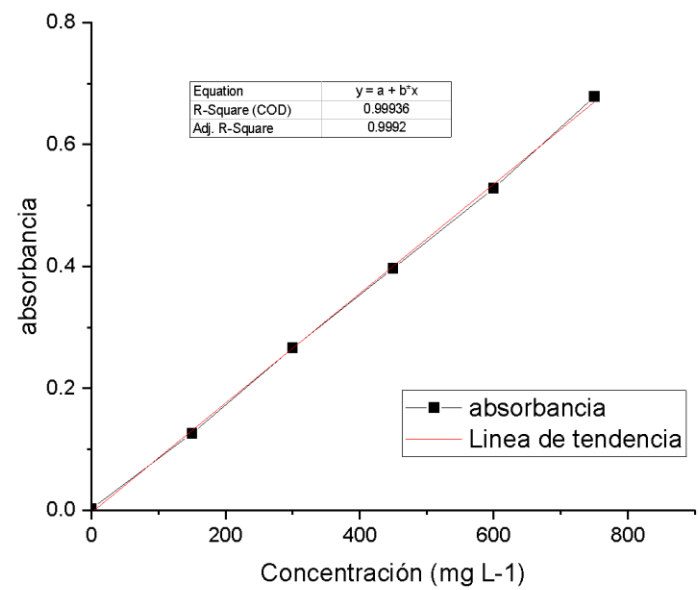
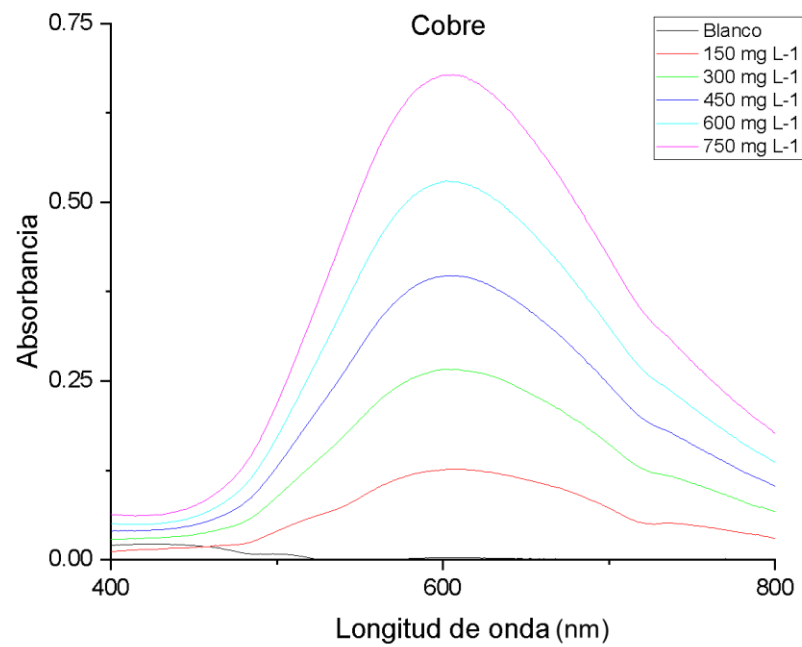
A)



B)



c)

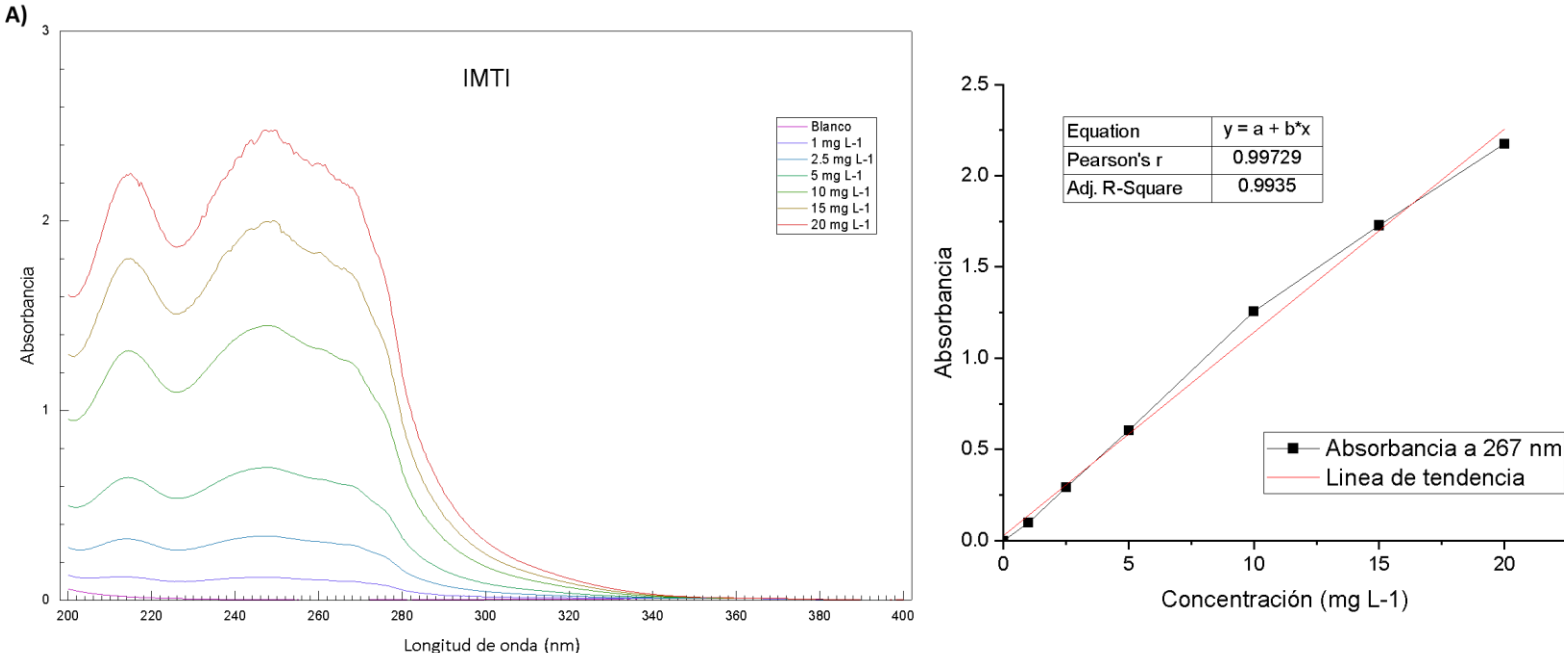


Curvas de calibración de contaminantes en mezcla.

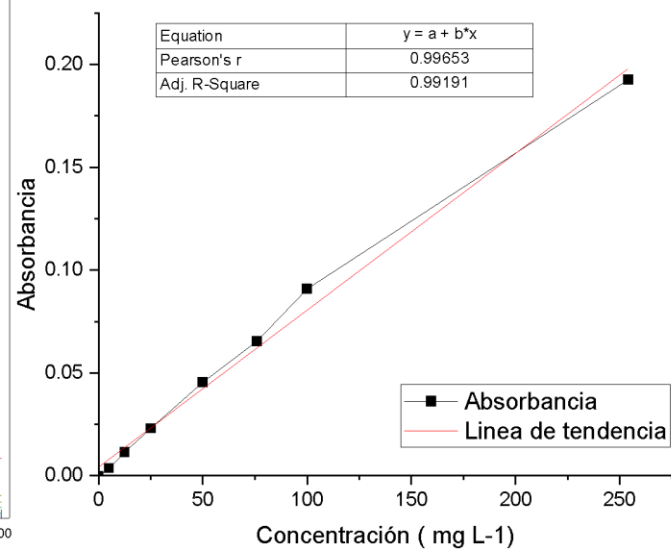
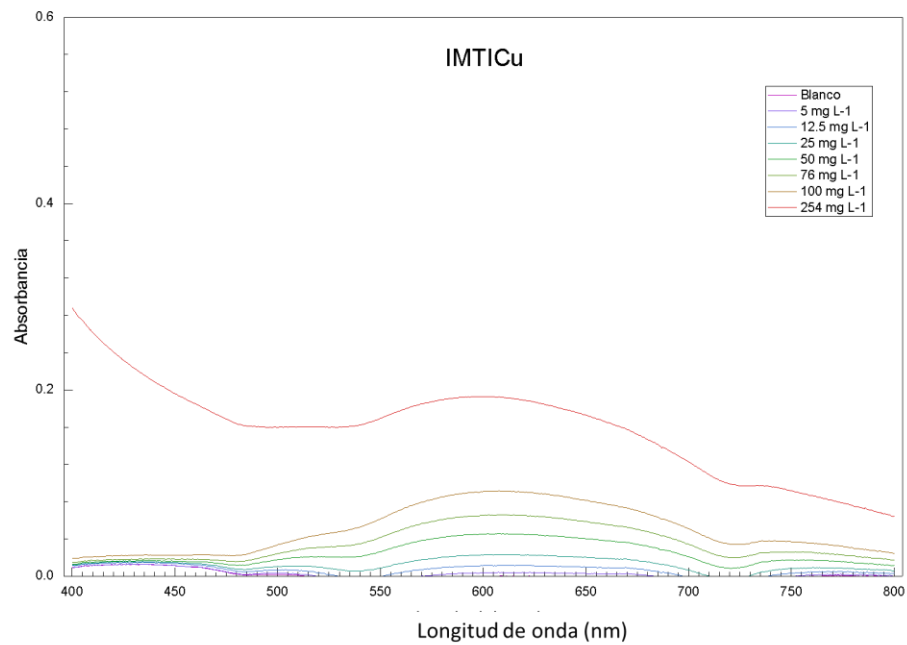
La curva de calibración de la mezcla con imidacloprid y tiacloprid (recibieron el identificador de IMTI) se encuentra en Figura 6A. La concentración individual para ambos contaminantes fue de 1, 2.5, 5, 10, 15, 17.5 y 20 mg L⁻¹. Por el método espectrofotometría UV-vis solo se pudo dar seguimiento a la señal correspondiente a imidacloprid a 267 nm.

La segunda curva de calibración correspondiente a la mezcla con imidacloprid, tiacloprid y cobre (recibieron el identificador de IMTICu) se muestra en la Figura 6B. La concentración individual para imidacloprid y tiacloprid fue de 1, 2.5, 5, 10, 15, 17.5 y 20 mg L⁻¹, en tanto que para el cobre fue de 5, 12.5, 25, 50, 76, 100 y 254 mg L⁻¹. Por ejemplo, la muestra más concentrada contenía 20 mg L⁻¹ de imidacloprid, 20 mg L⁻¹ de tiacloprid y 254 mg L⁻¹ de cobre. Por el método espectrofotometría UV-vis solo pudo dar seguimiento a la señal de cobre a 605 nm

Figura 6. Curvas de calibración realizada a las mezclas de contaminantes.



B)



V.3.2 Interacción con especies agrícolas.

Con la intención de probar los efectos de las bioespumas híbridas en el desarrollo de lechuga se realizaron dos técnicas analíticas las cuales fueron la determinación de la actividad de peroxidasas y el índice mitótico las cuales se aplicaron en etapas tempranas para evitar los efectos de estrés que son provocados por otros factores.

Determinación de especies reactivas al oxígeno (ROS)

La observación de la actividad de peroxidasas se llevó a cabo por la metodología reportada por Šoln y cols. (2022) utilizando diaminobencidina (DBA) la cual reacciona con especies reactivas al oxígeno (ROS) las cuales incluyen moléculas de señalización que están involucradas en el desarrollo de las plantas y en aquellas que regulan la respuesta de estas ante el estrés biótico y abiótico, entre estas se encuentra el peróxido de hidrógeno, el cual reacciona con el DBA y produce un precipitado color marrón oscuro que se puede observar al microscopio. Para esto se inició con la germinación de semillas donde se colocaron 30 semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) sobre papel filtro estéril remojado con los tratamientos, los cuales fueron 4 siendo agua desionizada (abreviado H₂O), agua recuperada de reactor con bioespuma híbrida Bio:1:0:0 (abreviado H₂O con Bio:1:0:0), solución IMTICu recuperada de reactor empacado con Bio1:0.75:1.19 abreviado como IMTICu_Bio1:0.75:1.19 y solución IMTICu abreviado como IMTICu. Una vez germinadas las plántulas y al paso de 15 días se realizó el proceso tinción, donde las raíces se incubaron en una solución acuosa de DBA por 5 h (1 mg/ml, pH 3). Al término de este periodo se les hicieron 3 lavados con agua desionizada con mucho cuidado y se observaron las muestras bajo microscopio óptico marca AXIO usando un objetivo de 10X buscando encontrar enzimas de peroxidasas.

Índice mitótico.

Para esta experimentación se utilizó el método modificado de Palsikowski y cols., (2018) donde se toma con cuidado las raíces tratando de no tocar el meristemo apical, las cuales se fijaron con solución de Carnoy por al menos 48 h. Posteriormente se hidroliza el tejido con solución HCl 1 N a 60°C y finalmente sumergirlo en etanol al 70%

hasta su análisis. Al realizar el análisis, las raíces, se tiñeron con reactivo Schiff (Ref. 1.09033, Sigma Aldrich) hasta tornarse de rosa para después blanquearla con solución acida de metabisulfito de sodio (10% metabisulfito de sodio, 1 N HCl y agua destilada 0.05:0.05:0.9 v/v). Finalmente, se incubaron con solución de ácido acético al 45% previo a la preparación de las láminas y gentilmente aplastadas con un cubreobjetos. Las láminas fueron observadas en un microscopio óptico AXIO. Las células fueron contadas con ayuda del programa Image J v.1.53^o donde el índice mitótico (IM) fue determinado con la siguiente ecuación:

$$IM = \frac{\text{células en división}}{\text{células observadas}} \times 100 \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Para esta sección se utilizaron tres unidades experimentales de cebolla cambray comercial marca AISuper (*Allium cepa*) por tratamiento (20 mL) mencionados anteriormente en la sección determinación de peroxidasas, las cuales fueron crecidas en recipientes de polipropileno por al menos 96 h a temperatura ambiente con el fin de colectar al menos 6 raíces de al menos 0.5 cm. Por otro lado, se germinaron 100 semillas de lechuga orejona (*Lactuca sativa*) marca Vita por tratamiento, ya mencionados. Las semillas se colocaron en caja Petri a temperatura ambiente y humedecidas con 5 mL donde la germinación ocurrió a 24h. Se colectaron 10 raíces de al menos 1 cm al día 4 después de la germinación de las semillas y se siguió el procedimiento descrito en el párrafo anterior. En cuanto a las células de lechuga podemos mencionar que son más pequeñas comparadas a las de cebolla, por lo que la visualización y cuantificación de células de cebolla se hizo con el objetivo 40X. En cuanto a las células de lechuga podemos mencionar que la cuantificación se realizó con objetivo 40X y la identificación de algunas anomalías en las fases se observó con el objetivo 100X.

Se realizó la prueba ANOVA para cebolla o t-test para lechuga usando el software GraphPad Prism 8 versión de prueba.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

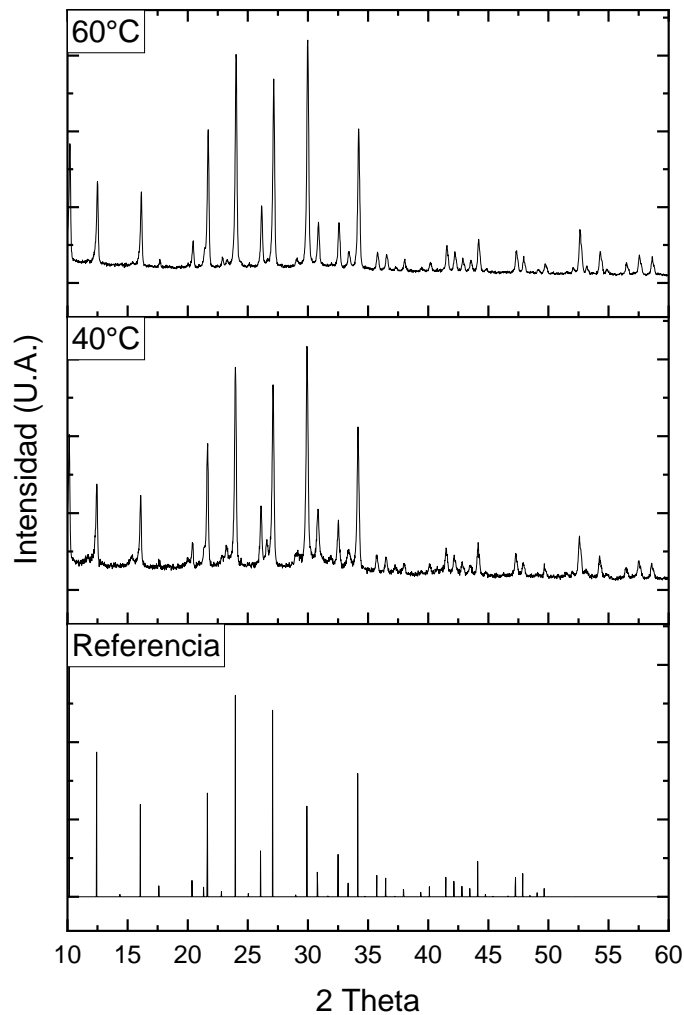
VI.1 Composición química de bioespumas híbridas.

La preparación de las bioespumas comienza con la preparación de los precursores en específico de zeolita LTA. A continuación, se presentan los resultados de la estructura cristalina de la bioespuma híbrida y sus componentes (LTA y ZnO).

Para las zeolitas sintetizadas se tienen dos tipos de muestras, unas sintetizadas a una temperatura de 40°C y otras de 60°C (Figura 7). En las cuales se observa que los picos a ángulos 2 theta de entre 10° a 50° coinciden con los picos de referencia obtenidos por Treacy (1986), lo que refiere que las zeolitas trabajadas en laboratorio efectivamente son zeolitas denominadas LTA. Así mismo, se puede observar que las zeolitas obtenidas a una temperatura de 60°C tienen picos más agudos en intensidad en los ángulos 2 theta de 21.72°, 24.04°, 26.14°, 27.16°, 29.98°, 30.87°, 32.6° y 34.2°; esta muestra cuenta con un tamaño de cristalito de 49.11 nm en el ángulo 2 theta 30.87°. Los valores obtenidos en los ángulos 2 theta son similares en las zeolitas sintetizadas a 40°C, donde el tamaño de cristalito fue de 44.18 nm en el ángulo 2 theta 30.83°. Los valores de ángulos 2 theta coinciden a los reportados por Jacas-Rodríguez y cols. (2020) donde se trabajaron las zeolitas bajo el método hidrotérmico utilizado en este trabajo, lo que resultó en zeolitas LTA.

Los “hombros” en las señales alrededor de los ángulos 2 theta 13° y 23° en la muestra de 40°C, se interpretan como una cantidad de reactivos (fuentes de Al, Na y Si) sin reaccionar debido a la temperatura de reacción utilizada, tal y como reportan Bayati y cols. (2008) los cuales pudieran afectar en la interacción de los demás componentes de las bioespumas híbridas. Lo anterior implica que la muestra a 60°C es una muestra bien lavada y sin reactivos iniciales, por lo que se eligió este protocolo para la obtención de zeolitas LTA en cantidades suficientes para ser incorporadas a las bioespumas híbridas durante la síntesis.

Figura 7. XRD realizado a zeolitas sintetizadas a diferentes temperaturas. El espectro de referencia corresponde a Treacy (1986).



En la Figura 8 se observa el XRD realizado al ZnO se tienen 5 picos de intensidad principales en los ángulos 2 theta 32.28°, 35°, 36.87°, 48.4° y 57.65° con un tamaño de cristalito de 43.73 nm en el ángulo 2 theta 36.87°.

Para el caso de la estructura de bioespumas híbridas sintetizadas en laboratorio (Figura 8), se observa el espectro de bioespuma a base de celulosa y gelatina la cual se denomina Bio:1:0:0 tiene un pico ancho en el ángulo 2 theta entre 10° y 25° teniendo una intensidad máxima al ángulo 2 theta de 22.81° y coincide con el comportamiento

observado por Valencia & Abdelhamid (2019) para espumas sintetizadas a base de celulosa y gelatina. Este comportamiento esta descrito por Lu y cols. (2021) y Wang y cols. (2022) donde se atribuye el pico ancho que va del ángulo 2 theta 10° a 25° que son “polímeros amorfos” creados por la gelatina y celulosa al momento de secarse. Además, se pueden observar 5 picos de intensidades en los ángulos 2 theta de 28° , 31° , 33° , 35.5° y 37.5° (ver anexos S 2).

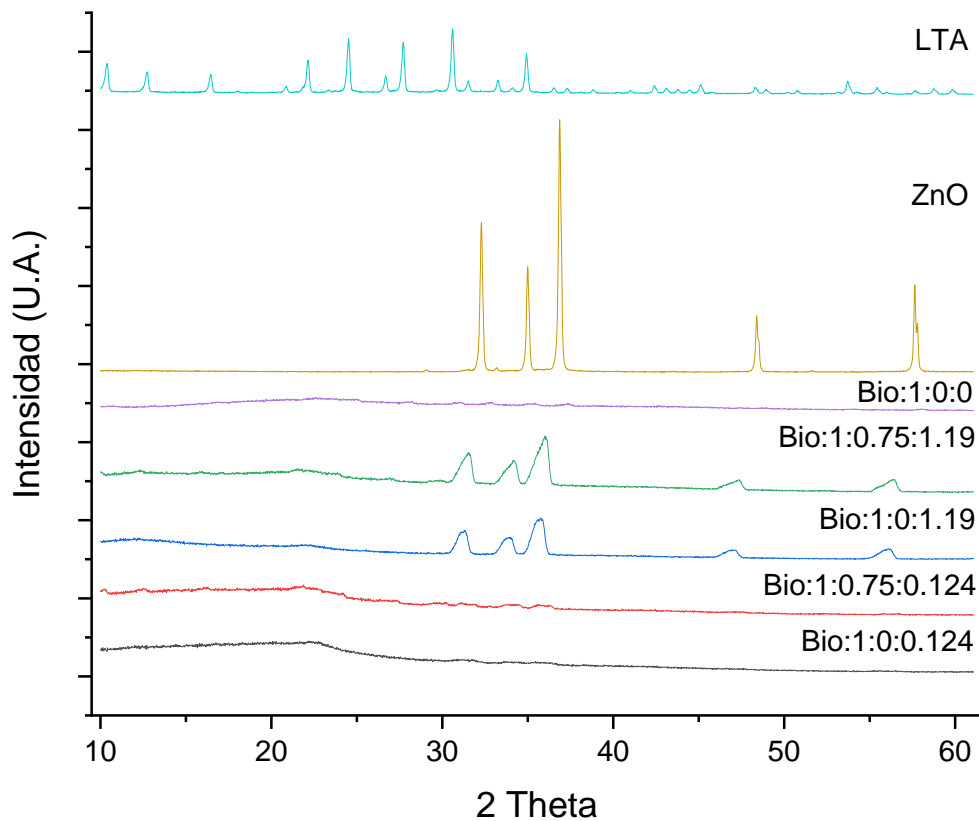
Para las bioespumas híbridas específicamente las que contienen ZnO que corresponden a las muestras Bio:1:0:0.124 y Bio:1:0:1.19 presentan el pico ancho correspondiente a polímeros amorfos, solo la muestra Bio:1:0:1.19 presenta señales características del ZnO a los ángulos 2 theta de 46.86° y 55.94° . Si determinamos el tamaño de cristalito se tiene que en el ángulo 2 theta 46.86° es de 10.75 nm correspondiente a las partículas de ZnO incluidas en la bioespuma híbrida.

Para las bioespumas híbridas que contienen ZnO y zeolita LTA las cuales corresponden a la muestras Bio:1:0.75:0.124 y Bio:1:0.75:1.19 presentan de igual manera el pico correspondiente a polímeros amorfos y solo la muestra Bio:1:0.75:1.19 presenta las señales características del ZnO en los ángulos 2 theta 47.41° y 56.46° con un tamaño de cristalito de 8.67 nm en el ángulo 2 theta de 47.41° .

En los patrones de difracción presentados no se encontraron señales correspondientes a la zeolita LTA, esto probablemente debido a la distribución heterogénea de los fotocatalizadores microporosos en la bioespuma.

Cabe mencionar que las señales correspondientes del ZnO en las bioespumas híbridas presentaron un ligero desfase en los ángulos 2 theta hacia ángulo menores, un caso similar de desfase se presentó en el trabajo de Basuki y cols. (2019) donde se atribuye el desplazamiento al entrecruzamiento de polímeros amorfos (celulosa y gelatina) con el ZnO, tal y como se corrobora en el análisis SEM que se describe a continuación.

Figura 8. Patrones de difracción de rayos X para distintas bioespumas y sus precursores.



VI.2 Morfología y composición química de las bioespumas híbridas

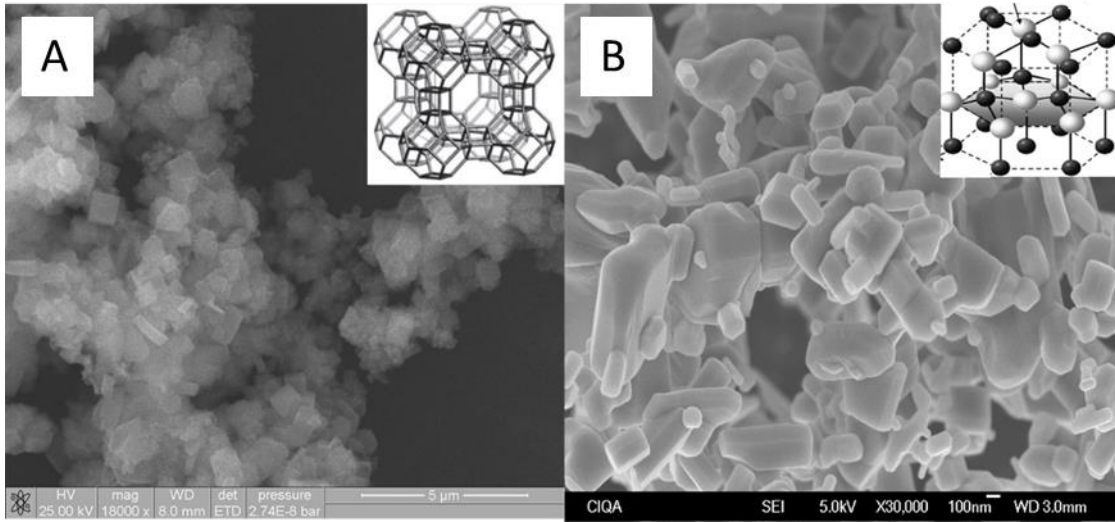
Para conocer la estructura y morfología de las bioespumas híbridas se realizó un análisis EDS-SEM a las muestras y a los fotocatalizadores microporosos donde se tuvieron los siguientes resultados.

Por otro lado, la Figura 9A se observó que la zeolita LTA tiene una morfología cúbica con un tamaño promedio de $0.6 \pm 0.02 \mu\text{m}$ (Figura 9).

La Figura 9B muestra la micrografía representativa del análisis SEM del ZnO de estructura hexagonal wurtzita usado en este proyecto. Se observa que el ZnO tiene morfologías heterogéneas entre las que se observan nanobarras hexagonales cortas y

largas, así como micropartículas amorfas de tamaños desde $5.2 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ hasta $2.47 \times 10^{-1} \mu\text{m}$.

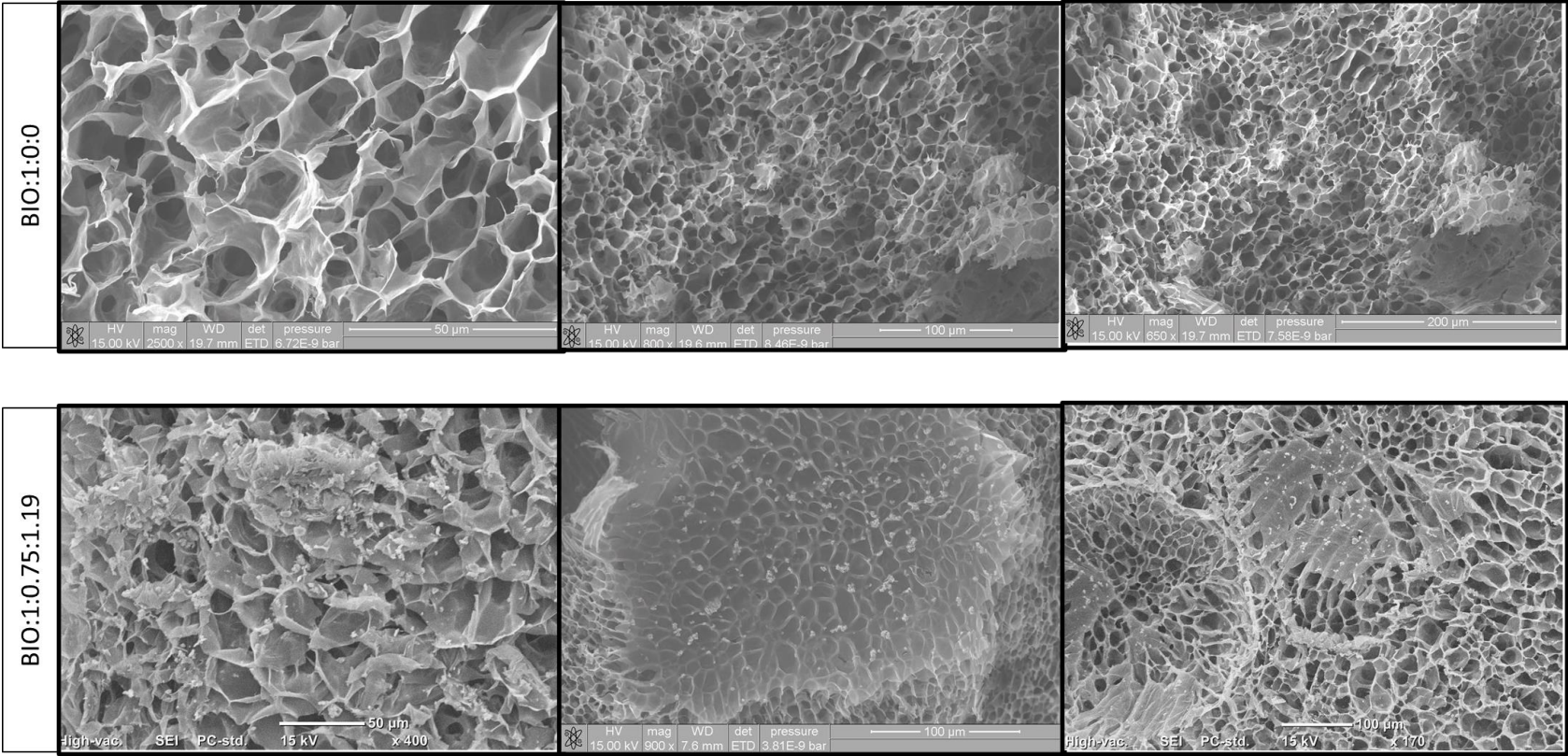
Figura 9. Micrografías obtenidas por SEM de la zeolita LTA (A) y su estructura Fuente: Khalfallah y cols. (2019) y el ZnO (B) y su estructura Fuente: Djurišić y cols. (2012).



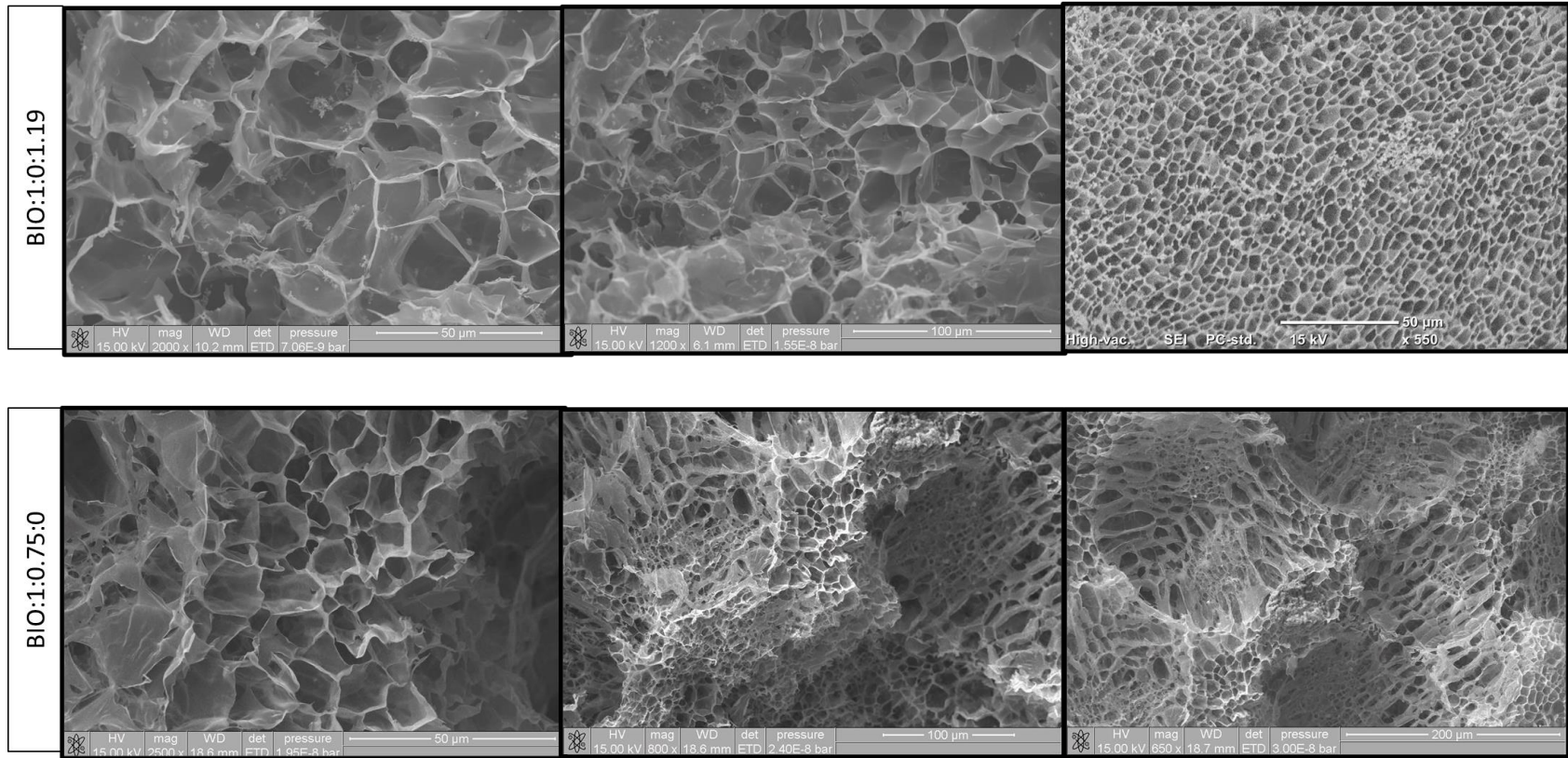
En los resultados examinados de la Figura 10 son micrografías que corresponden a la parte superior de un corte transversal realizadas a las bioespumas híbridas. Si nos enfocamos en la muestra Bio:1:0:0 se puede observar que estas tienen una estructura octogonal estable. El tamaño del poro se observa en la Figura 11 donde la muestra Bio:1:0:0 tiene un tamaño de poro promedio de $15.6 \mu\text{m}$ y son considerados macroporos. El tamaño de poro y la estructura de colmena, se ha presentado en trabajos con bioespumas como las de Valencia & Abdelhamid (2019) donde ellos tuvieron un tamaño de poro promedio de $40 \mu\text{m}$ para bioespumas con nanofibras de celulosa modificadas por oxidación TEMPO. Se conoce que la estabilidad de la estructura octogonal se ha visto influenciada por el tipo de celulosa con la que se sintetiza, ya que las nanofibras de celulosa dan menor estabilidad a las estructuras tridimensionales de manera que colapsan y reducen los espacios que interactúan con los contaminantes (Lu y cols., 2021).

En el actual trabajo se utilizaron fibras de celulosa por lo que se observó una alta estabilidad de la estructura de las bioespumas Bio:1:0:0, como se corrobora en la sección de comportamiento en agua.

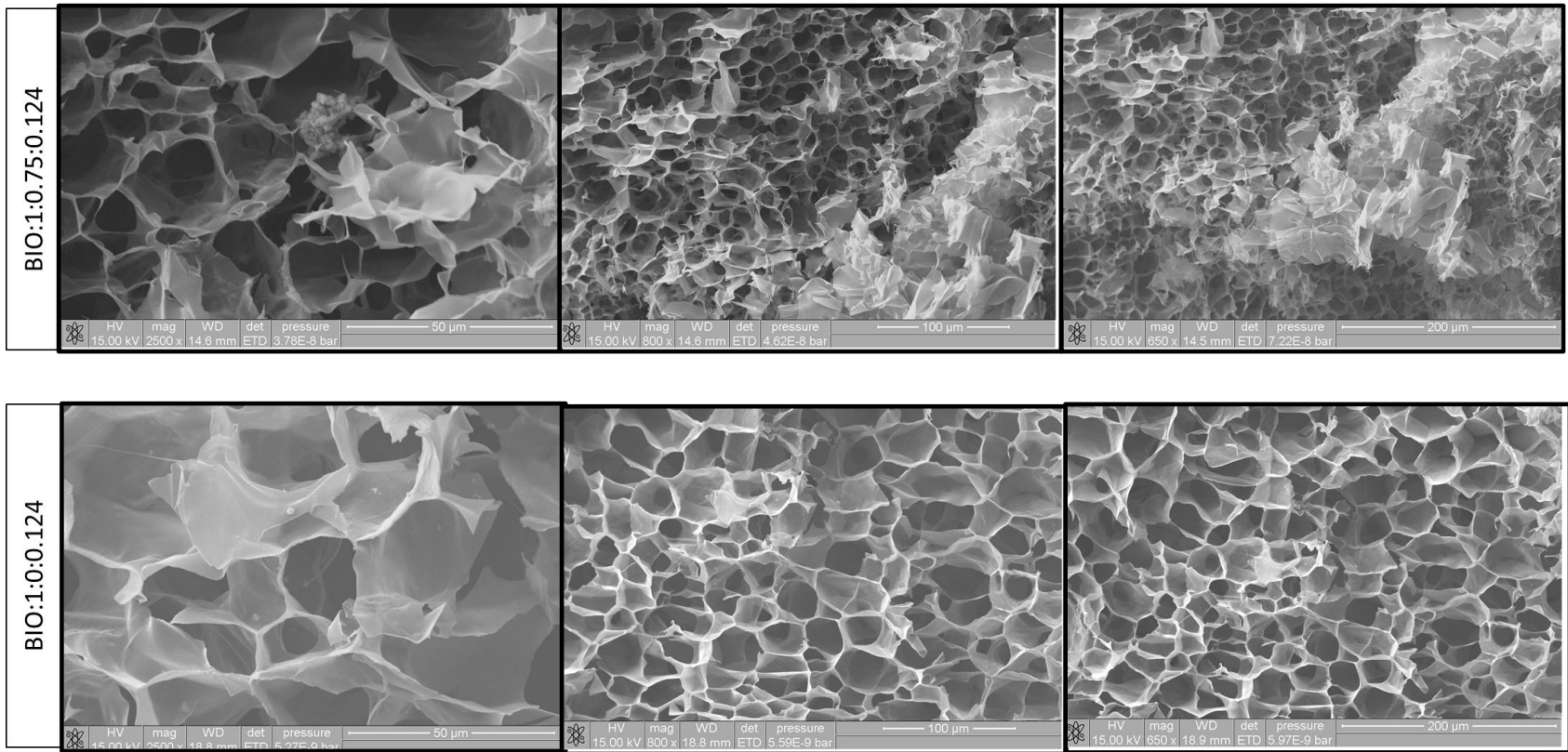
Figura 10. Micrografías SEM de las bioespumas híbridas a distintas escalas.



Continua Figura 10...



Continua Figura 10...



Las bioespumas híbridas Bio:1:0.75:1.19, Bio:1:0:1.19, Bio:1:0.75:0.124 y Bio:1:0:0.124 conservan la estructura octogonal y su estabilidad. Los tamaños de poros promedios van de 10 μm hasta 30 μm mostrados en la Figura 11, se observó una tendencia en el que la muestra de mayor contenido de fotocatalizador microporoso (ZnO y zeolita LTA) tiene un tamaño de poro promedio de 11.38 μm y la muestra con menor contenido tiene un tamaño de poro promedio de 28.99 μm (Tabla 6). Se ha observado que el tamaño de poro es influenciado por el tipo y la cantidad de cargas que se agregan a las bioespumas híbridas. L. Valencia y cols. (2019) trabajaron con bioespumas cargadas con zeolitas ZIF-8 y observaron que aumentando la cantidad de zeolitas se reducía el tamaño de poro de 50 μm a 30 μm .

Figura 11. Tamaño promedio de poros de las bioespumas híbridas vistas por SEM.

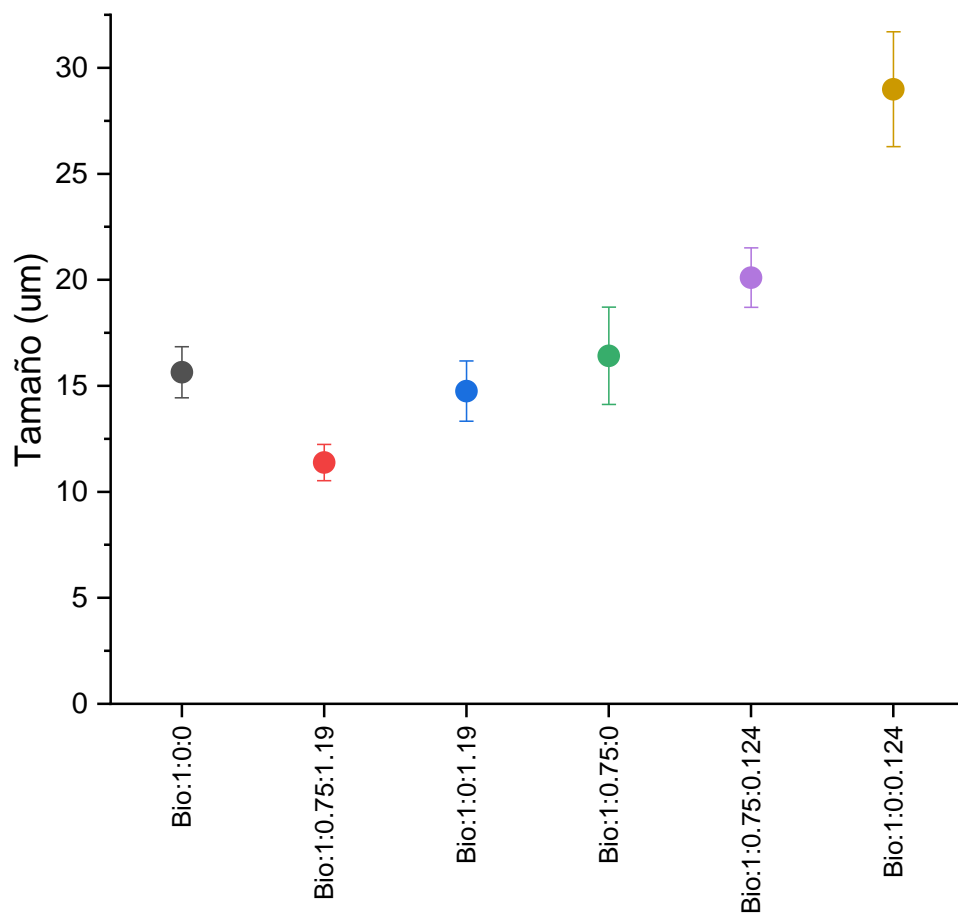


Tabla 6. Datos obtenidos del análisis para el tamaño de poros.

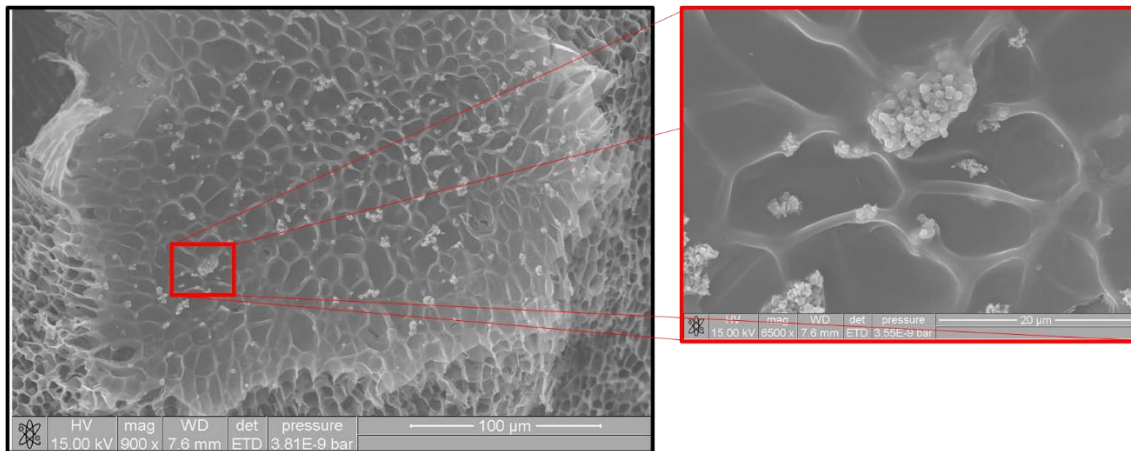
Muestra	Total	Media (µm)	Desviación estándar (µm)
Bio:1:0:0	50	15.64	4.24
Bio:1:0.75:1.19	50	11.38	3.00
Bio:1:0:1.19	50	14.75	4.99
Bio:1:0.75:0	50	16.42	8.07
Bio:1:0.75:0.124	50	20.11	4.95
Bio:1:0:0.124	50	28.99	9.52

Descripción: se aprecia que la cantidad de fotocatalizadores afecta el tamaño promedio del poro, donde la Bio:1:0:0.124 cuenta con mayor tamaño de poros y menor cantidad de fotocatalizador, y; la Bio:1:0.75:1.19 cuenta con menor tamaño de poros y mayor cantidad de fotocatalizadores.

En cuanto a la distribución de los fotocatalizadores microporosos, se puede observar en la Figura 12 que éstos se encuentran de manera homogénea sobre las estructuras de celulosa de la bioespuma híbrida. Es posible también notarlas en mayor presencia en las bioespumas híbridas con mayor cantidad de fotocatalizadores. Así mismo, a mayor magnificación se observa que existen cúmulos de fotocatalizadores microporosos logrando ver dos tipos de estructuras correspondientes a la zeolita LTA y ZnO.

Dentro de la estructura de las bioespumas híbridas, se encontraron colapsos, los cuales creaban una capa delgada de celulosa y gelatina que cubría los poros. De acuerdo con la literatura, dicho efecto fue formado durante el proceso de síntesis por burbujas y que, durante el proceso de secado, la tensión superficial de estas burbujas quedó cubriendo los poros (Sun y cols., 2021).

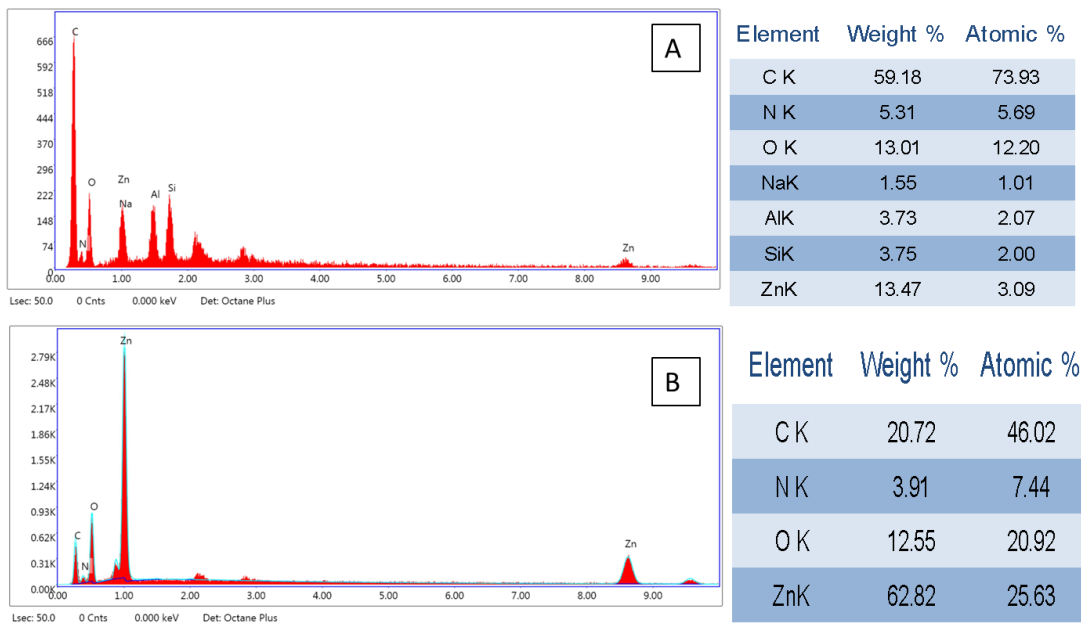
Figura 12. Acumulación de fotocatalizadores microporosos en las bioespumas híbridas vistas por SEM.



Descripción: Muestra Bio:1:0.75:1.19. Se observa un depósito de zeolitas LTA con ZnO en la estructura de celulosa, la cual se aprecia dentro de una estructura formada por una burbuja al momento del proceso de síntesis. Izq.) Micrografía a x900 mag. Der) Micrografía a x65000 mag.

Como parte del análisis elemental en los cúmulos dentro de la bioespuma Bio:1:0.75:1.19 (Figura 13) se encontraron los elementos que forman a las zeolitas LTA como lo son el Si y Al de igual manera se identificó al Zn correspondiente al ZnO (Figura 13A). Lo que indica que existe la presencia de ZnO interaccionando con la zeolita, aunque por la magnificación de la imagen no es posible observarlo es posible confirmar su presencia por el análisis elemental. Así mismo, el análisis realizado a la muestra Bio:1:0:1.19 (Figura 13B) indicó solo la presencia de ZnO dentro de la bioespuma híbrida. Adicionalmente se identificó la presencia de N correspondiente a la gelatina adicionada durante la síntesis de las bioespumas para reforzar su estructura.

Figura 13. Análisis químico EDS de bioespumas híbridas.



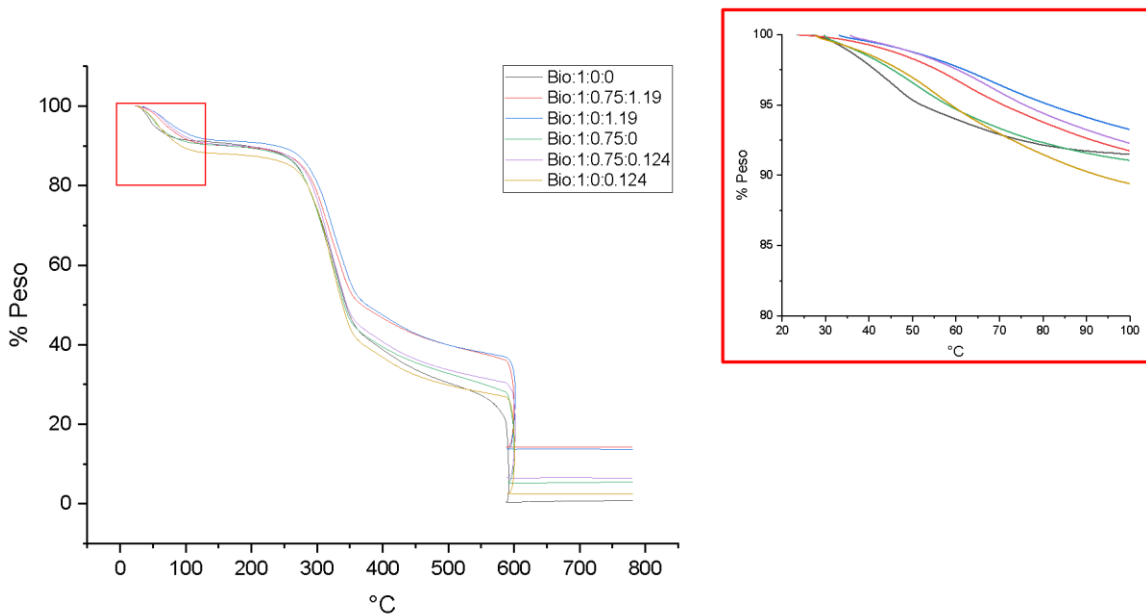
Descripción: la imagen A representa el análisis químico de la bioespuma híbrida Bio:1:0.75:1.19; la imagen B corresponde al análisis químico de la bioespuma híbrida Bio:1:0:1.19.

VI.3 Resistencia térmica de bioespumas híbridas

En la Figura 14 se observa una gráfica donde en el eje X se encuentran los rangos de temperatura a la que la bioespuma fue expuesta y en el eje Y se encuentran el porcentaje de pérdida de peso donde podemos observar que existen 3 pérdidas de peso

donde la primera pérdida corresponde al agua en la bioespuma, la cual va de 60° a 100°C, concentrándonos en este punto, podemos observar una cierta resistencia de las bioespumas a la pérdida de agua (Tabla 7), siendo las bioespumas con ZnO las más resistentes a esta pérdida de 60° a 67°. Incluso la presencia de pequeñas porciones de ZnO como en Bio:1:0:0.124 la T_{onset} se incrementa de 43.44°C a 55.54°C. En contraste la Bio:1:0:0 sin fotocatalizadores microporosos tuvo una T_{onset} de 43.44°C, es decir, que requiere menos calor para comenzar una pérdida de peso.

Figura 14. Análisis termogravimétrico (TGA) de las bioespumas híbridas.



Descripción: En el análisis TGA se amplía la primera pérdida de peso debido a la humedad de las bioespumas híbridas, resaltando este dato importante por trabajarse en un sistema en agua.

La segunda pérdida es debida a la descomposición de los compuestos orgánicos la cual ronda en las temperaturas de 277°C (Valencia y cols., 2019). Nuevamente las bioespumas con contenido de ZnO muestran una mayor resistencia a la descomposición en contraste con la Bio:1:0:0 (ver anexos S 4). El orden de la pérdida de peso es Bio:1:0:0 < Bio:1:0:0.124 < Bio:1:0.75:0 < Bio:1:0.75:0.124 < Bio:1:0:1.19 < Bio:1:0.75:1.19 siendo las bioespumas con mayores cargas fotocatalizadoras las de mayor resistencia térmica. En

el trabajo presentado por L. Valencia y cols. (2019) donde trabajaron con silicalita-1 probaron que, a mayor carga de zeolitas, era mayor la resistencia térmica de las bioespumas.

En cuanto al contenido inorgánico presente en las bioespumas híbridas se consideran a las zeolitas LTA y ZnO en las espumas con contenido de estos fotocatalizadores microporosos. Donde la resistencia térmica de las zeolitas es mayor a 700°C (L. Valencia y cols., 2019) y la del ZnO de más de 800°C (Özgür y cols., 2005). Un trabajo realizado con zeolita LTA siguió registrando pérdida de humedad hasta los 450°C (Tounsi y cols., 2009) lo que nos dice que la zeolita tiene una gran capacidad de retener el agua a altas temperaturas.

En cuanto al peso residual de las bioespumas a 800°C, la bioespuma Bio:1:0.75:1.19 fue la de mayor peso residual de acuerdo con su contenido de fotocatalizadores microporosos. También hay que tomar en cuenta que las cenizas son parte del peso residual.

La Tabla 7 muestra las temperaturas de pérdidas de peso inicial y la máxima obtenida por las bioespumas híbridas, así como los residuos obtenidos para cada una.

Tabla 7. Temperaturas de pérdidas de peso clave para las bioespumas híbridas

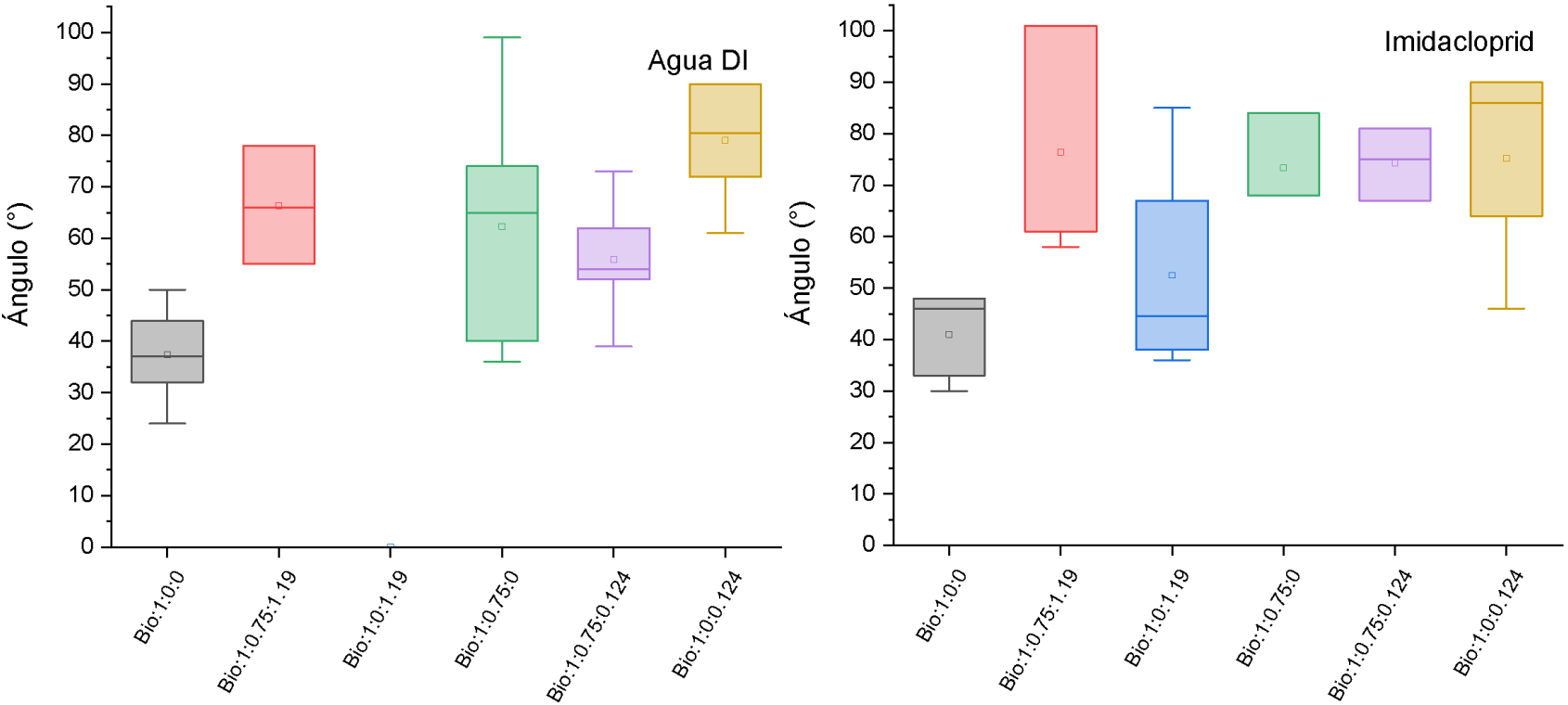
Muestra	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (%)
Bio:1:0:0	43.44	333.07	0.89
Bio:1:0.75:1.19	60.83	314.17	14.28
Bio:1:0:1.19	66.12	320.97	13.70
Bio:1:0.75:0	49.49	332.32	5.57
Bio:1:0.75:0.124	66.88	314.17	6.47
Bio:1:0:0.124	55.54	320.22	2.39

VI.4 Ángulo de contacto.

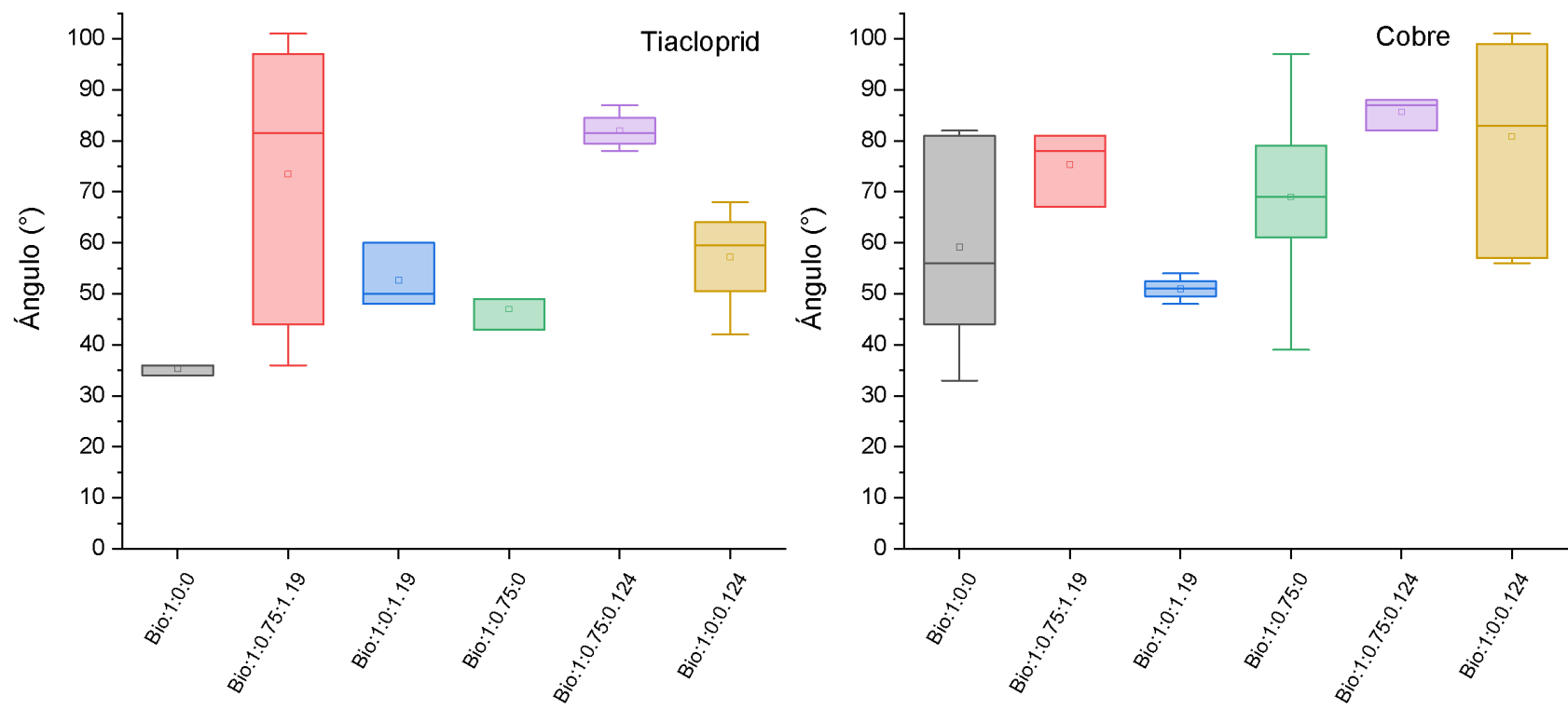
La Figura 15 muestra los valores promedios de ángulos de contacto realizados con agua y contaminantes en las bioespumas híbridas. El resultado obtenido por la bioespuma Bio:1:0.75:1.19 en agua fue de 66° mientras que la Bio:1:0:0 fue de 37°. En

general las bioespumas híbridas en agua tienen resultados similares a los reportados por Lorevice y cols. (2020) y Gu y cols. (2020) donde ellos registran ángulos de entre 66° a 100° en las cuales el primero observó valores de entre 80° a 100° en bioespumas con celulosa modificadas con plástico natural de latex, mientras que el segundo trabajó con películas de celulosa modificadas con nanomagnetita donde variando el contenido obtuvo resultados que van de 66° a 84.5° .

Figura 15. Promedio de mediciones de ángulo de contacto para las bioespumas híbridas y precursores.



Continua Figura 15...



Continua Figura 15...

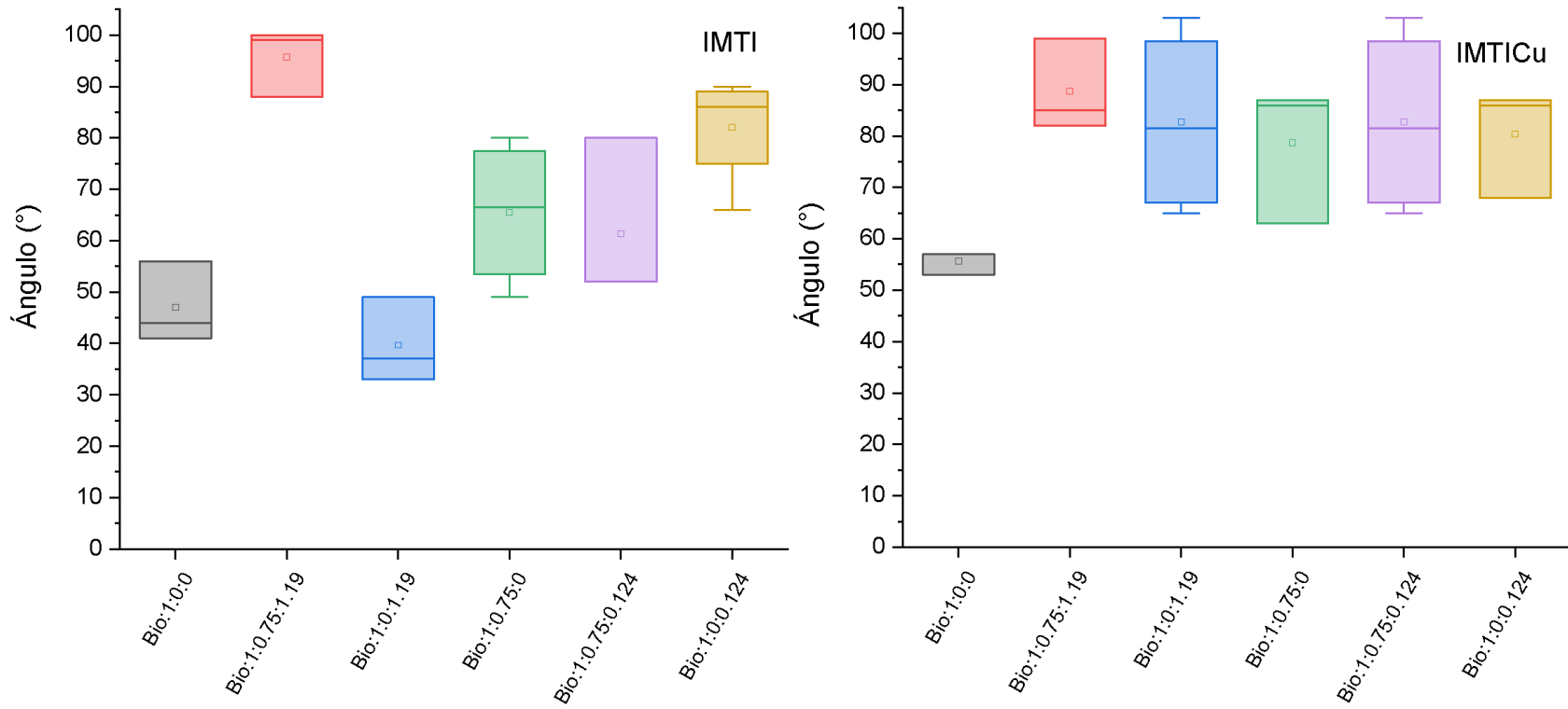
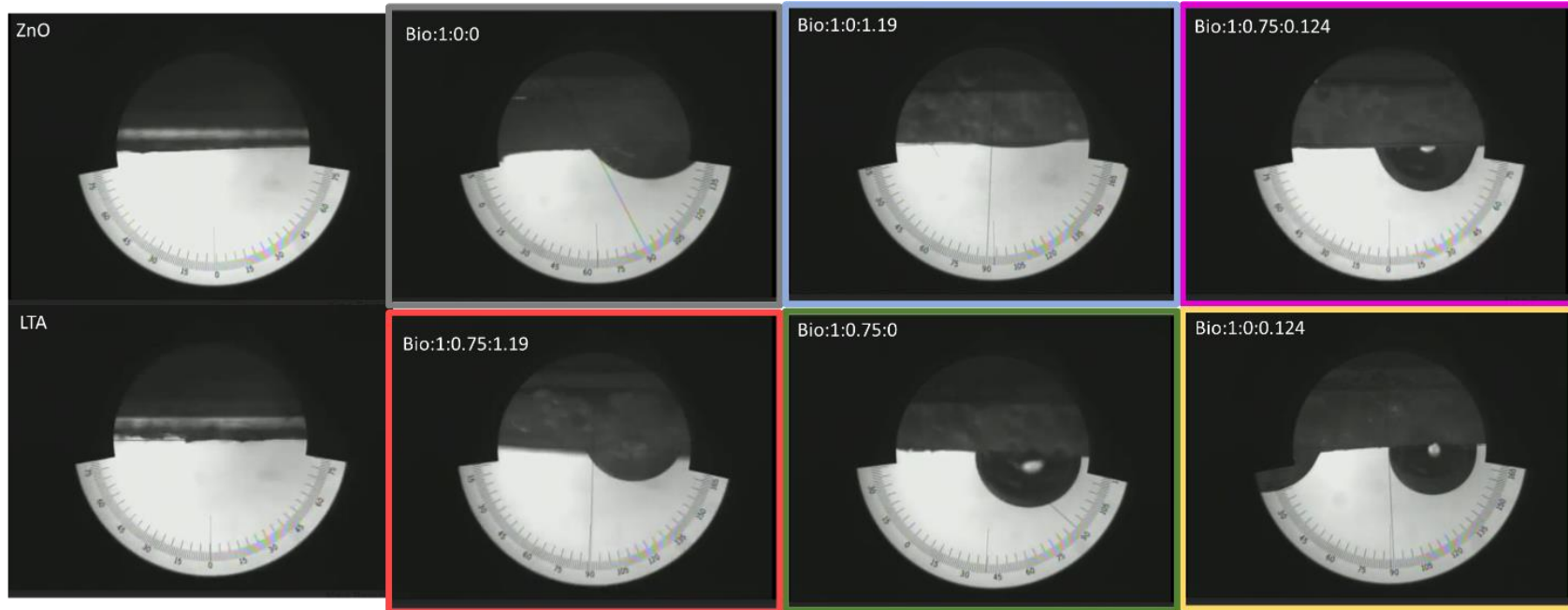


Tabla 8. Ángulos de contacto promedios registrados.

Muestra	Ángulo Agua	Ángulo Imidacloprid	Ángulo Tiacloprid	Ángulo Cobre	Ángulo IMTI	Ángulo IMTICu
ZnO	-	-	-	-	-	-
LTA	-	-	-	-	-	-
Bio:1:0:0	37.4 ± 4.53	41 ± 3.92	35.3 ± 0.67	59.2 ± 9.8	47 ± 4.58	55.67 ± 1.33
Bio:1:0.75:1.19	66.33 ± 6.64	76.4 ± 10.05	73.5 ± 11.74	75.33 ± 4.25	95.67 ± 3.84	88.67 ± 5.24
Bio:1:0:1.19	0	52.5 ± 11.17	52.67 ± 3.71	51 ± 1.22	39.67 ± 4.8	82.75 ± 9.31
Bio:1:0.75:0	62.28 ± 8.1	73.3 ± 5.33	47 ± 2	69 ± 7.85	66.5 ± 7.24	78.67 ± 7.84
Bio:1:0.75:0.124	55.89 ± 3.2	74.33 ± 4.05	82 ± 1.87	85.67 ± 1.86	61.33 ± 9.33	82.75 ± 9.31
Bio:1:0:0.124	79 ± 4.94	75.2 ± 8.75	57.25 ± 5.47	80.86 ± 6.96	82 ± 5.48	80.33 ± 6.17

Descripción: ángulo de contacto promedio medido con su error estándar. Imidacloprid (25 mg L⁻¹), tiacloprid (20 mg L⁻¹) y cobre (300 mg L⁻¹). *IMTI: mezcla de Imidacloprid (25 mg L⁻¹) y tiacloprid (20 mg L⁻¹). **IMTICu: mezcla de Imidacloprid (25 mg L⁻¹), tiacloprid (20 mg L⁻¹) y cobre (300 mg L⁻¹).

Figura 16. Ángulo de contacto realizado a las bioespumas híbridas y fotocatalizadores microporosos a 10s de contacto con agua.



En la Tabla 8 se observa que el valor más bajo obtenido para el tratamiento con agua desionizada es por la Bio:1:0:0 lo que indica que tiene mayor humectabilidad del líquido sobre la superficie de contacto, lo que también indica una compatibilidad mejor entre las fases líquido-sólido. Al contrario, la muestra con mayor ángulo fue Bio:1:0:0.124 a los 10 s de contacto (Figura 16), pero al igual que las demás muestras, al cabo de un tiempo el ángulo disminuyó hasta ser absorbida completamente, lo que indica que las bioespumas híbridas tienen una compatibilidad positiva con el agua, lo cual se ha visto en otros trabajos anteriores como el de Lorevice y cols. (2020) e Isogai y cols. (2011).

En relación con los resultados obtenidos para cada contaminante y las mezclas, la Bio:1:0:0 obtuvo los valores más bajos comparados a los demás tratamientos. De manera general, la de mayor ángulo de contacto es la Bio:1:0.75:1.19 siendo la de menor compatibilidad con los contaminantes entre las fases sólido-líquido, teniendo un comportamiento similar al tratamiento con agua donde después de los 10 s la gota disminuía su ángulo de contacto. Cabe mencionar que a pesar de que si hay estudios donde se realiza este análisis en condiciones similares, todos trabajan o solo mencionan los ángulos obtenidos con el agua y no a los obtenidos de la interacción de los contaminantes con las bioespumas.

VI.5 Comportamiento en agua.

Este estudio se realizó con el fin de conocer el comportamiento de la bioespuma una vez ingresada al reactor y en flujo constante de agua, donde se obtuvieron los siguientes resultados.

La Tabla 9 indica las dimensiones de la bioespumas híbridas después de liofilización, las cuales son de 2 cm de largo x 2 cm de diámetro \pm 0.2 cm y al estar en contacto con el agua sus dimensiones disminuyen. Por ejemplo la muestra Bio:1:0.75:1.19 de un promedio de 1.9 cm x 1.9 cm en seco tuvo unas medidas promedio en húmedo de 1.43 cm x 1.4 cm, lo que representa una disminución de diámetro del 33.55% y de largo del 26.31% la que más porcentaje de reducción tuvo en contraste a su tamaño original. En

el trabajo realizado por Liao y cols. (2022) con bioespumas a base de celulosa encontraron que la reducción de tamaño de sus muestras estaba relacionada con la cantidad de celulosa agregada, donde a menor cantidad de celulosa, mayor era la reducción de las dimensiones. Sin embargo, en el actual trabajo, se mantuvo la concentración de celulosa durante la síntesis de las bioespumas por lo que la reducción de tamaño se podría atribuir a otros factores.

Tabla 9. Tabla de dimensiones, hinchamiento y desintegración de las bioespumas híbridas

Muestra	Dimensiones		Wo (g)	Wt (g)	Hinchamiento (%)	Desintegración
	D(%)	L(%)				
Bio:1:0:0	6.67	10.53	0.239	1.98	731.77±192.18	No
Bio:1:0.75:1.19	33.55	26.31	0.376	1.392	271.46±66.63	No
Bio:1:0:1.19	7.89	10.26	0.19	1.396	633.71±54.2	No
Bio:1:0.75:0	7.67	10.74	0.219	1.63	648.2±39.11	No
Bio:1:0.75:0.124	9.48	7.56	0.204	1.25	524.59±150.74	No
Bio:1:0:0.124	11.47	14.05	0.213	1.26	493.98±76.08	No

Descripción: La columna de desintegración fue bajo condiciones ambientales y a corto plazo. En la columna de Dimensiones los valores representan la pérdida en porcentaje. D= Diámetro de la bioespuma híbrida. L= Largo de la bioespuma híbrida. Wo= Peso en seco de la bioespuma. Wt= Peso en húmedo de la bioespuma.

En cuanto a la capacidad de adsorción de agua o hinchamiento nos da una explicación del comportamiento de las bioespumas en cuanto si el agua es absorbida o en su defecto, si estas son hidrofóbicas. En la Tabla 9 sexta columna se aprecia que el porcentaje de hinchamiento es entre 270% a 730%, donde para el caso de la Bio:1:0:0 es de 730% mientras que la muestra Bio:1:0.75:1.19 tiene un hinchamiento de 271%. Estudios similares como el de Lu y cols. (2021) donde trabaja con bioespumas de celulosa modificando la cantidad de celulosa usada durante la síntesis obtuvo resultados alrededor 440% a 480% donde entre más celulosa usaba, mayor era el porcentaje de hinchamiento. Otro trabajo realizado por Feng y cols. (2019) con bioespumas de celulosa modificadas con fibras de seda obtuvo como resultados de hinchamiento de hasta un 80%. Las bioespumas híbridas sintetizadas en este trabajo muestran valores de hinchamiento mayor a los trabajos mencionados.

Las bioespumas híbridas tienen una correlación inversa entre el porcentaje de hinchamiento y el diámetro, donde a mayor hinchamiento menor cambio en el diámetro de las bioespumas. Por ejemplo, la bioespuma Bio:1:0:0 tiene un porcentaje de hinchamiento de 730% y un cambio en el diámetro de 6.67% (Tabla 9).

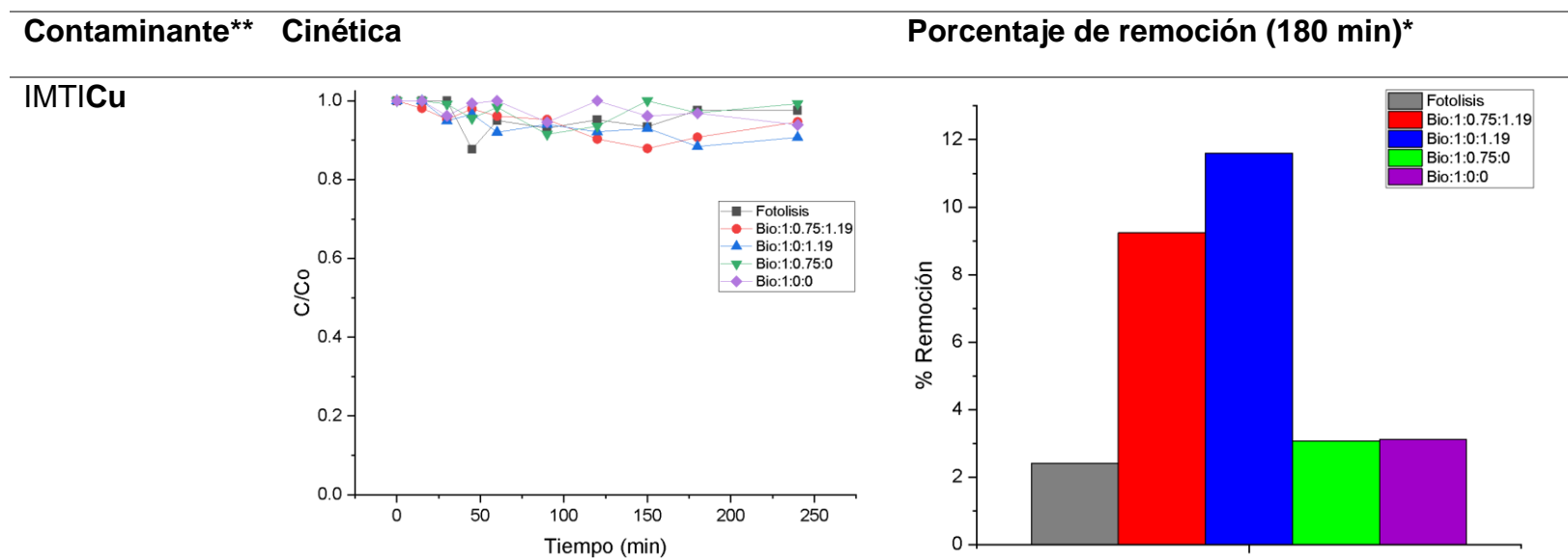
La última columna de la Tabla 9 muestra la estabilidad de la bioespuma en agua ya que es importante porque el propósito de este trabajo es probar su eficiencia en agua. En este sentido las bioespumas híbridas permanecen intactas, es decir, no se desintegran en condiciones de temperatura ambiente en contacto con agua. Sin embargo, si la temperatura aumenta a 50°C la estabilidad se ve comprometida. Por lo que los experimentos de remoción fueron realizados en un sistema de reacción con temperatura máxima de 24°C para mantener la integridad de las bioespumas híbridas.

VI.6 Remoción de plaguicidas con bioespumas híbridas

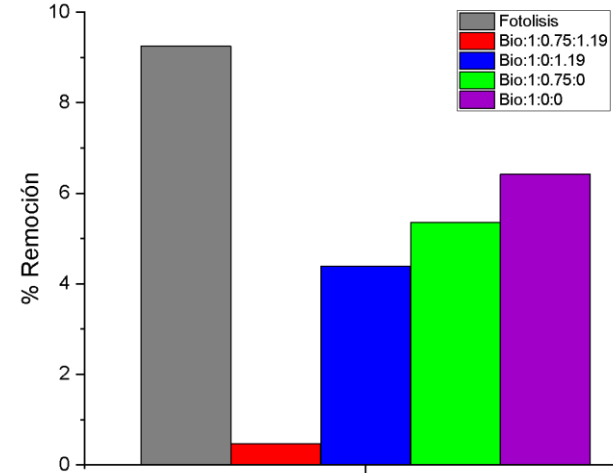
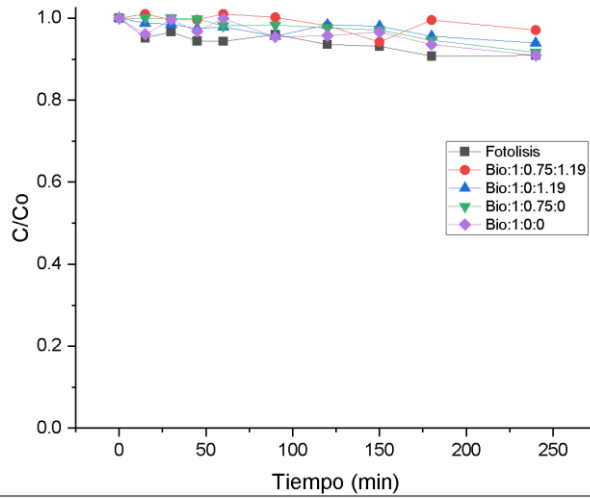
VI.6.1 Remoción en reactor fotocatalítico.

Los resultados derivados de la cinética de remoción de contaminantes se presentan en la Tabla 10. Se observa la cinética de remoción presentada en la segunda columna de la Tabla 10 la cual refiere la concentración normalizada C/C_0 en función del tiempo, en tanto que el porcentaje de remoción a 180 min se observa en la tercera columna. Cabe mencionar que, durante la fase de remoción se utilizaron las bioespumas híbridas con dosis de ZnO de 0.5 g L⁻¹ ya que para la dosis de 0.0375 g L⁻¹ no se tuvieron resultados de remoción.

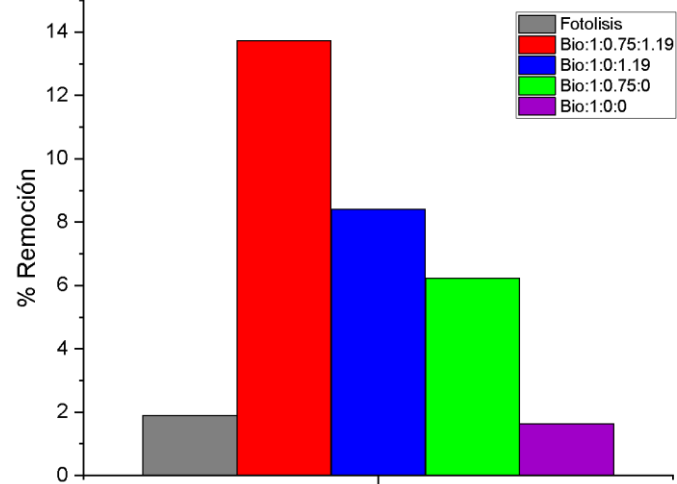
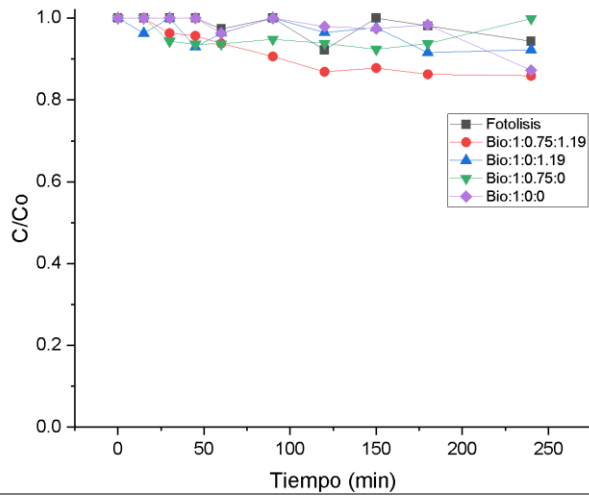
Tabla 10. Resultados obtenidos durante el proceso de remoción a pH 6, exposición UV 254 nm y dosis de ZnO a 0.5 g L⁻¹.



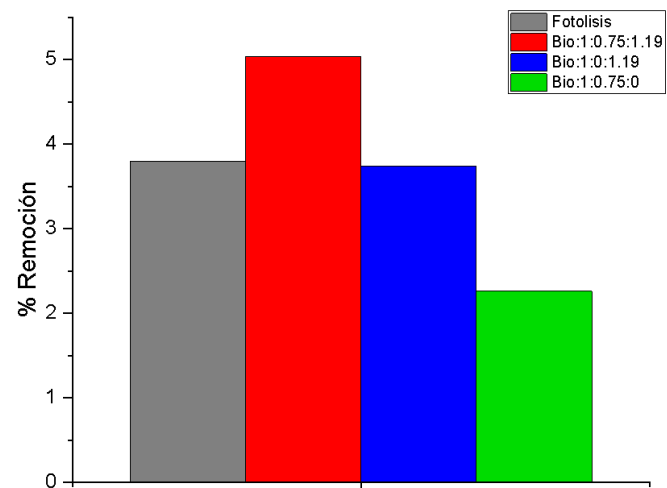
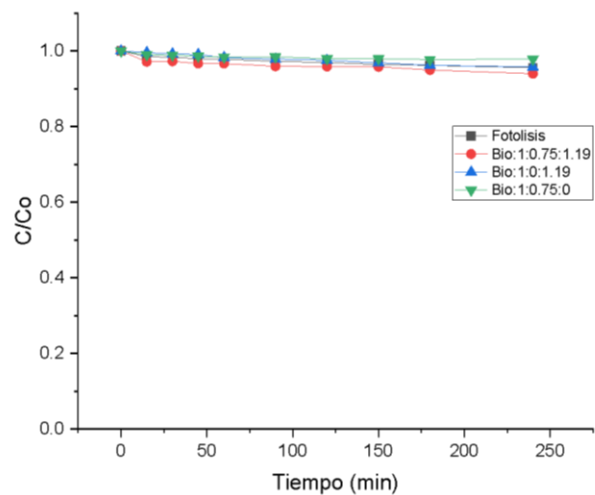
IMTI



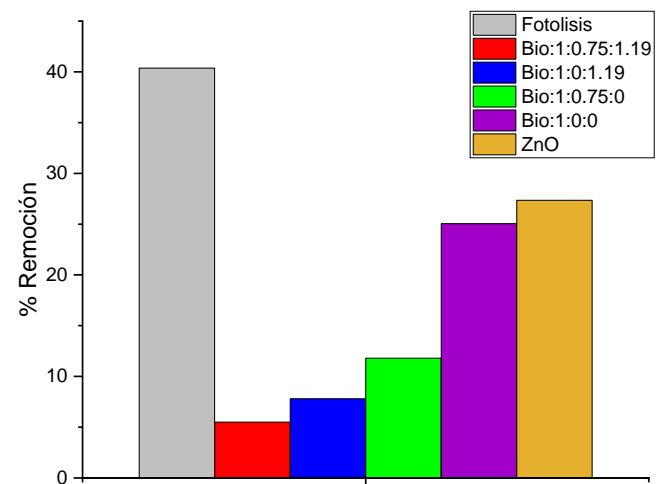
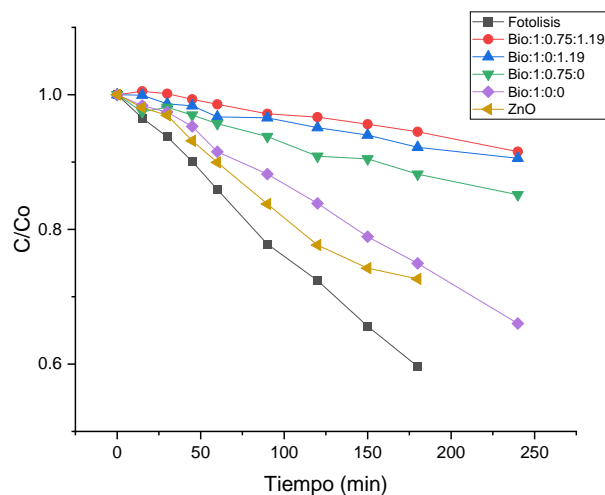
Cobre



Tiacloprid***



Imidacloprid



*El porcentaje de remoción se tomó en cuenta a los 180 min de encendida la lámpara. **En negrita se muestra el contaminante analizado.

*** Durante la experimentación con tiacloprid y la Bio:1:0:0, se tuvo un problema técnico que evitó su análisis.

VI.6.2 Remoción individual.

Durante esta fase de remoción individual se tiene como resultados que para la remoción del imidacloprid durante la fotólisis tiene eficiencias de remoción del 40% siendo el de mayor porcentaje entre los tratamientos. El tratamiento con ZnO resulta en remoción del 27.3%, lo que indica que los sitios activos de ZnO están disponibles para la remoción de imidacloprid aunque en menor medida que la fotólisis.

En cuanto a los tratamientos con bioespumas híbridas se tiene una remoción del 25% con Bio:1:0:0, lo que indica que la bioespuma a base de celulosa por sí sola tiene capacidad para retener imidacloprid usando las condiciones experimentales en este trabajo.

Las bioespumas híbridas con zeolitas LTA (Bio:1:0.75:0) y con ZnO (Bio:1:0:1.19) remueven 11.8% y 7.8% de imidacloprid, respectivamente. De este resultado se interpreta que la zeolita LTA, conocida por su capacidad adsorbente de contaminantes, demostró ser mejor en la remoción de imidacloprid que el ZnO cuando están inmovilizadas en la bioespuma híbrida. Una segunda interpretación de los resultados indica que los sitios activos de ZnO fueron inhibidos por su inmovilización en la bioespuma de celulosa (bioespuma Bio:1:0:1.19). El efecto de inhibición de la remoción de imidacloprid por efecto de la inmovilización fue incluso agravado con la combinación de zeolita LTA y ZnO en la bioespuma híbrida (bioespuma Bio:1:0.75:1.19).

Con fines comparativos de la remoción de imidacloprid se tiene que Narayanan y cols (2020) tuvieron una remoción de imidacloprid del 75% a las 2 horas de contacto con una celulosa sintetizada de tal manera que tuviera enlaces carboximetilos (Anexo S 5).

Para el caso del tiacloprid durante la fotólisis se tiene una remoción del 3.8%. En cuanto a los tratamientos con bioespumas híbridas no se pudieron obtener datos acerca del comportamiento con la Bio:1:0:0.

Por otra parte, las bioespumas híbridas con LTA (Bio:1:0.75:0) y ZnO (Bio:1:0:1.19) tienen remociones del 2.26% y 3.74% de tiacloprid, respectivamente. Esto nos dice que la capacidad fotocatalizadora del ZnO tiene mejores resultados que la capacidad adsorbente de la zeolita. Se especula que la capacidad de ambos fotocatalizadores microporosos se ven afectados, pudiendo no verse atraído el tiacloprid a los sitios activos de remoción que generan ambos fotocatalizadores microporosos durante la cinética.

En cuanto a la Bio:1:0.75:1.19 se tiene una remoción del 5% que es superior a los demás tratamientos bajo las condiciones experimentales de este trabajo, lo que indica una sinergia entre la zeolita LTA y el ZnO. Comparando un trabajo realizado por Navarra y cols., (2023) alcanzan una remoción de tiacloprid de hasta el 92% a 30 min de contacto con aerogeles modificados con TiO_2 .

Para el caso del cobre, la fotólisis alcanzó el 1.8% de remoción y con la Bio:1:0:0 tiene una remoción del 1.6%, no teniendo una diferencia muy marcada con la fotólisis.

Mientras que para las bioespumas híbridas con zeolita LTA (Bio:1:0.75:0) y ZnO (Bio:1:0:1.19) tuvieron remociones del 6.23% y 8.4% de cobre, respectivamente. Lo que indica que la presencia de zeolita LTA y ZnO en las bioespumas de manera individual incrementa hasta 4 veces más la capacidad de remoción de este contaminante. Este comportamiento de incremento en la capacidad de remoción se ve aún más con la Bio:1:0.75:1.19 la cual tiene una capacidad de remoción del 13.72% lo que equivale a 6.53 mg g^{-1} de bioespuma híbrida. Esto la convierte en la mejor bioespuma híbrida a comparación de los demás tratamientos en cuestión de remoción de cobre de manera individual y demostrando una sinergia entre la zeolita LTA y el ZnO. Otros estudios han logrado remociones que van de 13 mg g^{-1} hasta 185 mg g^{-1} , variando la forma de utilizar celulosa que va desde fibras sin modificaciones hasta nanocristales de celulosa estabilizados electrostáticamente (Sehaqui y cols., 2014; X. Zhang y cols., 2014; Sheikhi y cols., 2015)(Anexo S 5).

Resumiendo podemos ver que el efecto de la Bio:1:0:1.19 es mayor que la Bio:1:0.75:0 en ambos contaminantes (tiacloprid y cobre), lo que nos dice que la eficiencia del ZnO para remover contaminantes es mayor que el de las zeolitas LTA, lo cual se corrobora con los estudios realizados por Tasso Guaraldo y cols., (2021) y Abramović y cols., (2013) donde el primero trabajó con fibras de celulosa con ZnO y el segundo con arcillas para la remoción de contaminantes orgánicos y plaguicidas demostrando que el ZnO tiene eficiencias de hasta el 100% en óptimas condiciones superando a la remoción por parte de las arcillas que llegan hasta un 99%.

La remoción de contaminantes depende de varios factores en los que podemos encontrar el flujo, donde a menor flujo de agua, mayor eficiencia de remoción (Navarra y cols., 2023; Tasso Guaraldo y cols., 2021); la solubilidad del contaminante, donde a mayor solubilidad, menor remoción (Narayanan y cols., 2020); el pH, donde se ha demostrado que cada contaminante es removido de manera eficaz a distintos valores de pH donde los óptimos para plaguicidas es de 4 a 6 (Abramović y cols., 2013; Rana y cols., 2021). En el trabajo realizado no se modificaron las condiciones de remoción por lo que si se utilizarán las condiciones óptimas se tendrían porcentajes de remoción mayores a los obtenidos.

VI.6.3 Remoción en mezcla.

Para el caso de remoción en la mezcla IMTI, donde solo se da seguimiento a imidacloprid mostrado en las columnas de concentración y % de remoción de la tabla 10 se observa que la fotólisis realizada tuvo valores de hasta un 9%, la cual fue mayor entre los tratamientos.

Para las bioespumas híbridas, la de mayor remoción fue la Bio:1:0:0 con un 6.42% donde a pesar de que es la de mejor resultado y se tiene el mismo comportamiento entre la remoción individual y en mezcla, se observa una clara diferencia en porcentajes de remoción. Esto pudiéndose deber a la combinación de contaminantes, donde se ven afectados los espacios de remoción por parte de las bioespumas.

Pasando a las bioespumas híbridas con zeolita LTA (Bio:1:0.75:0) y ZnO (Bio:1:0:1.19) se observan remociones del 5.35% y 4.39%, respectivamente. Teniendo un comportamiento similar al presentado durante la remoción individual, donde la capacidad adsorbente de la zeolita es mejor que el efecto fotocatalizador del ZnO.

En cuanto a la Bio:1:0.75:1.19, se tiene una remoción <1% lo que indica una inhibición, la cual podría estar dada por la combinación de contaminantes (imidacloprid y tiacloprid) aunada a la combinación de zeolita LTA y ZnO en la bioespuma.

En cuanto a la mezcla IMTICu, donde se le da seguimiento al cobre, se obtuvieron resultados del 2% en fotólisis lo cual fue un valor menor entre tratamientos. En cuanto a los tratamientos con bioespumas híbridas la Bio:1:0:0 tiene una remoción del 3.1%, lo que indica que la capacidad absorbente de la bioespuma ayuda a la remoción de cobre.

En cuanto a las bioespumas híbridas con zeolita (Bio:1:0.75:0) y ZnO (Bio:1:0:1.19) se tienen remociones del 3% y 11.6%, respectivamente, marcándose una diferencia entre ambas bioespumas híbridas, siendo las de mejor eficiencia las de ZnO.

En esta mezcla de IMTICu, se observa que la Bio:1:0.75:1.19 tuvo resultados con un 9.24% de remoción, si bien se tiene un buen porcentaje de remoción, se observa una disminución en comparación con la Bio:1:0:1.19, pudiéndose deber a un efecto inhibitorio entre zeolita LTA y ZnO.

Para fines comparativos tenemos que en el trabajo realizado por Acero y cols. (2019) se trabajó con mezclas de plaguicidas por ejemplo el tiametoxam, imidacloprid, tiacloprid, etc. Se reporta una remoción del 100% de imidacloprid y tiacloprid en 10 y 20 min, respectivamente, utilizando una lámpara UV de 254 nm a pH 7 con iones persulfatos como agente de remoción.

Hasta el momento son pocos los trabajos con estas mismas condiciones de mezclas, por lo que no se han podido establecer puntos de comparación. Sin embargo, si se ha podido definir ciertos factores que afectan la remoción de los contaminantes en mezcla, entre los

cuales se encuentran el tamaño molecular, peso y estructura de los contaminantes (Acero y cols., 2019; Rana y cols., 2021). En este trabajo no se logró observar el efecto antes mencionado debido al traslape e interferencia de señales que existe durante las lecturas por UV-vis de los contaminantes en mezcla.

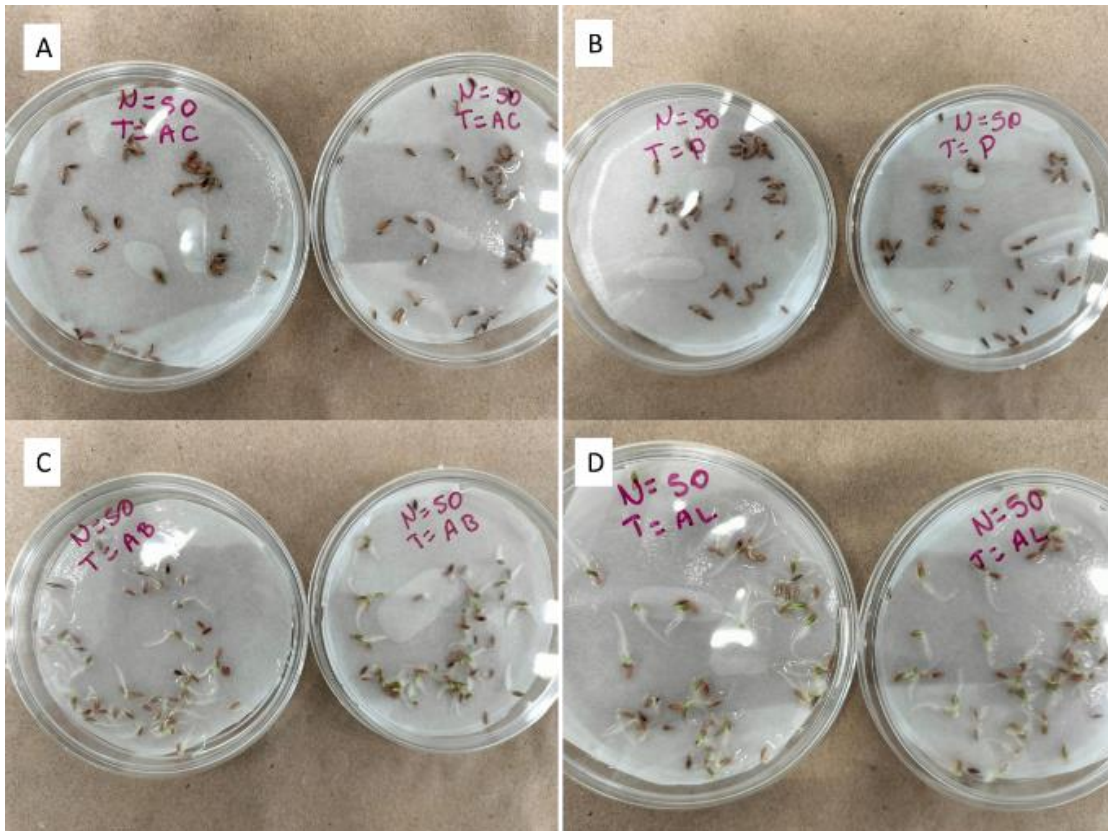
VI.7 Estrés biológico.

VI.7.1 Germinación.

Durante el proceso en la germinación de las semillas con los tratamientos se observó que los tratamientos IMTICu_Bio:1:0.75:1.19 e IMTICu no tuvieron desarrollo de raíces durante los primeros 7 días de germinación y al paso de los días no presentaron raíces (Figura 17A y 17B) lo cual se esperaba por la concentración de cobre presente en el tratamiento (280 a 300 mg L⁻¹), ya que en trabajos con metales pesados el cobre tuvo efectos de inhibición de germinación desde 1mg L⁻¹ (Aguirre y cols., 2022). Y en otros el efecto de inhibición en germinación se ve afectada por la disminución de la actividad amilasa por la alta concentración de cobre (Singh y cols., 2007).

Los tratamientos con H₂O con Bio:1:0:0 y H₂O tuvieron un porcentaje de germinación del 96% donde se observaron plántulas con 1.5 cm aprox. (Figura 17C y 17D) que siguieron creciendo hasta los 15 días con un promedio de 3 cm de largo.

Figura 17. Fotografías de semillas de lechuga regadas con los distintos tratamientos.



Descripción: semillas de lechuga a los 7 días de germinación donde A) el tratamiento con IMTICu_Bio:1:0.75:1.19 no presenta germinación; B) tratamiento con IMTICu no presenta germinación; C) tratamiento H₂O con Bio:1:0:0 con presencia de raíces; D) tratamiento con H₂O con presencia de raíces.

VI.7.2 Presencia de especies reactivas al oxígeno.

Con la técnica de DBA se pudieron observar los efectos de los tratamientos en la acumulación de peróxido de hidrógeno que se presenta un color marrón dentro de la raíz como se observa en la Figura 18. En los tratamientos donde si hubo desarrollo de raíces, algunas muestras de la población acumularon peróxido de hidrógeno. Cabe mencionar que no hubo diferencias entre el tratamiento de H₂O con Bio:1:0:0 y el de H₂O, esto al hacer un conteo de plantas con presencia de peróxido de hidrógeno entre tratamientos donde la primera tuvo un total de 17 plantas y el segundo 16.

Figura 18. Imagen obtenida de microscopía óptica a 10X del sistema radicular de lechugas.



Descripción: se observa las raíces de las lechugas a los 15 días de germinación donde el tratamiento con H₂O con Bio:1:0:0 (A) muestra peróxido de hidrógeno dentro de las paredes celulares (flechas negras); de la misma forma el tratamiento con H₂O (B) presenta peróxido de hidrógeno.

La presencia de peróxido de hidrógeno puede deberse a distintos factores ya sea por estrés causado por un daño en las paredes celulares o por alguna reacción de defensa de intento de penetración de algún hongo (Mellersh y cols., 2002). La técnica con DBA puede identificar la presencia de especies reactivas al oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), entre las que está el peróxido de hidrógeno, las cuales se presentan cuando existe alguna reducción en el sistema protector antioxidante y dependiendo la cantidad de los ROS es la existencia de activación de señales que podrían indicar la presencia de algún patógeno (Fester & Hause, 2005) o muertes celulares (Apel & Hirt, 2004; Veal & Day, 2011). En los tratamientos con agua (H₂O) y un tratamiento con celulosa (H₂O con

Bio:1:0:0) la presencia de peróxido de hidrógeno se encuentra en mayor parte aprox. 1 cm de la cofia.

VI.7.3 Índice mitótico.

En cuanto al índice mitótico en células de raíz de lechuga presentado en la Tabla 11 el porcentaje promedio de índice mitótico del tratamiento H₂O fue de 4.6% y se observó un ligero incremento con H₂O_Bio:1:0:0 hasta 5.7%. Debido a la nula germinación en tratamientos IMTICu_Bio:1:0.75:1.19 y IMTICu, el índice mitótico no pudo ser medido.

Lo anterior coincide con los resultados obtenidos con cebolla donde el porcentaje promedio de índice mitótico del tratamiento H₂O fue de 2% y fue el más bajo en comparación con el resto de los tratamientos. Se observó un incremento de casi 3 veces para el tratamiento con H₂O con Bio1:0:0 con un 6.8% (Tabla 11).

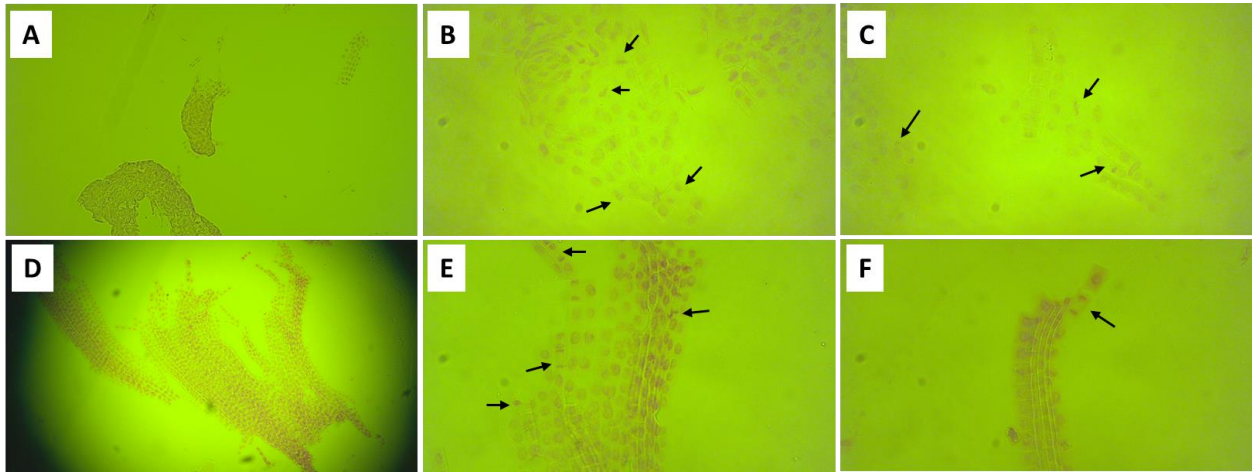
Tabla 11. Efecto de tratamientos en el índice mitótico de células de raíz en lechuga (*Lactuca sativa*) y cebolla (*Allium cepa*).

Tratamiento	Lechuga		Cebolla	
	Células totales	IM ± SD (%)	Células totales	IM ± SD (%)
H ₂ O	1287	4.587 ± 2.428	3543	1.981 ± 0.795
H ₂ O con Bio:1:0:0	1480	5.662 ± 1.954	2641	6.804 ± 0.911
IMTICu_Bio:1:0.75:1.19	ND	0	2746	2.952 ± 1.164
IMTICu	ND	0	1688	4.809 ± 1.318

IM: promedio de índice mitótico. SD: desviación estándar.

En cuanto a las fases de división celular para los tratamientos H₂O y H₂O_Bio:1:0:0 se observan fases como la metafase, telofase e interfases sin alteraciones evidentes (Figura 19). En el caso de cebolla para los mismos tratamientos se observan anafase, profase, metafase y telofase sin alteraciones contrario a los tratamientos IMTICu_Bio:1:0.75:1.19 y IMTICu donde se presentaron anomalías como células bi- y tri-nucleadas, elongaciones del núcleo, adhesividad en cromosoma en telofase y puentes en telofase (Anexos S 6).

Figura 19. Imagen obtenida por microscopía óptica a 10X y 40X donde se muestran anomalías en la división celular de lechuga.



Descripción: División mitótica en raíces de lechuga a 10X (A, D) y 40X (B, C, E, F). Tratamientos: H₂O (A, B, C) y H₂O con Bio:1:0:0 (D, E, F). Las flechas negras indican algunas fases mitóticas.

Durante el experimento se observó un poco crecimiento de raíces de cebolla en los tratamientos con plaguicidas, el cual puede deberse a alteraciones mutagénicas causadas por metales pesados donde en su mayoría son puentes de anafase, células alargadas y sin núcleo similares a los reportados por Rodríguez (2022) donde de igual manera se concluye que a mayor cantidad de contaminante es mayor las anomalías presentadas. Así mismo se observan rompimientos de cromosomas y malformación de células con núcleos periféricos similares a los reportados por Manrique y cols. (2011).

Los resultados mostrados en la Tabla 11 indican que las bioespumas promueven la división celular al tener valores superiores al testigo presentado, aunque en los tratamientos con plaguicidas la mayor parte presentan aberraciones, lo que puede causar malformaciones por la proliferación descontrolada de células anómalas llegando a formar tumores (R. Valencia y cols., 2013). También puede haber un efecto tóxico por parte del ZnO, presente en el tratamiento IMTICu_ Bio:1:0.75:1.19, donde se ha comprobado que a concentraciones entre 10-2000 mg L⁻¹ causan efectos fitotóxicos a las plantas (Rajput y cols. 2018).

Como conclusión general de este apartado, se observa que las muestras tratadas con H₂O y H₂O con Bio:1:0:0 en relación con el índice mitótico y la presencia de ROS, pueden estar relacionadas más a factores por procesos fisiológicos de la planta o a algún daño causado durante su manejo que debido a una toxicidad por parte las bioespumas híbridas o a alguno de sus componentes. En tanto que para los tratamientos con IMTICu_Bio:1:0.75:1.19 e IMTICu los resultados obtenidos presentan un incremento de división celular pero las células de estos tratamientos presentan anomalías similares a lo descrito como toxicidad probablemente debido a las concentraciones manejadas de plaguicidas y el metal trabajado , además visto por la nula germinación de semillas de lechuga y el poco desarrollo de raíces de cebolla.

VII. CONCLUSIONES

- En el actual estudio se comprobó que el método de síntesis utilizado para las bioespumas, crean estructuras de celulosa microporosas capaces de soportar cargas de zeolita LTA y ZnO en distintas proporciones sin haber colapsos en su estructura además de obtener ciertas mejoras como: resistencia a la desintegración en agua; aumento de resistencia térmica a la descomposición conforme a su contenido de fotocatalizadores microporosos, y; dependiendo de la cantidad de fotocatalizadores microporosos se ve afectada la hidrofiliidad de las bioespumas híbridas.
- Durante la remoción de contaminantes de manera individual, para el imidacloprid la fotólisis es superior a los tratamientos con bioespumas. Las bioespumas con zeolita LTA (Bio:1:0.75:0) y ZnO (Bio:1:0:1.19) mostraron ser eficientes de manera individual, contrario a la Bio:1:75:1.19 donde el porcentaje de eficiencia se vio muy reducido posiblemente debido a una inhibición entre sus componentes. En cuanto al cobre y el tiacloprid, el mejor tratamiento fue con la bioespuma híbrida Bio:1:0.75:1.19, encontrándose una sinergia por parte de los fotocatalizadores microporosos para la remoción de estos contaminantes. En cuanto a la remoción de cobre en la mezcla de contaminantes (IMTICu) la bioespuma híbrida de mejor remoción fue la Bio:1:0:1.19, la cual era la de mayor carga de ZnO. Para la remoción de imidacloprid en mezcla dual (IMTI) la bioespuma híbrida de mejor remoción fue la Bio:1:0:0 la cual no tenía cargas fotocatalizadoras teniendo el mismo comportamiento que su contraparte individual de imidacloprid. Estos resultados bajo las condiciones experimentadas (pH 6, UV 254 nm, flujo 1.56 L h⁻¹, dosis de bioespuma híbrida de 1.6 g L⁻¹, imidacloprid 25 mg L⁻¹, tiacloprid 20 mg L⁻¹ y cobre 300 mg L⁻¹) fueron menores a las esperadas.
- En cuanto a la interacción con especies agrícolas se encontró que el agua tratada con bioespumas híbridas (IMTICu_Bio:1:0.75:1.19) no permite la

germinación de las plántulas de lechuga, lo que indica que el contenido de contaminantes en el agua tratada aún es alto. También se demuestra que las bioespumas a base de celulosa no son una fuente tóxica y que por lo tanto no se ve afectada la germinación del material vegetativo, así como en su desarrollo a nivel celular.

VIII. PERSPECTIVAS

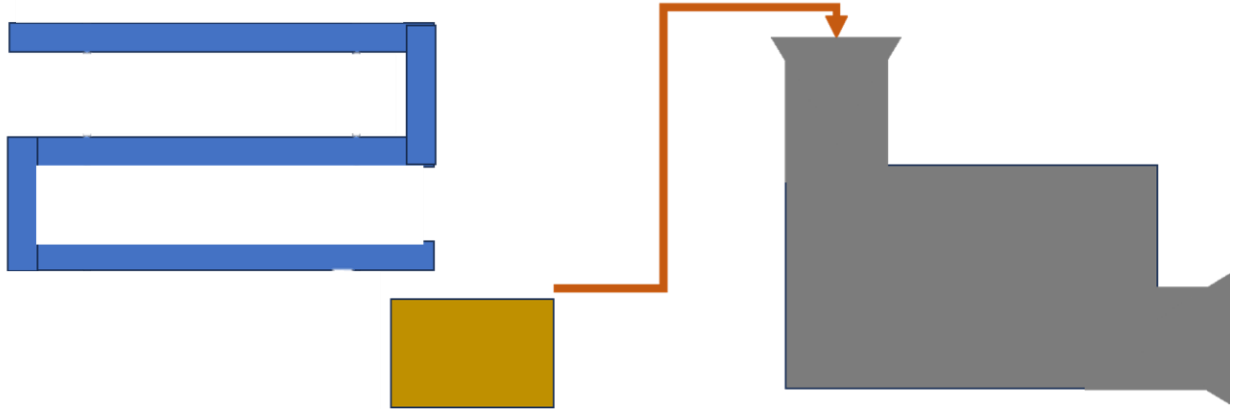
A pesar de que se pueden encontrar trabajos con bioespumas (por ejemplo Lorevice y cols. (2020); L. Valencia y cols. (2019), etc en diversidad de medios de divulgación científica, no todos realizan una caracterización en XRD, por lo que hay comportamientos de este análisis como el desfase de picos, el comportamiento dado por la interacción entre la zeolita LTA y el ZnO, etc. que tienen oportunidades de discusión.

Así mismo, hay pocos trabajos relacionados con bioespumas híbridas lo que da un campo de exploración muy grande para la investigación, tanto en el comportamiento de estas bioespumas con lo que viene siendo la carga de fotocatalizadores que puede soportar, definir el tipo de carga ideal para la remoción de ciertos contaminantes, pruebas de la afinidad con contaminantes para su remoción, profundizar en el efecto inhibitor entre las cargas fotocatalizadoras y el probar añadiendo aditivos para su resistencia térmica en agua.

Las bioespumas híbridas tienen un campo de exploración donde se puedan realizar trabajos para conocer su influencia en el desarrollo de material vegetal tanto a niveles celulares como a niveles fenotípicos.

El trabajo con bioespumas híbridas tiene muchas oportunidades de investigación en laboratorio y campo (Figura 20) así como de mejora continua, ya que se trata de un material que por sus componentes (celulosa) puede traer beneficios a la sociedad al tener una alternativa amigable con el medio ambiente para la remoción de distintos contaminantes en agua.

Figura 20. Representación de la ubicación del reactor fotocatalítico (gris) en un sistema hidropónico (azul).



Descripción: se recolecta el agua utilizada en hidroponía (cuadro amarillo) y esta se vacía dentro del reactor el cual está integrado dentro de la máquina (gris) con lámpara UV y un sistema de bombeo que ayuda a que el agua circule pasando varias veces a través de la bioespuma dentro del reactor, para luego ser expulsada.

IX. REFERENCIAS

- Abramović, B. F., Banić, N. D., & Krstić, J. B. (2013). Degradation of thiacloprid by ZnO in a laminar falling film slurry photocatalytic reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(14), 5040–5047. <https://doi.org/10.1021/ie400194m>
- Acero, J. L., Real, F. J., Javier Benitez, F., & Matamoros, E. (2019). Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: Kinetics and effect of real water constituents. *Separation and Purification Technology*, 211, 218–226. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.09.076>
- Agrospec S.A. (2021). *Hoja de datos de seguridad tiacloprid*. https://www.agrospec.cl/wp-content/uploads/2022/05/HDS_TIACLOPRID-480-SC_12.2021.pdf
- Aguirre, H., Viteri, P., León, P., Mayía, Y., Cobos, P., Mero, M., & Pernía, B. (2022). Phytotoxicity of cadmium on the germination and initial growth of Ecuadorian maize varieties. *Bioagro*, 34(1), 3–14. <https://doi.org/10.51372/bioagro341.1>
- Andrunik, M., & Bajda, T. (2021). Removal of pesticides from waters by adsorption: Comparison between synthetic zeolites and mesoporous silica materials. A review. *Materials*, 14(13), 3532. <https://doi.org/10.3390/MA14133532/S1>
- Apel, K., & Hirt, H. (2004). Reactive oxygen species: Metabolism, oxidative stress, and signal transduction. *Annual Review of Plant Biology*, 55, 373–399. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.55.031903.141701>
- Basuki, M. A., Suryanto, H., Larasati, A., Puspitasari, P., & Mujiono. (2019). The effect of ZnO addition against crystallinity and water absorption capacity of biofoam based cassava starch reinforced bacterial cellulose. *AIP Conference Proceedings*, 2120(2019). <https://doi.org/10.1063/1.5115692>

- Bautista, F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Universidad Autónoma de Yucatán. (pp. 17–21). ISBN: 968-7556-82-x.
- Bayati, B., Babaluo, A. A., & Karimi, R. (2008). Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(14), 2653–2657. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.033>
- Becerra-Bracamontes, F., Sánchez-Díaz, J. C., Arellano-Ceja, J., González-Álvarez, A., & Martínez-Ruvalcaba, A. (2009). Efecto del pH y la concentración del fosfato dibásico de sodio en las propiedades de hinchamiento de hidrogeles de quitosana. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 8(1), 121–126. www.amidiq.org
- Berberidou, C., Kitsiou, V., Lambropoulou, D. A., Michailidou, D., Kouras, A., & Poullos, I. (2019). Decomposition and detoxification of the insecticide thiacloprid by TiO₂-mediated photocatalysis: kinetics, intermediate products and transformation pathways. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, jctb.6034. <https://doi.org/10.1002/jctb.6034>
- Carbonel, Dalia. (2018). Adsorción de cadmio, cobre y plomo en bentonita, caolín y zeolitas naturales y modificadas: Una revisión de los parámetros de operación, isoterma y cinética. Scielo. 23. <https://doi.org/10.14483/23448393.13418>
- CEDRSSA. (2020). *Impacto del uso de plaguicidas en el sector agropecuario*. <http://www.cedrssa.gob.mx/files/b/13/54IMPACTO%20DE%20LOS%20PLAGUICIDAS.pdf>
- Celis, J., Marco, Sandoval., Zagal, E., & Briones, M. (2006). Efecto de la adición de biosólidos urbanos y de salmonicultura sobre la germinación de semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.) en un suelo Patagónico. *Revista de la ciencia del*

suelo y nutrición vegetal, 6(3), 13–25. <https://doi.org/10.4067/S0718-27912006000300002>

Choi, H. J., Yu, S. W., & Kim, K. H. (2016). Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 482–489. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2016.03.005>

Čižmar, T., Panžić, I., Capan, I., & Gajović, A. (2021). Nanostructured TiO₂ photocatalyst modified with Cu for improved imidacloprid degradation. *Applied Surface Science*, 569. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.151026>

Collins, F., Rozhkovskaya, A., Outram, J. G., & Millar, G. J. (2020). A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. *Microporous and Mesoporous Materials*, 291, 109667. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109667>

Costafreda, J., Fundación, M., Pardo, G., Alfonso, D., Sánchez, M., & Luis Costafreda Velázquez, I. J. (2018). *Zeolitas naturales de Iberoamerica*. Fundación Gómez Pardo Alenza. Madrid, España. ISBN: 978-8409-00125-5. <https://www.fundaciongomezpardo.es/>

Djurišić, A. B., Chen, X., Leung, Y. H., & Man Ching Ng, A. (2012). ZnO nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(14), 6526–6535. <https://doi.org/10.1039/c2jm15548f>

DOF. (2022). *NOM-001-SEMARNAT-2021*. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gsc.tab=0

Edwards, R., Rebedea, I., Lepp, N. W., & Lovell, A. J. (1999). An Investigation Into the Mechanism by Which Synthetic Zeolites Reduce Labile Metal Concentrations

in Soils. *Environmental Geochemistry and Health* 1999 21:2, 21(2), 157–173.
<https://doi.org/10.1023/A:1006677115486>

FAO. (2022a). *Acerca del Codex | CODEXALIMENTARIUS*. Codex Alimentarius.
<https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/about-codex/es/#c453333>

FAO. (2022b). *Plaguicidas | CODEXALIMENTARIUS*. Codex Alimentarius.
<https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/themes/pesticides/es/#c452840>

Feng, Y., Li, X., Zhang, Q., Ye, D., Li, M., You, R., & Xu, W. (2019). Fabrication of porous silk fibroin/cellulose nanofibril sponges with hierarchical structure using a lithium bromide solvent system. *Cellulose*, 26(2), 1013–1023.
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-2149-9>

Fester, T., & Hause, G. (2005). Accumulation of reactive oxygen species in arbuscular mycorrhizal roots. *Mycorrhiza*, 15(5), 373–379.
<https://doi.org/10.1007/s00572-005-0363-4>

Flores-Ramirez, J. A., Morales-Anzures, F., Salinas-Hernández, P., Castro-Arellano, J. J., Mejía-García, C., & Chávez-Rivas, F. (2021). Caracterización por XRD y UV-Vis-DR de nanocatalizadores CuO/ZrO₂. *XXVI Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas*, 1–6.
<https://www.esfm.ipn.mx/assets/files/esfm/docs/RNAFM/articulos-2021/XXVIRNAFM028.pdf>

Funes, A. (2019). *Cómo usar sulfato de cobre en piscinas y jardines*.
https://www.elespanol.com/como/usar-sulfato-cobre-piscinas-jardines/391711129_0.html

Garcés Giraldo, C., Fernando, L., Franco, M., Alejandro, E., Arango, S., & Julián, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Lasallista de investigación*. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>

- Gong, Y., Wang, Y., Tang, M., Zhang, H., Wu, P., Liu, C., He, J., & Jiang, W. (2022). A two-step process coupling photocatalysis with adsorption to treat tetracycline - Copper(II) hybrid wastewaters. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102710. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102710>
- Gonzalez, E. (2003, mayo 15). La importancia de la conservación del suelo frente a la erosión. *Vida rural*, 22–24. ISSN: 1133-8938. https://www.researchgate.net/publication/28277993_La_importancia_de_la_conservacion_del_suelo_frente_a_la_erosion
- González-Ugarte, A. S., Hafez, I., & Tajvidi, M. (2020). *Characterization and properties of hybrid foams from nanocellulose and kaolin-microfibrillated cellulose composite*. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73899-z>
- Gu, H., Zhou, X., Lyu, S., Pan, D., Dong, M., & Wu, S. (2020). Journal of Colloid and Interface Science Magnetic nanocellulose-magnetite aerogel for easy oil adsorption. *Journal of Colloid And Interface Science*, 560(1239), 849–856. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.084>
- Hao, L., Wang, C., Wu, Q., Li, Z., Zang, X., & Wang, Z. (2014). Metal-organic framework derived magnetic nanoporous carbon: Novel adsorbent for magnetic solid-phase extraction. *Analytical Chemistry*, 86(24), 12199–12205. <https://doi.org/10.1021/ac5031896>
- Hedin, N., Rzepka, P., Jasso-Salcedo, A. B., Church, T. L., & Bernin, D. (2019). Intracrystalline Transport Barriers Affecting the Self-Diffusion of CH₄ in Zeolites |Na₁₂|-A and |Na₁₂-xK_x|-A. *Langmuir*, 35(40), 12971–12978. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02574>
- Howard M. Resh. (2006). *Cultivos Hidroponicos. Una guía completa de los métodos actuales de cultivo sin suelo. Para técnicos y agricultores profesionales, así como para los aficionados especializados*. (5a ed., Vol. 1).

- InfoAgro. (2022). *Agricultura. El cultivo de la lechuga*.
<https://www.infoagro.com/hortalizas/lechuga.htm>
- Infobae. (2020). *Los cinco plaguicidas más usados en México están prohibidos en otros países por alto grado de toxicidad: INECC*.
<https://www.infobae.com/america/mexico/2020/07/13/los-cinco-plaguicidas-mas-usados-en-mexico-estan-prohibidos-en-otros-paises-por-alto-grado-de-toxicidad-inecc/>
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71–85. <https://doi.org/10.1039/c0nr00583e>
- IZA-SC. (2017). *Database of Zeolite Structures*. https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php
- Jacas-Rodríguez, A., Rodríguez-Pascual, P., Franco-Manzano, D., Contreras, L., Polop, C., & Rodriguez, M. A. (2020). Mixed matrix membranes prepared from polysulfone and linde type A zeolite. *Science and Engineering of Composite Materials*, 27(1), 236–244. <https://doi.org/10.1515/secm-2020-0022>
- Jansson, I., Suárez, S., Garcia-Garcia, F. J., & Sánchez, B. (2015). Zeolite-TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.022>
- Karzarjeddi, M., Laitinen, O., Mahkam, M., & Liimatainen, H. (2020). Zwitterionic hybrid aerobeads of binary metal organic frameworks and cellulose nano fibers for removal anionic pollutants. *Materials & Design*, 196, 109106. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109106>
- Khalfallah, W., Mehdi, M., & Talbi, Z. (2019). Traitement des lixiviats du Centre d'Enfouissement Technique de Hassi Bounif par l'utilisation de deux types d'adsorbants (Bentonite et Zéolithe LTA). *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 5(4), 1185–1196.

- Khamkure, S., Garrido-Hoyos, S. E., Gamero-Melo, P., & Reyes-Rosas, A. (2021). Synthesis and characterization of magnetic xerogel monolith as an adsorbent for As(V) removal from groundwater. *Processes*, 9(2), 1–15. <https://doi.org/10.3390/pr9020386>
- La huertina de Toni. (2018). *Plagas Y Enfermedades Mas Comunes Del Cultivo De La Lechuga*. <https://www.lahuertinadetoni.es/plagas-y-enfermedades-mas-comunes-del-cultivo-de-la-lechuga/>
- Lenntech. (2022). *Cobre (Cu) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>
- Liao, J., Luan, P., Zhang, Y., Chen, L., Huang, L., Mo, L., Li, J., & Xiong, Q. (2022). A lightweight, biodegradable, and recyclable cellulose-based bio-foam with good mechanical strength and water stability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107788. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107788>
- Lorevice, M. V, Mendonc, E. O., Orra, M., Borges, A. C., & Gouveia, R. F. (2020). Porous Cellulose Nano fi bril – Natural Rubber Latex Composite Foams for Oil and Organic Solvent Absorption. *ACS Applied Nano MaterialsApplied NanoMaterials*. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02203>
- Lorevice, M. V, Mendonça, E. O., Orra, N. M., & Borges, A. C. (s/f). *Porous Cellulose Nanofibril-Natural Rubber Latex Composite Foams for Oil and Organic Solvent Absorption*. 1–19. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02203>
- Lu, B., Lin, Q., Yin, Z., Lin, F., Chen, X., & Huang, B. (2021). Robust and lightweight biofoam based on cellulose nanofibrils for high-efficient methylene blue adsorption. *Cellulose*, 28(1), 273–288. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03553-4>

- Lugo-del Angel, M. (2016). Obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de tule (*Typha domingensis*). *Artículo Revista de Energía Química y Física Marzo*, 3(6), 31–38. www.ecorfan.org/bolivia
- Manrique, R. R., Marlyn Catalina, O. V., & Quesada, D. R. (2011). Pruebas de ecotoxicidad para establecer el potencial genotóxico del hipoclorito de sodio, mediante bulbos de cebolla *Allium cepa* L y semillas de lechuga *Lactuca sativa* L como bioindicadores. *Iteckne*, 8(1), 7–14. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4991543>
- Mellersh, D. G., Foulds, I. V., Higgins, V. J., & Heath, M. C. (2002). H₂O₂ plays different roles in determining penetration failure in three diverse plant-fungal interactions. *Plant Journal*, 29(3), 257–268. <https://doi.org/10.1046/j.0960-7412.2001.01215.x>
- Mendoza Meza, C. G. (2016). *Evaluación de la capacidad biosortiva de la cáscara de banano en la eliminación de cobre divalente (Cu⁺²) de una solución de sulfato de cobre pentahidratado, a escala laboratorio, mediante espectrofotometría visible*. 118. <http://biblioteca.ingenieria.usac.edu.gt/>
- Milojević-Rakić, M., Popadić, D., Ležaić, A. J., Jevremović, A., Vasiljević, B. N., Uskoković-Marković, S., & Bajuk-Bogdanović, D. (2022). MFI, BEA and FAU zeolite scavenging role in neonicotinoids and radical species elimination. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 24(2), 265–276. <https://doi.org/10.1039/D1EM00437A>
- Mo, L., Pang, H., Tan, Y., Zhang, S., & Li, J. (2019). 3D multi-wall perforated nanocellulose-based polyethylenimine aerogels for ultrahigh efficient and reversible removal of Cu(II) ions from water. *Chemical Engineering Journal*, 378(June), 122157. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122157>

- Mo, L., Shen, Y., Tan, Y., & Zhang, S. (2021). Ultralight and shapeable nanocellulose/metal-organic framework aerogel with hierarchical cellular architecture for highly efficient adsorption of Cu(II) ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 193, 1488–1498. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.10.212>
- Mondol, M. M. H., & Jhung, S. H. (2021). Adsorptive removal of pesticides from water with metal–organic framework-based materials. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 421). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129688>
- Naciones Unidas, O. (2022). *Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-development-goals/>
- Náfrádi, M., Hlogyik, T., Farkas, L., & Alapi, T. (2021). Comparison of the heterogeneous photocatalysis of imidacloprid and thiacloprid – reaction mechanism, ecotoxicity, and the effect of matrices. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6). <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106684>
- Narayanan, N., Gupta, S., & Gajbhiye, V. T. (2020). Decontamination of pesticide industrial effluent by adsorption–coagulation–flocculation process using biopolymer-nanoorganoclay composite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(12), 4775–4786. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02785-y>
- Navarra, W., Sacco, O., Vaiano, V., & Venditto, V. (2023). Pesticides Removal from Wastewater using a Pilot-scale Photocatalytic Reactor. *Chemical Engineering Transactions*, 98(January), 159–164. <https://doi.org/10.3303/CET2398027>
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., & Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and

devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 1–103.
<https://doi.org/10.1063/1.1992666>

Palomino, X. (2017) Tensión superficial.
<https://de.slideshare.net/ximenapalominomayta/tension-superficial-84127033>

Palsikowski, P. A., Roberto, M. M., Sommaggio, L. R. D., Souza, P. M. S., Morales, A. R., & Marin-Morales, M. A. (2018). Ecotoxicity Evaluation of the Biodegradable Polymers PLA, PBAT and its Blends Using *Allium cepa* as Test Organism. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(3), 938–945.
<https://doi.org/10.1007/s10924-017-0990-9>

Pan, Y., Zhang, Y., Huang, Y., Jia, Y., Chen, L., & Cui, H. (2022). Functional Ag-doped coralloid titanosilicate zeolite (CTS-Ag) for efficiently catalytic and photodegradative removal of free cyanides and copper/zinc-cyanide complexes in real wastewater. *Journal of Alloys and Compounds*, 926, 166848.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.166848>

Pinho, L. X., Azevedo, J., Miranda, S. M., Ângelo, J., Mendes, A., Vilar, V. J. P., Vasconcelos, V., & Boaventura, R. A. R. (2015). Oxidation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by heterogeneous photocatalysis using a tubular photoreactor packed with different TiO₂ coated supports. *Chemical Engineering Journal*, 266, 100–111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.023>

Portela, R., Jansson, I., Villarroel, M., Suárez, S., Sánchez, B., & Ávila, P. (2014). Propiedades de adsorción-fotoactividad de híbridos TiO₂-silicatopara la eliminación de formaldehído en el aire. *Congreso Iberoamericano de Catálisis*.

Rajput, V. D., Minkina, T. M., Behal, A., Sushkova, S. N., Mandzhieva, S., Singh, R., Gorovtsov, A., Tsitsuashvili, V. S., Purvis, W. O., Ghazaryan, K. A., & Movsesyan, H. S. (2018). Effects of zinc-oxide nanoparticles on soil, plants, animals and soil organisms: A review. *Environmental Nanotechnology*,

Monitoring and Management, 9(December 2017), 76–84.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.12.006>

Rakibuddin, M., & Ananthkrishnan, R. (2016). Novel nano coordination polymer based synthesis of porous ZnO hexagonal nanodisk for higher gas sorption and photocatalytic activities. *Applied Surface Science*, 362, 265–273.
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.11.206>

Ramón Garcia, M. L. (2007). *Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5*. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. 14-20.
<https://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/ManualJade65.pdf>

Rana, A. K., Mishra, Y. K., Gupta, V. K., & Thakur, V. K. (2021). Sustainable materials in the removal of pesticides from contaminated water: Perspective on macro to nanoscale cellulose. *Science of the Total Environment*, 797, 149129.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149129>

Rodríguez, N. C. (2022). *Citotoxicidad por plomo en Solanum lycopersicum L (Solanaceae)“tomate”*.29(1),185–204.
<http://doi.org/10.22497/arnaldoa.291.29112>

Rózsa, G., Náfrádi, M., Alapi, T., Schrantz, K., Szabó, L., Wojnárovits, L., Takács, E., & Tungler, A. (2019). Photocatalytic, photolytic and radiolytic elimination of imidacloprid from aqueous solution: Reaction mechanism, efficiency and economic considerations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 250, 429–439.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.01.065>

Sehaqui, H., de Larraya, U. P., Liu, P., Pfenninger, N., Mathew, A. P., Zimmermann, T., & Tingaut, P. (2014). Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater

treatment. *Cellulose*, 21(4), 2831–2844. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0310-7>

Sheikhi, A., Safari, S., Yang, H., & Van De Ven, T. G. M. (2015). Copper removal using electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(21), 11301–11308. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01619>

SIAP. (2020). Secretaria de agricultura y desarrollo rural, México. *Panorama-Agroalimentario-2020*. <https://www.gob.mx/siap/acciones-y-programas/panorama-agroalimentario-258035>

Singh, D., Nath, K., & Sharma, Y. K. (2007). Response of wheat seed germination and seedling growth under copper stress. *Journal of Environmental Biology*, 28(2 SUPPL.), 409–414. PMID:17929758.

Šoln, K., Žnidaršič, N., & Dolenc Koce, J. (2022). Root growth inhibition and ultrastructural changes in radish root tips after treatment with aqueous extracts of *Fallopia japonica* and *F. xbohemica* rhizomes. *Protoplasma*, 259(2), 343–355. <https://doi.org/10.1007/S00709-021-01668-4>

Šuligoj, A., Kete, M., Černigoj, U., Fresno, F., & Lavrenčič Štangar, U. (2021). Synergism in TiO₂ photocatalytic ozonation for the removal of dichloroacetic acid and thiacloprid. *Environmental Research*, 197. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110982>

Sun, J., Wu, Z., An, B., Ma, C., Xu, L., Zhang, Z., Luo, S., Li, W., & Liu, S. (2021). Thermal-insulating, flame-retardant and mechanically resistant aerogel based on bio-inspired tubular cellulose. *Composites Part B: Engineering*, 220(February), 108997. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108997>

Tang, J., Huang, X., Huang, X., Xiang, L., & Wang, Q. (2012). Photocatalytic degradation of imidacloprid in aqueous suspension of TiO₂ supported on H-

ZSM-5. *Environmental Earth Sciences*, 66(2), 441–445.
<https://doi.org/10.1007/s12665-011-1251-1>

Tasso Guaraldo, T., Wenk, J., & Mattia, D. (2021). Photocatalytic ZnO Foams for Micropollutant Degradation. *Advanced Sustainable Systems*, 5(5).
<https://doi.org/10.1002/adsu.202000208>

Toledo-Jaldin, H. P., Sánchez-Mendieta, V., Blanco-Flores, A., López-Téllez, G., Vilchis-Nestor, A. R., & Martín-Hernández, O. (2020). Low-cost sugarcane bagasse and peanut shell magnetic-composites applied in the removal of carbofuran and iprodione pesticides. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 7872–7885. doi: 10.1007/s11356-019-07089-4.

Tounsi, H., Mseddi, S., & Djemel, S. (2009). Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap. *Physics Procedia*, 2(3), 1065–1074. <https://doi.org/10.1016/J.PHPRO.2009.11.064>

Treacy, M. M. J. (1986). Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. *Applied Catalysis*, 21(2), 388–389. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81382-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81382-2)

Tubert, I., & Talanquer, V. (2018). Sobre adsorción. *Educación Química*, 8(4), 186–190. <http://revistas.unam.mx/index.php/req/article/view/66595>

UNA. (2022a). *imidacloprid*. Manual de plaguicidas en centroamerica. <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/331-imidacloprid>

UNA.(2022b). *Tiacloprid*.<http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/530-tiacloprid>

- Valencia, L., & Abdelhamid, H. N. (2019). Nanocellulose leaf-like zeolitic imidazolate framework (ZIF-L) foams for selective capture of carbon dioxide. *Carbohydrate Polymers*, 213, 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.011>
- Valencia, L., Rosas, W., Aguilar-Sanchez, A., Mathew, A. P., & Palmqvist, A. E. C. (2019). Bio-based Micro-/Meso-/Macroporous Hybrid Foams with Ultrahigh Zeolite Loadings for Selective Capture of Carbon Dioxide. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(43), 40424–40431. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11399>
- Valencia, R., Sanchez, J., Gomez, S., Cortés, J., Waliszewski, S., Fernandez, S., & Villalobos, R. (2013). Genotoxicidad de plaguicidas en sistemas vegetales. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 29, 133–157. ISSN: 0188-4999.
- Veal, E., & Day, A. (2011). Hydrogen peroxide as a signaling molecule. *Antioxidants and Redox Signaling*, 15(1), 147–151. <https://doi.org/10.1089/ars.2011.3968>
- Wang, Q., Zuo, W., Tian, Y., Kong, L., Cai, G., Zhang, H., Li, L., & Zhang, J. (2022). Flexible brushite/nanofibrillated cellulose aerogels for efficient and selective removal of copper(II). *Chemical Engineering Journal*, 450(P3), 138262. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138262>
- Wei, N., Yang, J., Dong, K., Fang, Y., & Qin, Z. (2022). Amino-functionalized bovine serum albumin amyloid fibrils aerogel for absorbing copper from water. *Journal of Cleaner Production*, 380(P1), 134955. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134955>
- Zarazúa-Martínez, R. D. (2020). *Síntesis y desempeño fotocatalítico de compositos de ZnO y TiO2 en la degradación de pesticidas sistémicos*. Universidad Autónoma de Tamaulipas.
- Zavareh, S., Farrokhzad, Z., & Darvishi, F. (2018). Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water.

Ecotoxicology and Environmental Safety, 155, 1–8.
<https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2018.02.043>

Zhang, G., Song, A., Duan, Y., & Zheng, S. (2018). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/zeolite composite for abatement of pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 255, 61–68.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.028>

Zhang, W., Wang, X., Zhang, Y., van Bochove, B., Mäkilä, E., Seppälä, J., Xu, W., Willför, S., & Xu, C. (2020). Robust shape-retaining nanocellulose-based aerogels decorated with silver nanoparticles for fast continuous catalytic discoloration of organic dyes. *Separation and Purification Technology*, 242, 116523. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.116523>

Zhang, X., Zhao, J., Cheng, L., Lu, C., Wang, Y., He, X., & Zhang, W. (2014). Acrylic acid grafted and acrylic acid/sodium humate grafted bamboo cellulose nanofibers for Cu²⁺ adsorption. *RSC Advances*, 4(98), 55195–55201.
<https://doi.org/10.1039/c4ra08307e>

Zhang, Y., Huang, L., Liu, L., Cao, X., Sun, C., & Lin, X. (2022). Metabolic disturbance in lettuce (*Lactuca sativa*) plants triggered by imidacloprid and fenvalerate. *Science of the Total Environment*, 802, 149764.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149764>

X. ANEXOS

S 1. Desintegración de bioespumas híbridas.

La finalidad de esta prueba consiste en conocer la estabilidad de las estructuras de las bioespumas híbridas en condiciones de humedad ya que se busca conocer la eficiencia de estas en agua con contaminantes.

En condiciones ambientales y corto plazo.

Por lo que se optó por realizar la prueba de desintegración en condiciones ambientales y corto plazo. Para ello se tomaron muestras de las bioespumas híbridas, las cuales se depositaron dentro de vasos de precipitado en un volumen de 50 ml de agua destilada y se colocaron las muestras dejando que la bioespuma híbrida absorba el agua por 5 min. Al término del tiempo, se comenzó a agitar mecánicamente el vaso. En caso de existir desprendimiento o de dilución de la bioespuma en el agua, se considera positivo su desintegración. La temperatura a la que se trabajó esta prueba fue a 24°C.

En condiciones de remoción.

Siguiendo el mismo principio se observó la integridad en condiciones de remoción con contaminantes. Las bioespumas híbridas se probaron dentro de dos sistemas de remoción distintos donde el primero consistió poner lámparas UV con una intensidad de 313 nm a 13 cm de distancia del reactor alcanzando una temperatura de 50°C generada por la misma cámara de envejecimiento; el segundo, consistió en una lámpara UV con una intensidad de 254 nm a una distancia de 27 cm de los reactores alcanzando una temperatura ambiente de 24°C.

En cuanto a la desintegración, vemos que ninguna de ellas se desintegra en agua bajo condiciones ambientales y corto plazo (B). Sin embargo, en observaciones a largo plazo y en proceso de remoción, las bioespumas suelen desintegrarse en el primer sistema de remoción por un aumento en la temperatura del agua (50°C) provocada por el reactor fotocatalítico (A). lo anterior ocurría a los 120 min de encendido de las lámparas observándose taponamiento y contaminación de las muestras tomadas para su lectura.

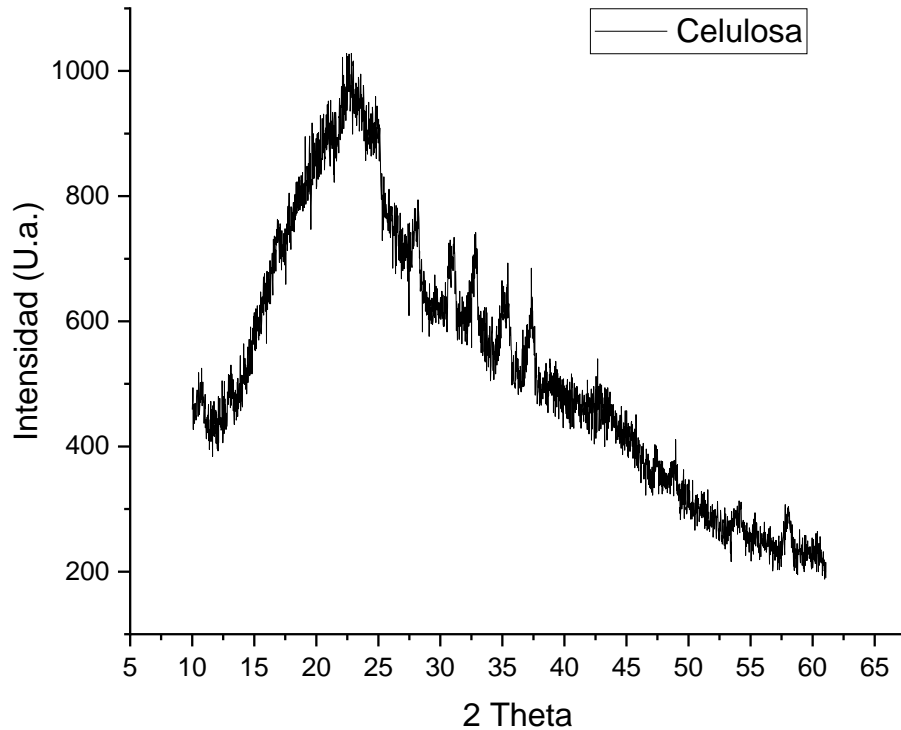
En tanto que no se observó desintegración de la bioespuma híbrida en el segundo sistema de remoción porque este contaba con una lámpara UV de mano que no generaba calor. Solo la Bio:1:0:0 se desintegro durante el proceso de remoción de tiacloprid pudiéndose deber al pH 4 generado durante la remoción. Es por ello que los resultados encontrados en la sección de remoción fueron realizados con el segundo sistema de remoción.

Imagen representando el comportamiento de las bioespumas híbridas en los distintos reactores evaluados.



Descripción: En la imagen A se puede observar el comportamiento de las bioespumas bajo condiciones de remoción a 50°C. En la imagen B se observa su comportamiento bajo condiciones ambientales a 24°C y corto plazo.

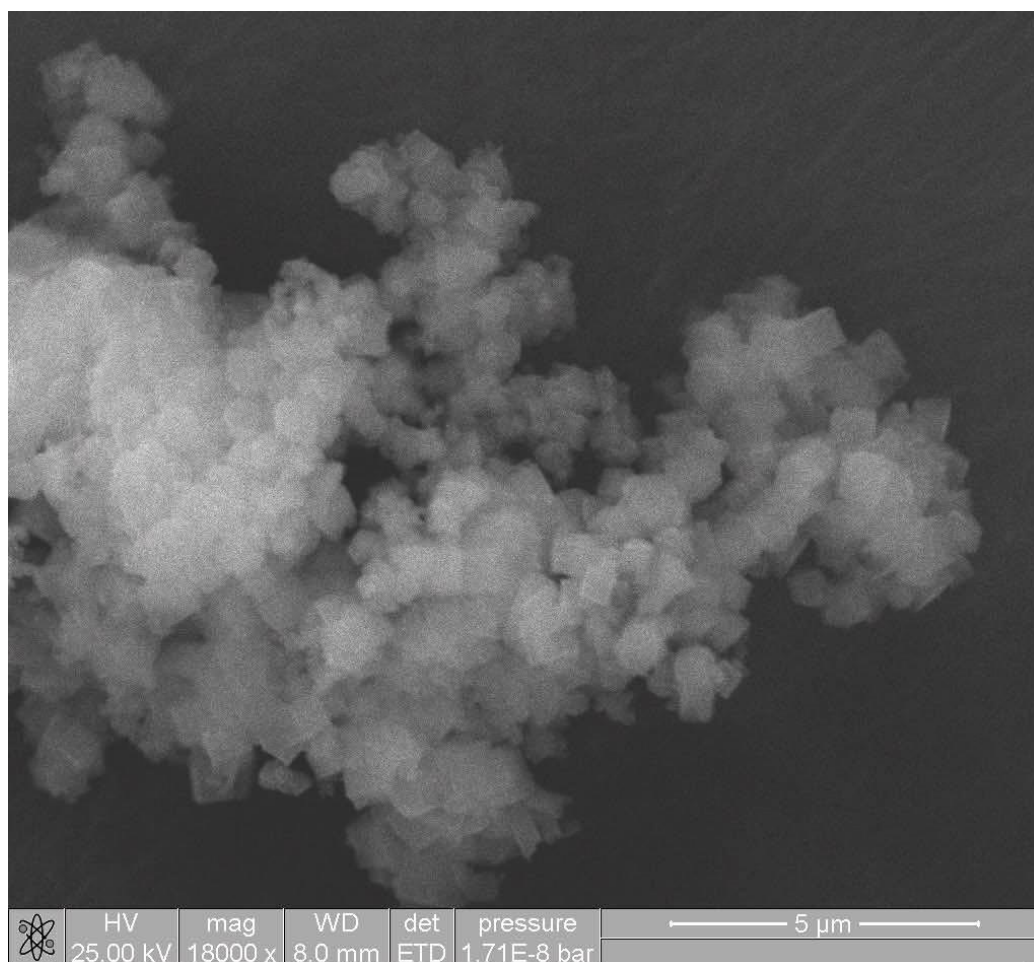
S 2. XRD de Bio:1:0:0



S 3. Relación de componentes de las bioespumas híbridas.

En trabajos como los de Tounsi y cols. (2009) y Collins y cols. (2020) se menciona que la relación Na/Si y Na/Al es de 1:2, concordando con lo obtenido del análisis químico realizado a las muestras, donde los iones de Na son intercambiables. Así mismo, dentro de estas muestras se tiene una relación Zn/Si y Zn/Al de 3.59:1 y 3.61:1 indicando que por cada gramo de silicio hay alrededor de 3.5 g de Zn dentro de las bioespumas híbridas.

Micrografía obtenida por SEM sobre una muestra de zeolita LTA.



S 4. Tabla de pérdidas de peso de las bioespumas en relación a la temperatura.

Muestra	1ra pérdida (%)	Temperatura (°C)	2da pérdida (%)	Temperatura (°C)	Residuos (%)
Bio:1:0:0	6.84	43.44	42.82	333.07	0.63
Bio:1:0.75:1.19	10.16	60.83	50.05	314.17	14.28
Bio:1:0:1.19	8.97	66.12	51.81	320.97	13.71
Bio:1:0.75:0	9.86	49.49	57.83	332.32	5.55
Bio:1:0.75:0.124	9.93	66.88	56.7	314.17	6.47
Bio:1:0.124	12.28	55.54	59.35	320.22	2.39

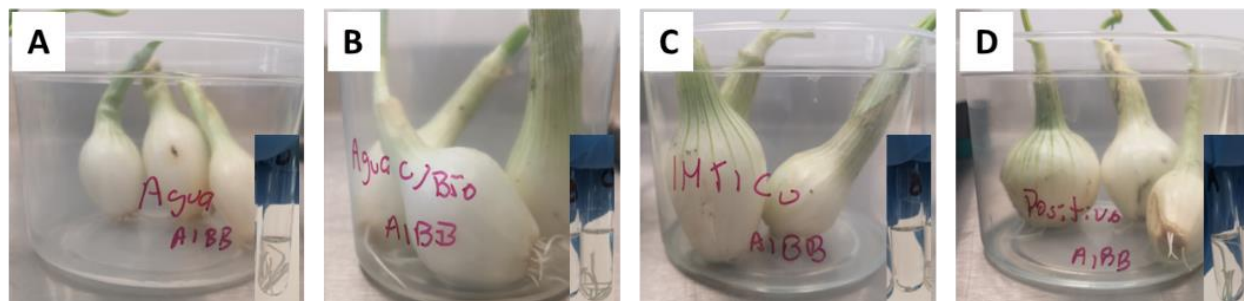
S 5. Trabajos realizados en condiciones similares al trabajo actual.

Material de remoción	Contaminante	pH	Remoción (mg g ⁻¹)	Remoción (%)	Referencia
Fibras de celulosa	Cu	6.2	13 a 20 h	ND	Sehaqui y cols., (2014)
Fibras de celulosa de bambú	Cu	4.5	17 a 20 min	ND	X. Zhang y cols., (2014)
Aerogel de fibras de celulosa y zeolita	Cu, Cd, Pb y Zn	6.0	300.3 a 200 min	85%	Mo y cols. (2021)
Aerogel de fibras de nanocelulosa modificadas con polietilamina	Cobre	5.5	485.44 a 24 h	89.6%	Mo y cols. (2019)
Nanocristales de celulosa electrostáticamente estabilizados	Cobre	4.0	185 (tiempo ND)	ND	Sheikhi y cols., (2015)
Carboximetil celulosa	Imidacloprid	-	ND	75.3% a 2 h	Narayanan y cols., (2020)
Aerogel modificado con TiO ₂	Tiacloprid	-	ND	92% a 30 min	Navarra y cols. (2023)

S 6. Anomalías en cebolla por efecto de tratamientos con bioespumas.

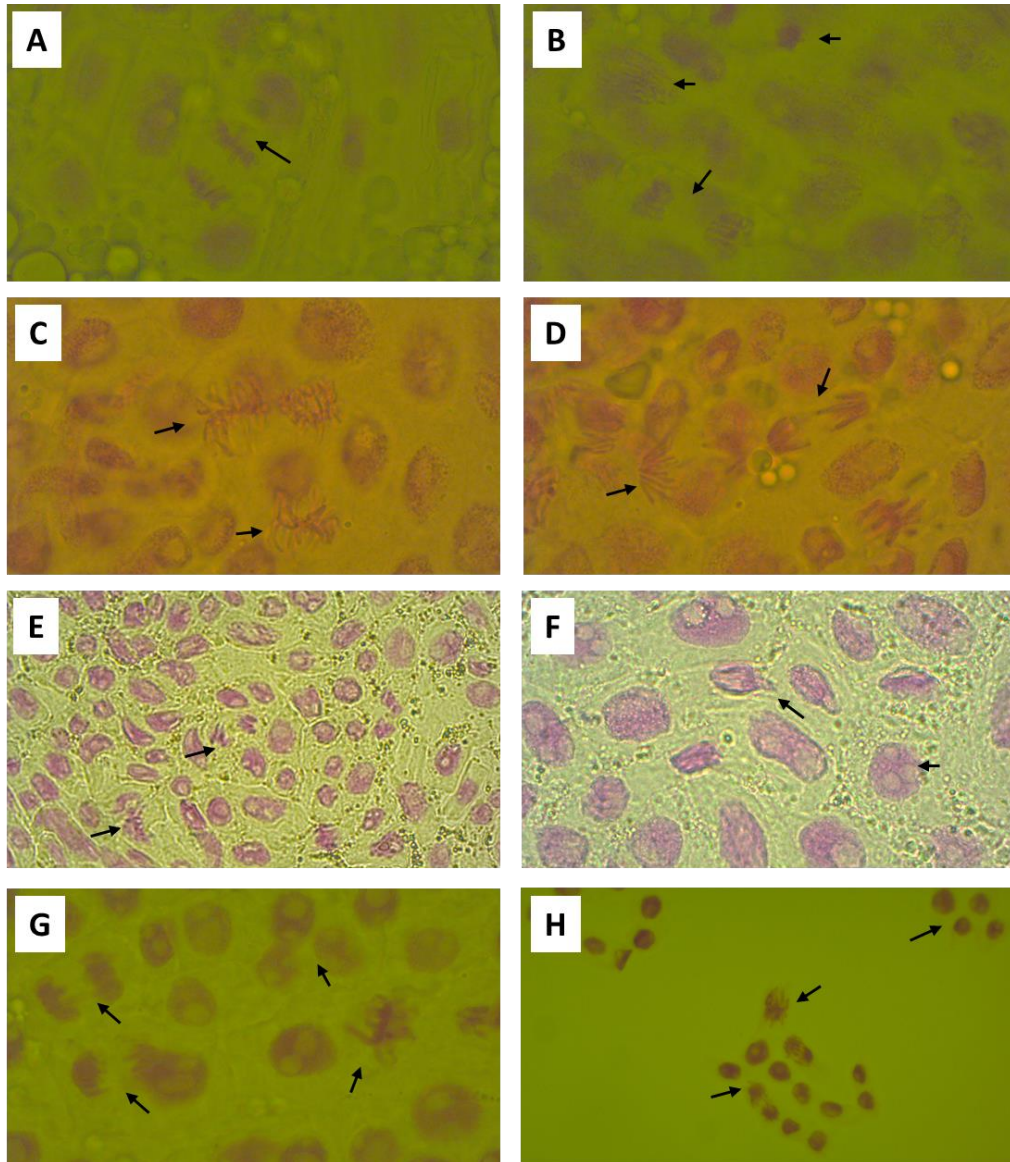
En cuanto a las raíces de cebolla expuestas a los tratamientos se observaron comportamientos similares en germinación de semillas de lechuga anteriormente descritas. En especial con tratamiento IMTiCu mostraron menor crecimiento en comparación con H₂O y H₂O con Bio:1:0:0. De tal forma que del tratamiento IMTiCu_Bio:1:0.75:1.19 solo fue posible recuperar 2 raíces.

Crecimiento de raíz en cebolla (*Allium cepa*) expuesta a tratamientos.



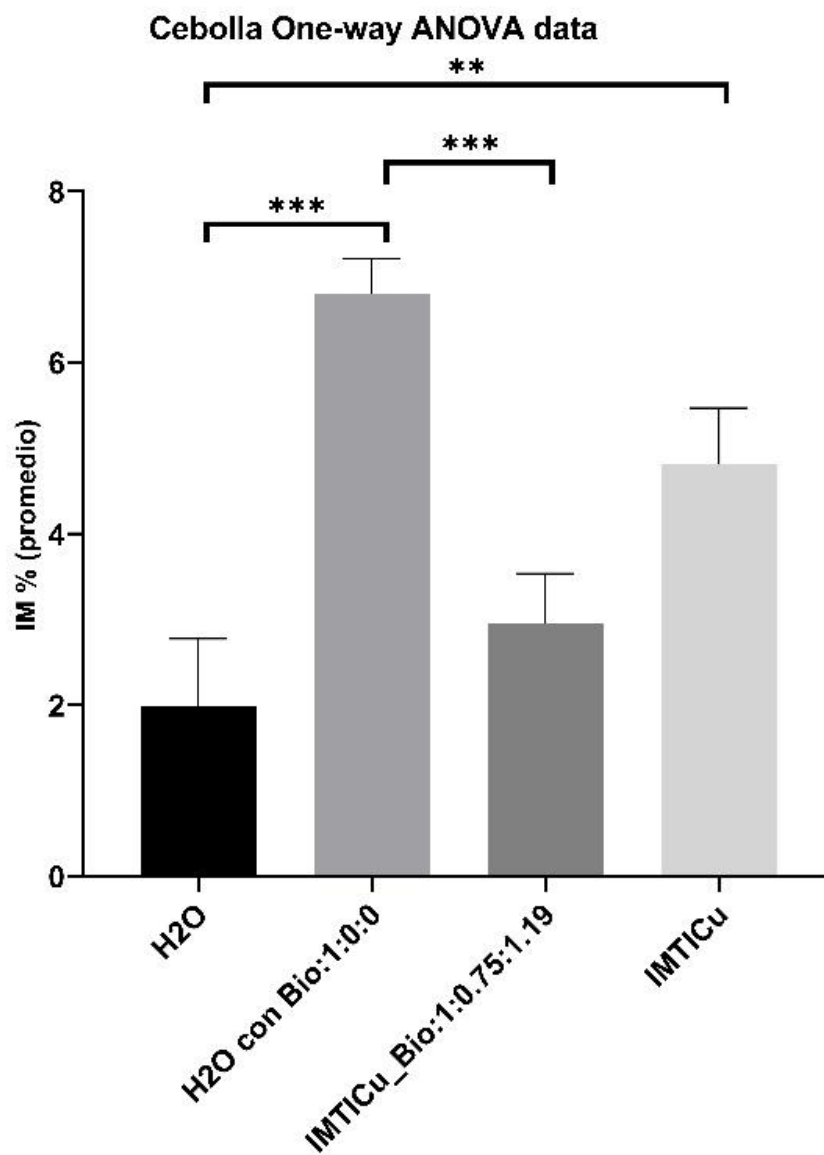
Descripción: tratamientos. (A) H₂O, (B) H₂O con Bio1:0:0, (C) IMTICu_Bio1:0.75:1.19, (D) IMTICu.

Imagen obtenida por microscopía óptica a 100X y 40X de células de cebolla con anomalías presentes.



Descripción: División mitótica en raíces de cebolla a 100x (A-D,F y G) y 40X(E, H). Tratamientos: H₂O (A, B), H₂O con Bio:1:0:0 (C, D), IMTICu_Bio:1:0.75:1.19, (E, F) y IMTICu (G, H). Las flechas negras indican detalles de las fases mitóticas.

Análisis de varianza para tratamientos con cebolla.



Descripción: Índice mitótico de células de raíz en cebolla (*Allium cepa*). P value: ** <0.001, *** 0.006.