

# **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN  
TECNOLÓGICA**



## **SINTESIS DE DERIVADOS DE PIRIDINA Y CELULOSA PARA LA REMOCION DE PLOMO EN AGUA Y FLORUQUINOLONAS**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO AMBIENTAL**

**PRESENTA**

**JORGE LUIS LOZANO MONTANTE**

**DIRECTOR**

**DR. JOSÉ LUIS HERNÁNDEZ GARCÍA**

**CO-DIRECTOR**

**DR. MARIO EDUARDO ALMADA ORTIZ**

**REVISORES**

**MC. RODOLFO NÁJERA SÁNCHEZ**

**MC. ROBERTO RAMÍREZ CORTEZ**

**Cd. GUADALUPE, NUEVO LEON, MÉXICO,**



**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO**  
**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN**  
División de Estudios Profesionales

**Tesis**

Proyecto: “Síntesis de biocomposito derivado de piridina y celulosa para la remoción de Plomo en agua y fluoroquinolonas.”

**ALUMNO(S):**

Jorge Luis Lozano Montante

**No. CONTROL:**

13480487

**CARRERA:**

Ingeniería Ambiental

**ASESOR DE TESIS:**

Dr. José Luis Hernández García

Dr. Mario Eduardo Almada Ortiz

**REVISORES:**

MC. Roberto Ramírez Cortez

MC. Rodolfo Nájera Sánchez

Guadalupe, N.L.

Agosto, 2018

## **Agradecimientos**

*El destino me trajo hasta donde he llegado y en el camino he necesitado ayuda, por eso agradezco en este trabajo a las personas que lo hicieron.*

*Agradezco a mis padres, Hortencia y Agapito, a mis hermanos Francisco y Cecilia, a mi Tía Angélica, A mis Abuelos Rodolfo y Francisco, por apoyarme y creer en mí, desde el inicio de mi formación universitaria.*

*Agradezco a mis compañeros, amigos y hermanos de carrera que desde hace 5 años iniciamos esta historia por siempre apoyarnos para superar todos los retos que surgieron en el camino. (Oliver, Marisol, Briseida, kelsi, Víctor, Dan, Javier, Isabel, Aida, Mariana, Adrián, Fernando, Ángel, Magdalena) y a los que recientemente se unieron en mi camino Estrella, Ángel, Leslie*

*Agradezco a mi compañera y amiga Carolina del área de maestría del instituto tecnológico de nuevo león por apoyarme y alentarme a terminar este arduo trabajo, no sería lo mismo sin tu ayuda.*

*Agradezco al área de posgrado de Instituto tecnológico de Nuevo León por acercarme al área de la investigación. (Dra. Diana, Dra. Norma, Dr. Rene, Dr. Mario.)*

*Agradezco especialmente al Dr. José Luis Hernández García por aceptarme como su estudiante de laboratorio, por apoyarme, guiarme y tenerme paciencia para realizar y culminar este trabajo.*

# RESUMEN

Los biopolímeros modificados se han usado por diferentes grupos de investigación ampliamente para eliminar iones metálicos. En este trabajo 2-metil-piridina se usó para la modificación en quitosano, el cual se acopló a celulosa para llevar a cabo la adsorción de iones Pb (II) en solución acuosa. Los experimentos se han llevado a cabo a temperatura ambiente a un pH 5. Se ha podido detectar la disminución en la concentración de iones Pb (II) en el agua mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma inducido por microondas (MP-AES); la capacidad máxima de adsorción del composito fue de 22.7 y 18.5 mg/g en 2 h. El ajuste de los datos experimentales muestra que la cinética de adsorción se describe de manera más adecuada usando el modelo de pseudo segundo orden. La celulosa funcionalizada se caracterizó por espectroscopía FTIR. Postulamos que el aumento en la remoción de metal del agua se debe a la quelación de metales con un grupo de carbonilos de ácido succínico y al grupo piridinas incorporado en el quitosano.

Palabras clave: adsorción, Cinéticas, Quitosano, Celulosa

# INDICE GENERAL

<b>1. Introducción</b>	6
<b>2. Justificación</b>	10
<b>3. Objetivos</b>	12
3.1 General:	12
3.2 Específicos:	12
<b>4. Justificación</b>	14
<b>5. Marco Teórico</b>	16
5.1 Metales pesados	16
5.2 Toxicidad de los metales	17
5.3 Plomo	18
5.4 Casos de plomo	19
5.5 Celulosa	20
5.6 Quitosano	21
5.7 Técnicas de separación	22
5.8 Carbón Activado.	22
5.9 Filtración por membrana	23
5.10 Osmosis inversa	23
5.11 Adsorción	24
5.12 Modelo pseudo primer orden	26
5.13 Modelo pseudo segundo orden	26

<b>6. Antecedentes</b>	28
<b>7. Metodología</b>	36
7.1 Preparación de celulosa-succínico	36
7.2 Preparación de celulosa-succínico-CDI	36
7.3 Preparación de celulosa-succínico-quitosano	37
7.4 Preparación de celulosa-succínico-quitosano-piridina	37
<b>8. Resultados</b>	39
8.1 Modificación de la celulosa	36
8.2 Cinéticas de remoción de plomo.	44
8.3 Cinética de celulosa	45
8.4 Ajuste de Pseudo Primer Orden	46
8.5 Ajuste de Pseudo Segundo Orden	47
<b>9. Conclusión</b>	51
<b>10. Referencias</b>	53

# 1. INTRODUCCIÓN

# 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuestra civilización ha traído diferentes consecuencias a nuestro planeta, entre ellas la contaminación, que la podríamos definir como un cambio perjudicial en las características físicas, químicas o biológicas del aire, la tierra o el agua, que llega afectar negativamente la flora y fauna y por consiguiente a los humanos.<sup>1</sup> Los procesos industriales son las principales fuentes de esta contaminación, sin embargo no es la única, el estilo de vida que actualmente todos los seres humanos llevamos, genera inevitablemente contaminación en pequeñas o mayores cantidades dependiendo de la urbanización de la zona.

Podemos clasificar a los contaminantes por su origen en orgánico e inorgánico, estos se incorporan al ambiente por aire, agua o suelo, su difusión y transporte dependerá del estado en el que son emitidos al ambiente. En el grupo de los contaminantes inorgánicos se encuentran los metales pesados, que son muy difíciles de remover del ambiente porque en la mayoría de los casos se encuentran en su forma iónica.

Por otro lado, es sabido que el agua es un insumo vital global, tanto para el sector económico, industrial, social como biológico y desafortunadamente altamente contaminado en diferentes regiones del mundo. En México, aún gran parte del sector industrial tiende a descargar aguas contaminadas, resultado de su cadena de producción sin darles el tratamiento estipulado por las normas nacionales.<sup>2</sup>

La contaminación en cuerpos de agua es una problemática actual de la sociedad, la presencia de metales en las aguas derivadas de los procesos de industrias que descargan agua que no cumple los parámetros de las normas vigentes, en industrias como Minería, Fundición, Metalurgia, Pinturas, Baterías, Electrónica y Agropecuaria donde se suelen descargar metales como Cd, Hg, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Ar y Co, los cuales presenta un riesgo a al medio ambiente.<sup>3</sup>

Este tipo de desechos de agua son conocidas comúnmente como aguas duras, debido a que el agua con metales suspendidos en ella, pueden darle un cierto grado de toxicidad dependiendo directamente de la concentración que pueda tener. Estas aguas provocan un impacto negativo para el ambiente en el que van a ser descargadas. Provocan un desequilibrio en las cadenas tróficas debido a la bioacumulación en plantas y animales.

En la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (NOM), nos proporciona los límites máximos permisibles de Pb (II) de 25 ( $\mu\text{g/l}$ ), estableciendo la calidad del agua para uso y consumo humano así como la protección de la vida acuática. Existe también la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria y actividades agroindustriales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, esta dependerá directamente del giro de la empresa y su proceso.<sup>4,5</sup>

En los seres humanos los metales pesados pueden llegar a ser muy tóxicos al introducirse en el organismo. En elevadas concentraciones, estos pueden ocasionar: erupciones cutáneas, malestar de estómago (úlceras), problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, hipertensión, alteración del material genético, cáncer, alteraciones neurológicas e incluso la muerte.<sup>6</sup>

Actualmente se utilizan métodos muy costosos o poco efectivos en el manejo y tratamiento de aguas residuales que contienen iones metálicos que causan un riesgo a largo plazo para los ecosistemas y humanos.<sup>7</sup> Por esta razón existen diferentes grupos de investigación empeñados en generar nuevos materiales que ayuden a solventar esta problemática. En años recientes se ha visto un incremento en el uso de biocompuestos para remover metales pesados de efluentes industriales, y que sean amigables con el ambiente, en particular los biocompuestos derivados de celulosa-quitosano que ayuden a solucionar esto, que se ha convertido en un problema nacional.<sup>8</sup> En este trabajo se reporta la obtención de un biocomposito a base de Celulosa-Quitosano capaz de adsorber Pb (II) en medio acuoso con una capacidad de adsorción mayor a 23 mg/g.

## 2. JUSTIFICACIÓN

## 2. JUSTIFICACIÓN

Los metales pesados son un problema para la salud y ambiente en que vivimos, en la actualidad es común que las descargas de aguas residuales industrial contengan estos compuestos, que generan efectos negativos en el ambiente y la población humana, dentro de todo el grupo de metales pesados que existe el Plomo (Pb) sigue siendo uno de los principales causantes de problemas actuales, envenenamientos, enfermedades, infertilidad, efectos neuronales entre otros, en este sentido una mejor opción es retirar del medio en el que se encuentra y confinarlo en un lugar seguro, actualmente existen técnicas para realizar esta actividad, como la filtración, precipitación y absorción convencional, en recientes años se ha puesto en marcha mejorar algunas de las técnicas que ya existen, encontrando que la funcionalización de compuestos sintetizados en base a piridinas o quitosano, puede aumentar la capacidad de absorción de algún material, en este caso el material será la celulosa, uno de los materiales más abundantes de la tierra que se puede aprovechar de esta manera y disminuir el problema de la presencia de plomo en agua.

# 3. OBJETIVOS

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo General**

Desarrollar un biocomposito a base de celulosa modificada con quitosano o piridina y evaluar su capacidad de adsorción de Pb (II).

### **3.2 Objetivos Específicos:**

- Encontrar las condiciones para realizar la modificación de celulosa con anhídrido succínico.
- Encontrar las condiciones para realizar la modificación de celulosa con CDI.
- Encontrar las condiciones para realizar la modificación de celulosa con Quitosano.
- Realizar cinéticas de adsorción utilizando la celulosa modificada.
- Analizar la capacidad de adsorción y la constante de adsorción.

# 4. IMPACTOS

## 4. IMPACTOS

La generación de un biocomposito funcionalizado con un compuesto derivado de quitosano-piridina que atrape un metal en medio acuoso, por medio de un mecanismo de adsorción, y generar nuevos productos para tratamiento de aguas.

Los resultados obtenidos se darán a conocer en ponencias nacionales y de ser posible en internacionales y con la publicación de un artículo científico especializado, con la finalidad de fomentar la investigación y generar vinculaciones con más instituciones.

### IMPACTO SOCIAL:

Se desarrollará un biocomposito con capacidad de remoción, que podrá ser utilizado en diferentes ámbitos para la remoción de plomo. De ser exitoso esto, podría ayudar a mejorar la calidad en agua de consumo humano extraída de cuerpos de agua susceptibles a la contaminación por plomo.

### IMPACTO ECONOMICO:

Este tipo de desarrollos implementado en las empresas podría ayudar a una remoción rápida de plomo en sus aguas residuales, y de esta manera tomar decisiones adecuadas para el tratamiento de sus desechos, evitando multas por no cumplir la normatividad existente.

### IMPACTO AMBIENTAL:

Este biocomposito nos puede ayudar a remover metales tóxicos, esto nos ayudaría a restaurar zonas donde se sepa la presencia de metales, e incluso prevenir la incorporación de este metal al medio ambiente.

# 5. MARCO TEÓRICO

## 5. MARCO TEORICO

### 5.1 Metales pesados

Desde el punto de vista toxicológico los metales son de gran importancia por los daños que ocasionan, en forma inorgánica son los componentes fundamentales de los minerales de la corteza terrestre por lo que se cuentan entre los agentes químicos tóxicos de origen natural más antiguamente conocidos por el hombre. <sup>9</sup>

El origen de los metales pesados como contaminación es variada, naturalmente se presentan como desgastes de cerros y volcanes, por otro lado la generación por actividades antropogénicas son mostrados en la tabla 1. <sup>3</sup>

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

**Tabla 1.** Origen antropogénico de metales pesados

En el suelo, los metales pesados, pueden estar presentes como iones libres o disponibles, compuestos de sales metálicas solubles o bien, compuestos insolubles o parcialmente solubles como óxidos, carbonatos e hidróxidos.

## 5.2 Toxicidad de los metales

La principal fuente de contaminación por metales pesados son los efluentes y los derrames industriales, estos pueden incorporarse a diversos sistemas de abastecimiento de agua como los mantos acuíferos, los pozos de riego, ríos, lagos o lagunas.

La contaminación dirigida a los seres vivos inicia por las plantas, que son generalmente la entrada de metales tóxicos en la cadena alimentaria. La absorción y posterior acumulación en las plantas dependen en primera instancia del toxico cinética de los metales desde la solución en el suelo a la raíz de la planta, esto a su vez generara un fitotoxicidad de las plantas que hayan estado en contacto con los metales.<sup>10</sup>

Los problemas tóxicos generados por metales pesados pueden ser de diferente grado y tipo dependiendo del metal. Por ejemplo, el Cadmio, el Plomo, el Arsénico y el Talio se han relacionado con ciertos efectos neurotóxicos, el Cadmio, el Plomo, el Manganeso, el Mercurio y el Molibdeno causan efectos en el sistema reproductivo. Una variedad de mecanismos han sido atribuidos a la toxicidad asociada con este tipo de metales, con frecuencia están relacionados con la generación de radicales libres y disminución en el funcionamiento de enzimas antioxidantes, ocasionando un incremento en el estrés oxidativo pudiendo inducir muerte celular, también disminuyendo la fertilidad de hombres que han estado en contacto con cualquiera de estos metales.<sup>11 12</sup>

### 5.3 Plomo

El plomo es moldeable, denso y de color azul grisáceo, y se encuentra en aceites y rocas en su forma natural. En el uso diario lo podemos encontrar en baterías de automóvil, soldaduras, aleaciones metálicas, plásticos, vasos plomados, cerámicas entre otros, que son producidos por las industrias, también se utilizó durante años en tuberías, por lo que podría ser un elemento persistente en la actualidad.<sup>12</sup>



**Imagen 1.** Mineral de plomo

El plomo entra al cuerpo a través de la absorción intestinal por medio de la ingestión; a los pulmones ingresa a través de la inhalación y en la piel por adsorción; el plomo que ingresa al organismo es transportado por medio del torrente sanguíneo a todos los órganos y tejidos. puede acumularse en huesos, dientes, hígado, pulmón, riñón, cerebro y bazo.<sup>11,13</sup>

El plomo interfiere con el metabolismo del calcio, sobre todo cuando el metal está en concentraciones bajas, el plomo altera el calcio de las siguientes formas:<sup>13</sup>

- a) Reemplaza al calcio y se comporta como un segundo mensajero intracelular, alterando la distribución del calcio en los compartimentos dentro de la célula.
- b) Activa la proteinquinasa C, una enzima que depende del calcio y que interviene en múltiples procesos intracelulares.
- c) Se une a la calmodulina más ávidamente que el calcio, ésta es una proteína reguladora importante.
- d) Inhibe la bomba de Na-K-ATPasa, lo que aumenta el calcio intracelular.

La vida media de plomo puede ser considerada más larga en niños que en adultos, el plomo en la sangre tiene una vida estimada de 35 días, mientras que en tejidos blandos es de 40 días y en hueso de 20 a 30 años.<sup>14</sup>

## 5.4 Casos de plomo

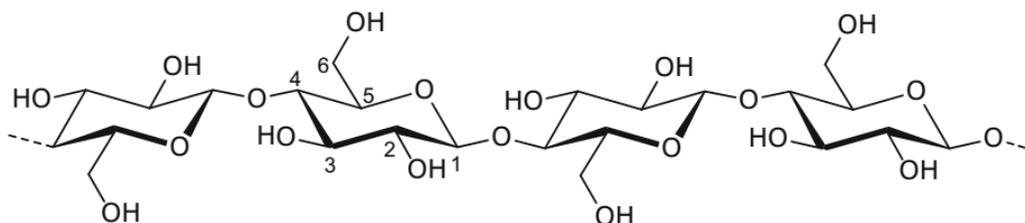
A consecuencia del incremento de la población “humana” y el desarrollo de la industria global, ambos eventos ha traído problemas que dañan la salud humana.

Entre 1988-2008 en la ciudad de Monterrey se realizó un estudio para determinar los niveles de plomo en la sangre de los niños y niñas de la ciudad, las muestras fueron realizadas de niños de 6-12 años, en diferentes áreas de la zona metropolitana, más de la mitad de los niños encuestados refirió vivir cerca de alguna industria incrementando la realidad de la aplicación del estudio, como resultado la diferencia encontrada en un periodo de 10 años se notó un disminución en la concentración de plomo en la sangre, pero hubo casos aislados en lo que si incremento de manera drástica de 25 microgramos por decilitro o 53.7 o 234 microgramos por decilitro, se concluye que los factores que pudieron generar estos resultados fue el tipo de agua de consumo, embotellado o de la llave, así como la disminución de Plomo en gasolinas.<sup>15</sup>

Otro caso de estudio se presentó en Chihuahua, donde la Comisión Estatal para la Protección contra Riesgos Sanitarios realizo pruebas de plomo en sangre a 119 niños que habitan en casas construidas en terrenos de una ex fundidora, encontrando niveles por arriba de los límites máximos permisibles.<sup>16</sup>

## 5.5 Celulosa

Existen diferentes materiales para realizar procesos de biorremediación, sin embargo la celulosa es el compuesto orgánico natural más abundante y, por tanto, puede ser la materia prima principal para los bioadsorbentes. La producción de celulosa asciende a  $1.5 \times 10^{12}$  toneladas por año, el interés científico por el uso de la celulosa se debe a que es un material renovable y biodegradable, que puede ser utilizado para solucionar desafíos industriales de reciclaje. La estructura química de la celulosa es versátil para realizar modificaciones químicas, esto permite su uso en una variedad de aplicaciones. La celulosa fue descubierta en 1837 por el químico francés Anselme Payen, quien demostró que varios materiales vegetales producían sustancias fibrosas, que después de la purificación con amoníaco, y la extracción con agua, alcohol y éter. Independientemente de la fuente, la celulosa es un polímero lineal compuesto por monómeros de *D*-glucopiranosos unidos por enlaces glucosídicos  $\beta$ -1,4(Figura 1).<sup>17 18</sup>



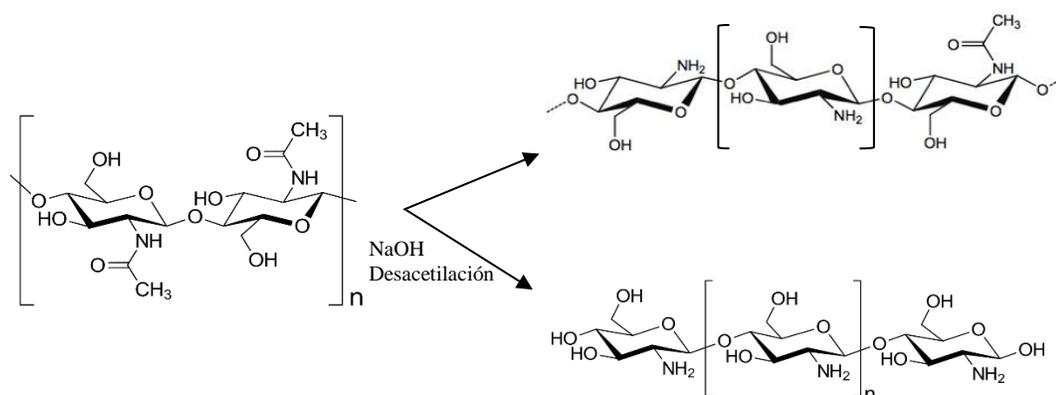
**Figura 1.** Estructura de la celulosa.

La celulosa forma enlaces tipo puentes de hidrogeno que ejercen un influencia importante en sus propiedades además de contener áreas hidrofóbicas que afectan por ejemplo solubilidad limitada en la mayoría de solventes. Los enlaces tipo puente de hidrogeno son responsables de las fuertes interacciones entre las cadenas de celulosa.

## 5.6 Quitosano

La estructura química del quitosano es muy similar a la de la celulosa, la única diferencia es el grupo funcional en el C2. La quitina y el quitosano son los polímeros más abundantes en la naturaleza, después de la celulosa. La quitina es un importante componente de la pared celular en hongos, exoesqueletos de crustáceos e insectos.<sup>19</sup>

El quitosano se obtiene por la desacetilación en más del 50% de la quitina usualmente en condiciones básicas, si se realiza una completa desacetilación se obtiene quitano. El quitosano está constituido por monómeros de glucosamina y N-acetil glucosamina unidos por un enlace glucosídico  $\beta$ -1,4 (Fig. 5).<sup>20</sup>



**Esquema 1.** Estructura del quitosano y quitina

Una de las ventajas de usar este polímero es que el quitosano es biodegradable, no tóxico, la naturaleza química del quitosano, las cuales favorecen propiedades fisicoquímicas y bioquímicas, en la generación de biomateriales, para la industria farmacéutica, biomédica e industrial. La combinación de quitosano con otros polímeros es ampliamente investigada.

## 5.7 Técnicas de separación

La clasificación de las técnicas de métodos de tratamiento para la remoción de metales depende de diferentes factores, principalmente el metal que se está buscando separar, por ejemplo el Plomo (II), es muy diferente el tratamiento de esta contaminación por elementos traza, en contraste con algunos metales pesados, por ejemplo, cobre (Cu), selenio (Se), zinc (Zn), que son esenciales para mantener un correcto metabolismo en los seres vivos y en particular en el cuerpo humano a bajas concentraciones.<sup>3,10</sup> En la literatura se han reportado el uso de diferentes técnicas con buenas eficiencias para la remoción de metales como; Precipitación, Filtración por membrana, Filtración convencional, Adsorción y bioadsorción.

## 5.8 Carbón Activado

El carbón activado puede obtenerse utilizando como materia prima, materiales ricos en carbono, principalmente provenientes de fuentes naturales como los materiales lignocelulósicos y desechos agrícolas. El carbón activado en años recientes sea potencializado en la aplicación de remoción de metales como medio filtrante, gracias a sus propiedades únicas tales como estabilidad química, estabilidad mecánica y térmica.

Uno de tantos trabajos con la aplicación del carbón activada para retirar metales de efluentes es presentado por Lavado *et al* en el 2010, donde el carbón fue obtenido de astillas de eucalipto y activado con  $H_3PO_4$ , obteniendo un capacidad de adsorción de 142,1 mg /g de plomo en medio acuoso.<sup>21</sup>

Debido a que a menor tamaño de partícula se obtiene mayor área superficial y aumenta capacidad de adsorción, se han desarrollado nanotubos de carbono como una nueva estrategia para la problemática de contaminación en agua por metales, en el trabajo reportado por Mubarak *et al* en el 2013 en donde realizan remoción de Zinc (Zn), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), Níquel (Ni) and Cobre (Cu) en 2 tipos de estructuras simple y múltiple.<sup>22</sup>

### 5.9 Filtración por membrana

La filtración por membranas es una de las técnicas que presenta altas eficiencias, requiere poco espacio y es de fácil operación, se emplea en procesos para el tratamiento de agua potable, aguas residuales industriales y en menor medida aguas residuales domésticas, sin embargo para la remoción de metales solamente la osmosis inversa puede tener funcionalidad.

	Microscopio ST	Microscopio electrónico		Microscopio óptico	Visible
	Rango Iónico	Rango Molecular	Rango Macro Molecular	Rango Micro Particular	Rango Macro Particular
Micrómetros (Log)	0.001	0.01	0.1	1.0	100
Armstrong (Log)	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>
Peso molecular aprox.	100 200	1000 10,000	20,000 100,000	500,000	
Tamaño relativo de Partícula	Iones Metálicos	Sales acuosas Tintes Azúcar	Endotoxin/Pyrogen Virus Proteínas Gelatina Silica Coloidal Albumina	Pigmentos de pintura Levadura Bacteria Polvo de Carbon Células de la sangre Tinte Azul Indigo A.C. Fine Test Dust Asbestos Milled Flour	Cryptosporidium Pelo humano Arena Carbon Activado
Proceso de Separación	Osmosis Inversa	Nanofiltración	Ultrafiltración	Microfiltración	Filtración

**Tabla 2.** Escala de filtración por membrana

### 5.10 Osmosis inversa

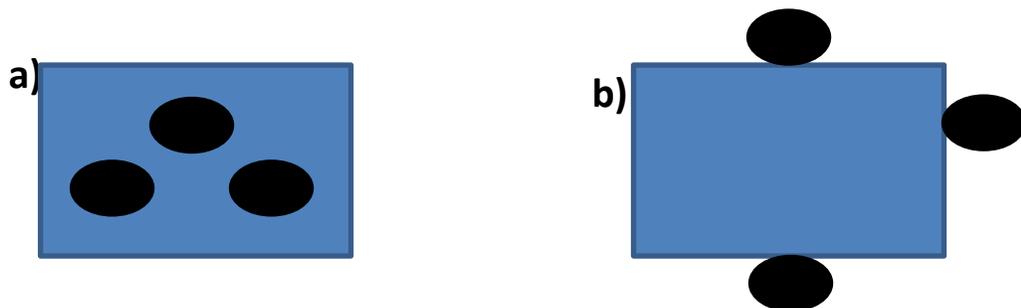
Es un proceso de filtración en cual el agua es sujeta a una alta presión que la obliga a pasar a través de la membrana, atrapando todos los compuestos presentes en ella, tiene la capacidad de atrapar elementos de 0.001 mm como lo muestra la tabla 2, lo que le otorga un amplio abanico de capacidades de tratamiento, en comparación a la Micro, Nano y Ultrafiltración en su capacidad de llegar a retener los iones metálicos mejor que las demás.

En un trabajo realizado por Bakalar *et al* en el 2009 comprobaron que una membrana poliamida compuesta de película delgada TW30-1812-50 para osmosis inversa, se obtuvo la disminución de la concentración de compuestos con metales pesados como Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solo que a flujos y concentraciones bajas.<sup>23</sup>

## 5.11 Adsorción

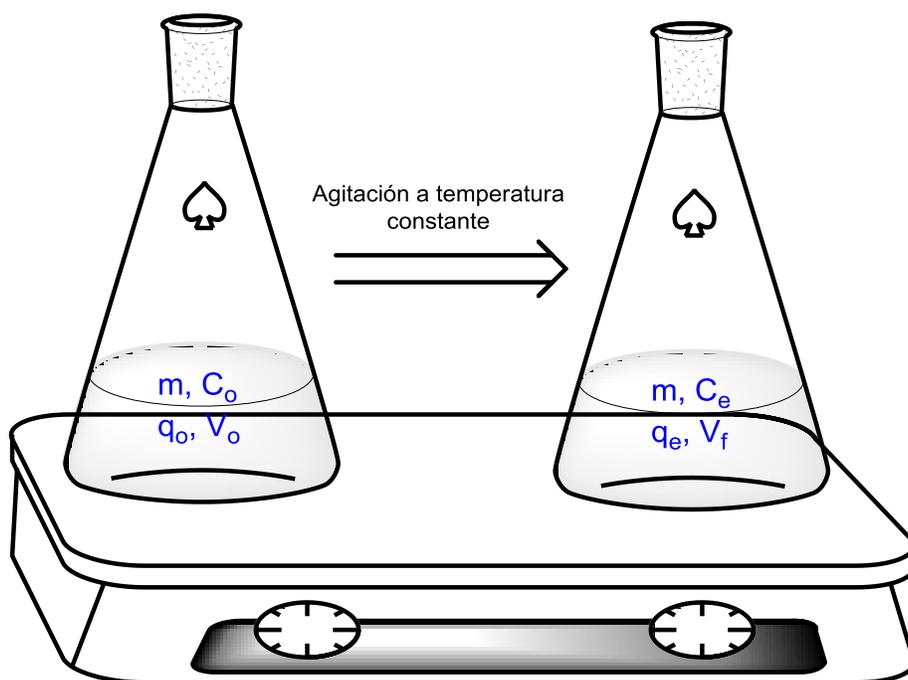
La adsorción es un fenómeno físico-químico de transferencia de masa por el cual una sustancia se transfiere desde la fase líquida a la superficie de un sólido, es utilizada tanto en la industria como en la academia. Este proceso ha sido reconocido como una tecnología viable para el saneamiento del agua. Los procesos de adsorción son ampliamente utilizados para el tratamiento de aguas residuales, aguas subterráneas y efluentes industriales, incluida la producción de agua potable por ejemplo compuestos recalcitrantes de efluentes (colorantes, metales pesados, fármacos etc.) incluso para recuperar metales de valor comercial como Oro, Plata, Cobalto.<sup>24 25</sup> La técnica presenta una amplia variedad selectiva en remoción de distintos contaminantes, teniendo requisitos de bajo consumo de energía, compensación de costo-efectividad, alta capacidad, cinética rápida, pero dependerá directamente del material absorbente utilizado. Dependiendo la naturaleza de las fuerzas que provocan la adsorción, se puede distinguir entre fisisorción y quimisorción.<sup>26 27</sup>

- **Fisisorción (adsorción física):** Se debe principalmente a las fuerzas de Van der Waals. Las moléculas no comparten ni transfieren electrones, es decir, tanto las moléculas de adsorbato como las de adsorbente mantienen su individualidad. Por esta razón la adsorción física es totalmente reversible, pudiendo producirse la desorción. en este caso la energía de estas interacciones oscilan entre 5-40 kJ/mol.
- **Quimisorción (adsorción química):** se produce cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, en este caso se forman y se rompen enlaces químicos. Tiene lugar sólo en determinadas zonas del sólido (los centros activos), siendo normalmente un proceso irreversible. La energía necesaria van en el rango de 40-800 kJ/mol, y en consecuencia la desorción es difícil.



**Figura 2.** a) Quimisorción, b) Fisisorción

Diferentes materiales pueden ser utilizados como adsorbentes los cuales pueden ser reutilizados varias veces. En general un buen adsorbente debería ser de bajo costo, disponible, eficiente, alta área superficial, estabilidad mecánica, química y térmica, fácil de desorber, una eficaz cinética, y principalmente alta capacidad de adsorción.<sup>28</sup> En la figura 7, se muestra un sistema de adsorción discontinua, en este caso, el adsorbato disminuye su concentración en la fase líquida conforme es transferido a la superficie del adsorbente, este proceso se lleva a cabo hasta alcanzar el equilibrio entre el adsorbato disuelto y los sitios activos del adsorbente, como la cantidad del adsorbato es constante, el balance global de masa puede describirse matemáticamente como:



**Figura 3.** Reactivos

$$C_0V_0 + q_0m = C_eV_f + q_em$$

Donde:

$C_0$  y  $V_0$  corresponden a la concentración inicial del adsorbato y el volumen inicial, respectivamente.

$q_0$  es la cantidad inicial adsorbato en el adsorbente.

$m$  es la masa de adsorbente.

$C_e$  y  $V_f$  corresponde a la concentración del adsorbato en el equilibrio y el volumen final.

$q_e$  es la cantidad final del adsorbato en el adsorbente.

Debido a que  $q_0$  es igual a 0. La ecuación se simplifica de la siguiente manera:

$$C_oV_o = C_eV_f + q_e m$$

$$q_e = \frac{C_oV_o - C_eV_f}{m}$$

### 5.12 Modelo Pseudo-Primer-Orden

Este fue presentado por Lagergren en 1898 y está basado en describir el comportamiento lineal de la capacidad de absorción de sólidos con fisiosorción. Se determina mediante la siguiente ecuación.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Donde  $q_t$  y  $q_e$  representan la capacidad de absorción en el tiempo y en el equilibrio, respectivamente, y  $k_1$  corresponde a la constante cinética de pseudo primer orden.

### 5.13 Modelo Pseudo-Segundo-Orden

Este modelo fue descrito por Ho y McKay en el 2000, describiendo los procesos de absorción de iones metálicos e indica quimiosorción ya que esta adsorción se realiza por los grupos funcionales de las absorbentes.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Donde  $q_t$  y  $q_e$  representan la capacidad de absorción en el tiempo y en el equilibrio, respectivamente, y  $k_2$  corresponde a la constante cinética de pseudo segundo orden.

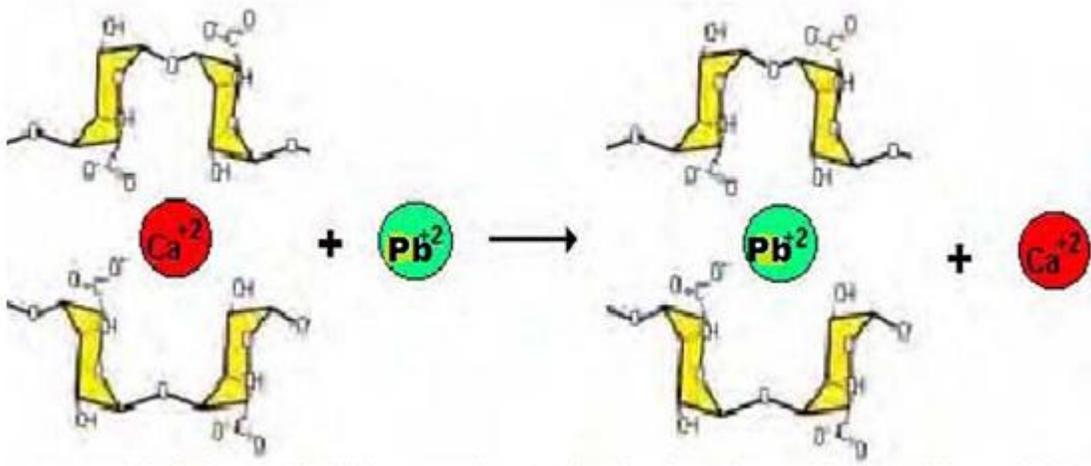
# 6. ANTECEDENTES

## 6. ANTECEDENTES

Como se menciona anteriormente, la bioadsorción se presenta como una alternativa en la remoción de metales pesados presentes en el agua, es una tecnología que permite no solo removerlos, si no también, darle un uso a los desechos agrícolas o forestales que antes no tenían ninguna utilidad.<sup>6</sup> Además, estos materiales son muy abundantes, de bajo costo y fácil adquisición.

El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida y una fase líquida que contendrá disueltos la sustancia de interés que será adsorbida en este caso, los iones de los metales pesados.

Un reporte de la aplicación de un bioadsorbente es el realizado por Cardona *et al.* 2013 en este trabajo utilizaron la cascara de naranja, la cual muestra ser efectiva en la remoción de Pb (II) por intercambio iónico de Ca (II), en este trabajo se reportó que a una solución de 50 ml de Pb (II) a un pH=5, se le colocó 0.2 g de cáscara de naranja y esta fue capaz de realizar la bioadsorción de Pb (II) mostrando una capacidad de adsorción de 141.50 mg/g.<sup>29</sup>



Esquema 2. Intercambio iónico de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$

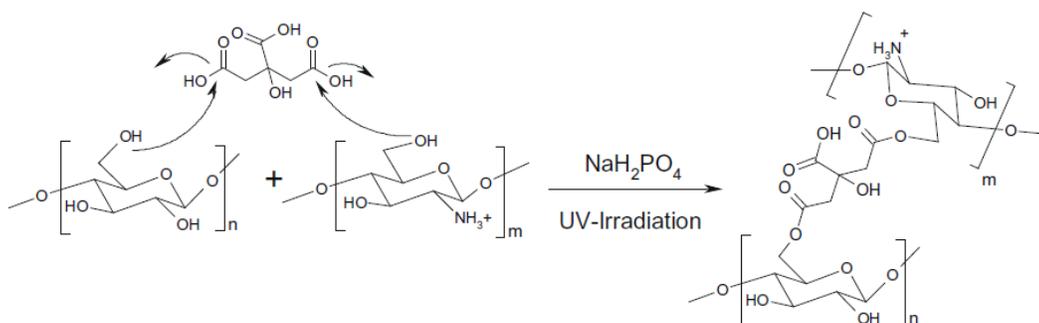
El quitosano es capaz de formar complejos estables con el metal en forma iónica, en este sentido Gamage y Shahidi reportan en el 2006, el uso de quitosano para la remoción de metales contaminantes y proteínas en agua, los autores preparan el quitosano a partir de quitina en una solución básica, obteniendo 3 tipos de quitosano con diferente grado de desacetilación 91.3%, 89.3% y 86.4%.

Ion Metalico	Quelación (%)		Recuperación (%)	
	50 ppm	100 ppm	50 ppm	100 ppm
Ni (II)	99.6 ± 0.01	98.9 ± 0.00	87.0 ± 10.9	97.9 ± 1.69
Co (II)	76.6 ± 0.17	99.7 ± 0.00	52.2 ± 0.00	84.7 ± 3.18
Cd (II)	99.1 ± 0.01	99.1 ± 0.00	79.8 ± 0.21	74.3 ± 1.56
Cu (II)	99.9 ± 0.06	99.5 ± 0.00	97.5 ± 2.26	56.2 ± 0.51
Ag (II)	99.9 ± 0.00	98.9 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.00 ± .000

**Tabla 3.** Comparación de quelación de metal y recuperación con quitosano con un grado de desacetilación del 91.3%,

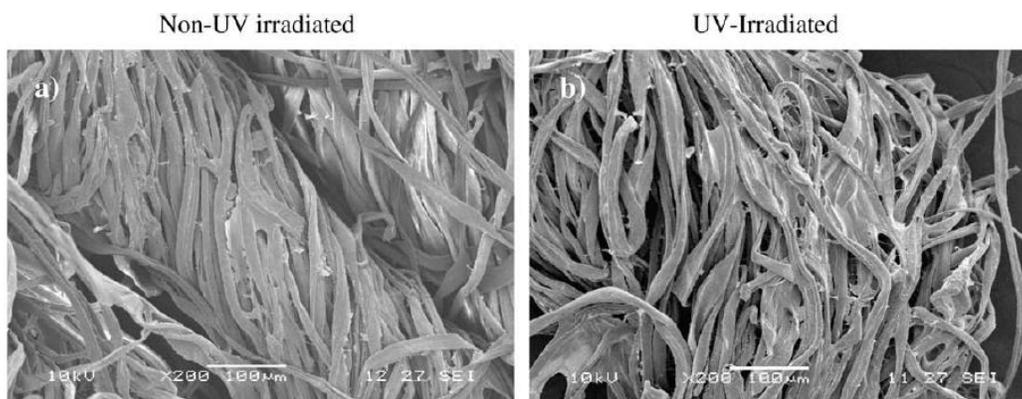
Las aguas residuales contenían Mn(II), Co(II), Cd(II), Hg(II), (Pb)(II) y Zn(II) y se ajustaron a un pH de 7 para realizar las cinéticas de adsorción. Esta evaluación para remover metales se realizó en columna, obteniendo un 98% de remoción de los iones Ni(II), Cd(II), Cu(II), y Ag(II) usando una solución de 100 ppm. Tal como se muestra en la gráfica 3, el quitosano con un grado de desacetilación del 91.3%, es el que muestra una mayor porcentaje de quelacion.<sup>30</sup>

Por otro lado, Alonso *et al.* en el 2008 reporta el entrecruzamiento de celulosa y quitosano usando procedimiento a los que llaman no tóxicos, obteniendo telas con propiedades antimicrobianas, utilizando con agente entrecruzante ácido cítrico y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  como catalizador. La fibra de celulosa fue previamente puesta bajo radiación UV o  $\text{H}_2\text{O}_2$  y después sometida a las condiciones citadas. Obteniendo una incorporación máxima de quitosano de 27 mg/g. En el siguiente esquema se muestra el entrecruzamiento propuesto con ácido cítrico.<sup>31</sup>



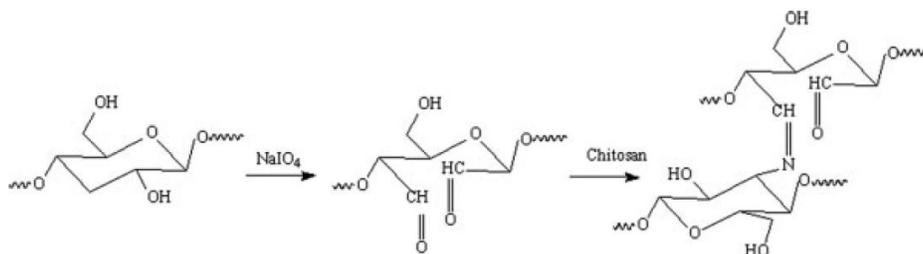
**Esquema 3.** Entrecruzamiento Celulosa-Quitosano con Ácido cítrico

Realizaron fotografías por SEM, ellos observaron un cambio físico en la celulosa por acción de la radiación a la que se expuso, estos resultados comprobaron que el entrecruzamiento fue exitoso, en condiciones de quitosano en ácido cítrico al 4 peso/vol % y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  al 2.2 peso/vol%.<sup>31</sup>



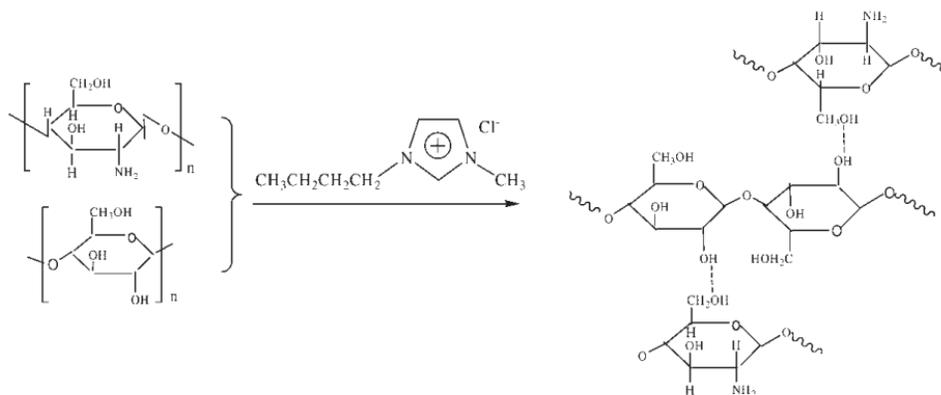
**Figura 3.** Imágenes SEM de Celulosa-Quitosano con Ácido cítrico, sin UV y con UV

Otro tipo de adsorbente de iones metálicos se desarrolló con quitosano y fibras de algodón, por Zhang *et al.* en el 2008, donde las fibras fueron tratadas con periodato de sodio en agitación a 60°C, para posteriormente adicionarla a una solución de quitosano al 4% v/v en 200 ml de ácido acético. Realizaron pruebas en remoción de Pb (II), con una capacidad de adsorción ( $q_e$ ) de 101.53 mg/g, esta gran eficiencia se debe a que se utilizó un compuesto nanoparticulado. En el esquema siguiente se muestra la ruta de modificación a las fibras.<sup>32</sup>



**Esquema 3.** Entrecruzamiento Celulosa-Quitosano con Periodato de sodio

Diversas condiciones son reportadas para generar el entrecruzamiento, por ejemplo Sun *et al.* en el 2008 utilizando líquidos iónicos como solventes, todos los reactivos fueron secados por 24 hr a 70°C a presión reducida, después se disolvió una relación de 1:2 Quitosano/Celulosa en butyl-3-methylimidazolium chloride (líquido iónico) en microondas por 6 min. En este trabajo se reporta una capacidad de adsorción de  $q_e = 26.31$  mg/g, menciona que la ventaja de realizar esta metodología es la posibilidad de realizar la desorción del metal absorbido con ayuda del HCL o EDTA.<sup>33</sup>



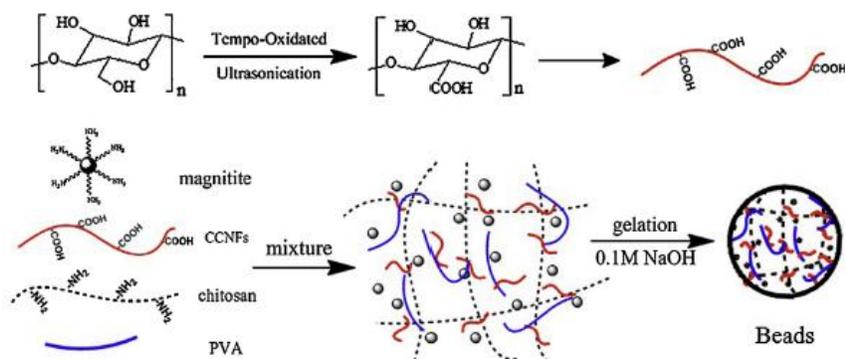
**Esquema .4** Entrecruzamiento Celulosa-Quitosano con butyl-3-methylimidazolium chloride

La forma en que se prepara el compocito tambien tiende a afectar la capacidad del mismo, debido al incremento o disminucion del area superficial que puede entrar en contacto con el metal para poder removerlo, en el metodo reportado por Yang S. *et al.* en el 2010, describe la creacion de esferas de carboximetil-celulosa usando epiclorohidrin, obteniendo una capacidad de adsorcion de 5.5 mmol/g de Pb (II).<sup>34</sup>



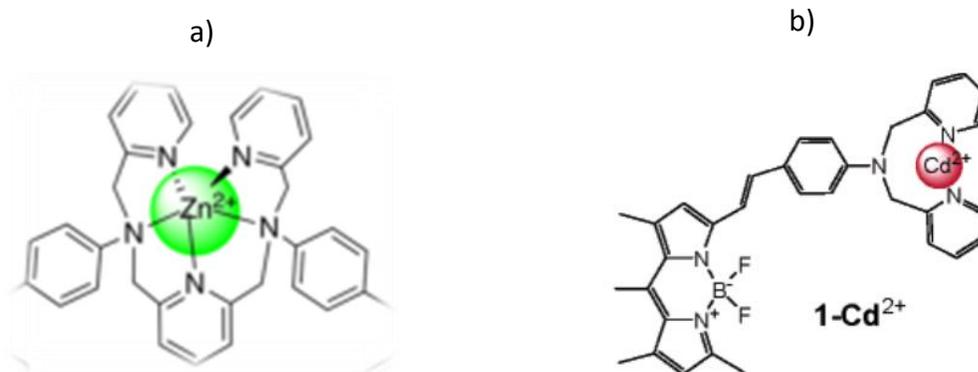
**Figura 3.** Esferas de carboximetil-celulosa usando epiclorohidrin

La generacion y desarrollo de este tipo de compuesto es muy efectiva en la remocion, sin embargo si se desea tambien se puede realizar acoplamiento con diferentes molculas, Zhou Y, *et al.* en el 2013 describe un la preparacion de bolitas magneticas con quitosano por gelacion instantanea y celulosa carboxilada utilizando TEMPO y ultrasonificacion, formando nanofibras en donde se adhiheriran las esferas, obteniendo una capacidad de adsorcion de 171 mg/g de Pb(II).<sup>35</sup>



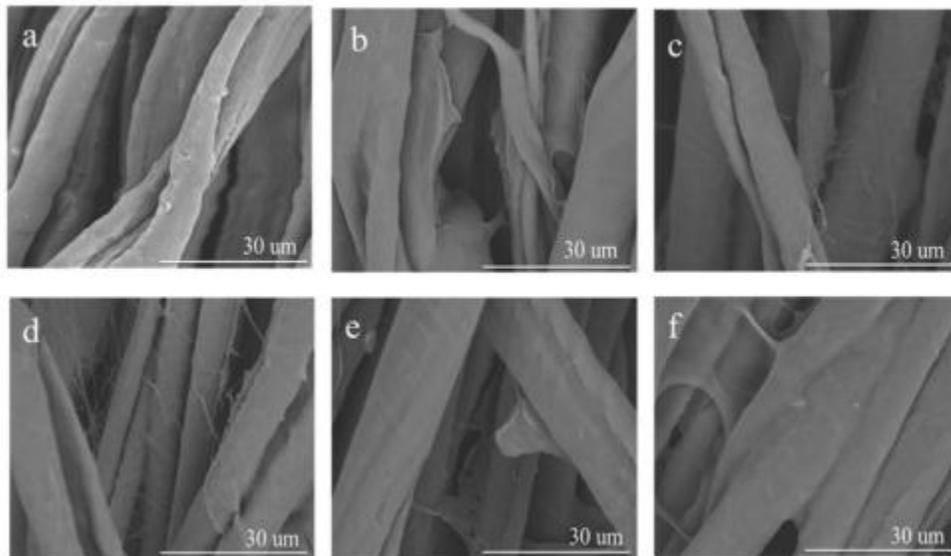
**Esquema .4** Método de gelación instantánea para crear esferas magnéticas con quitosano y celulosa

Los trabajos anteriores mencionados concluyeron que el entrecruzamiento con quitosano dota de una mayor capacidad de remoción a la celulosa, sin embargo este no es el único compuesto que podría modificar la celulosa. Se conoce que los grupos metil piridina son una opción para realizar la remoción de metales, Burdette *et al* en el 2013 describe un efecto quelante afín a Zn(II) por parte de N,N'-difenil-N, N'-bis-(piridin-2-ilmetil) etano-1,2-diamina, el cual es una compuesto “tetradentado” que utilizando el mecanismo de ICT (transferencia de carga interna) el cual es capaz de atrapar el ion metálico con los pares de electrones libres de los nitrógenos. Otro compuesto similar lo desarrolló Peng *et al* en el 2007 para la detección de Cd<sup>+2</sup> en células vivas, utilizando el mismo mecanismo, los grupos metil piridina fueron afines al Cd<sup>+2</sup> y en conjunto con el compuesto BODIPY un fluoróforo que emite luz dependiendo el metal que sea atrapado. <sup>36,37</sup>



**Figura 4.** a) Compuesto de Burdette, b) Compuesto de Peng

Una investigación reciente sobre materiales fabricados entre quitosano y celulosa lo reporta Yang *et al* en el 2018, Ellos trabajan con nanocristales a base de celulosa-quitosano, los cuales aplican a tela de algodón con la finalidad de modificarlos usando un método que ellos llaman curado en seco, que consiste en secar la tela a 60 °C por 30 minutos y un curado terminal a 90 °C por 10 minutos más. Presentan imágenes de SEM donde muestran como la morfología de algodón cambia debido a la presencia de nanocristales de celulosa (Figura 4). También evaluaron las propiedades mecánicas, hidrofílicas y como bloqueador de radiación UV, obteniendo buenos resultados en estas pruebas, mostrando como un prototipo para posibles aplicaciones textiles.<sup>38</sup>



**Imagen 5.** Imagenes SEM, a) tela control, b) quitosano/tela, c) nano celulosa/tela, d,e,f) diferentes concentraciones quitosano-nanocelulosa/tela de algodón

# 7. METODOLOGÍA

## 7. METODOLOGIA

Todas las actividades tuvieron lugar en el Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIIT) del Instituto Tecnológico de Nuevo León en el Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT).

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo en el laboratorio de síntesis química bajo la asesoría del Dr. José Luis Hernández García, profesor investigador de CONACYT.

Todos los reactivos se compraron de Sigma Aldrich con pureza suficiente, y se compraron NaOH de CTR Scientific, se usó gel de sílice en láminas de TLC y Silicagel 60 de 0,040-0,063 mm de Merck, Darmstadt, Alemania. Los espectros infrarrojos (IR) se registraron en el espectrómetro Nicolet iS10 FT-IR (Thermo Scientific, EE. UU.) Mediante una técnica de ATR en la región 4000-600  $\text{cm}^{-1}$

### 7.1 Preparación de celulosa-succínico

Se disolvió 1,0 g de anhídrido succínico en 60 ml de piridina seca, y se añadieron 1,0 g de celulosa, la mezcla se puso a reflujo durante 12 h. Después de este tiempo, la celulosa se lavó con 200 ml de agua desionizada y 50 ml de acetona. La celulosa-succínico se secó a temperatura ambiente y evaluó su capacidad de adsorbente Pb (II).

### 7.2 Preparación de celulosa-succínico-CDI

A 0,1 gr del compuesto T-1 se dejaron en un matraz con 100 ml de DMF y se añadió 0,5 g de CDI. La mezcla se deja agitar a temperatura ambiente durante 2 h. Después de este tiempo, la celulosa-succínico-CDI se lavó con H<sub>2</sub>O (50 ml) y acetona (20 ml), y se secaron a temperatura ambiente.

### **7.3 Preparación de celulosa-succínico-QUITOSANO**

A 100 ml de una solución 0,1 M de HCl se añadió 1,0 g de quitosano, y se dejó agitar hasta que se disolviera, la solución se ajustó a pH 5 con NaOH. Esta solución se añadió a T-1 (celulósica-succínico) y se dejó a temperatura de reflujo durante la noche. A continuación, se lavó el compuesto con 50 ml de una solución de HCl 0,1 M y 50 ml, se vertió una solución de 100 ml de NaOH 0,1 N, finalmente se añadió agua y 20 ml de acetona.

### **7.4 Preparación de celulosa-succínico-QUITOSANO-PIRIDINA**

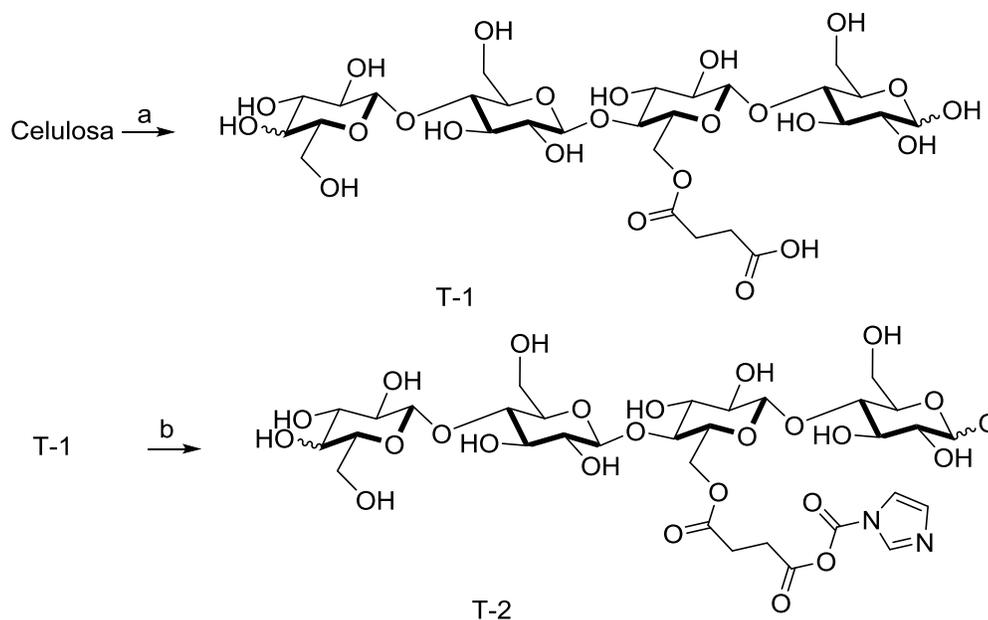
A 100 ml de una solución 0,1 M de HCl se añadió 1,0 g de quitosano, y se dejó agitar hasta que se disolviera y la solución se ajustó a pH 5 con NaOH, a esta solución se añadieron 1,0 g de 2-(clorometil) piridina clorhidrato y se dejó agitar durante 6 horas. La solución cambia de color a amarillo, luego se agrega T-2 (celulosa-succínico-CDI) y se deja a reflujo por 12 h. Finalmente, el material obtenido se lava con 50 ml de 0.1 M de HCl.

# 8. RESULTADOS

## 8. RESULTADOS

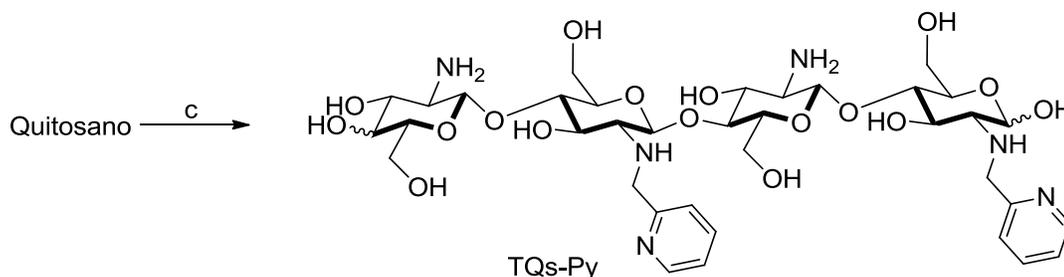
### 8.1 Modificación de la celulosa

La celulosa tiene una buena capacidad para adsorber metales, por lo cual en el presente trabajo se realizaron y se muestran modificaciones a la celulosa con la finalidad de incrementar su capacidad de remoción de Pb (II). En base a la literatura consultada la funcionalización de la celulosa puede realizarse con quitosano, incrementando así su capacidad de adsorción. Antes de iniciar con la modificación de la tela, esta fue lavada con jabón neutro y abundante agua, donde posteriormente se realizó un enjuague con una dilución de 1.0 M de HCl acuoso, para retirar el exceso de jabón que pudiera quedar adherido. La celulosa fue funcionalizada inicialmente con anhídrido succínico usando como disolvente piridina, dejándose a reflujo durante 12 horas para generar el derivado T-1. Posterior al lavado y secado de T-1, se procedió a adicionar CDI usando como disolvente DMF, con la finalidad de activar el ácido carboxílico y hacerlo susceptible a reacciones nucleofílicas por parte del quitosano. Bajo estas condiciones fuimos capaces de generar el compuesto-T-2 (Esquema 4).



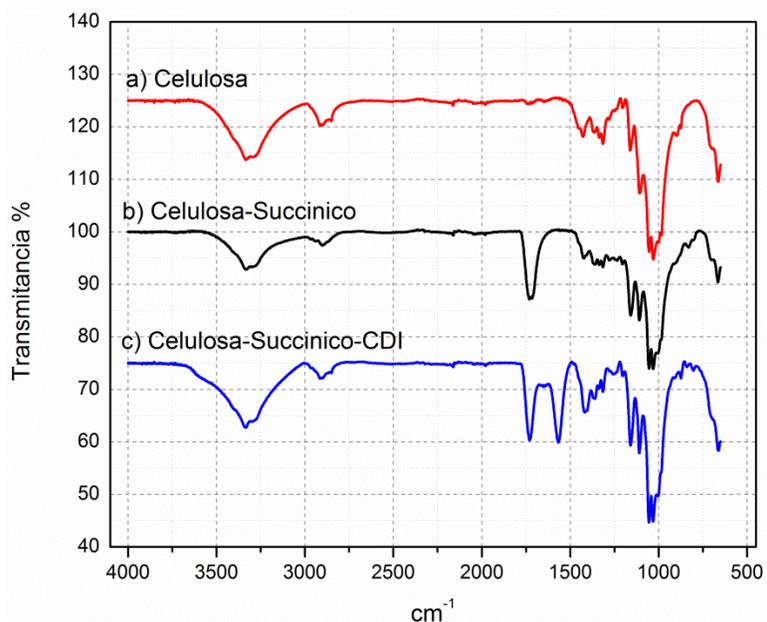
**Esquema 4.** a) Anhídrido succínico, Piridina 100°C, b) CDI, DMF, rt.

Por otro lado se realizó la modificación al quitosano usando 2-cloro-metil piridina en presencia de una solución 5.0 Normal de NaOH para generar el compuesto (Qs-Py) Quitosano-Piridina (Esquema 5).



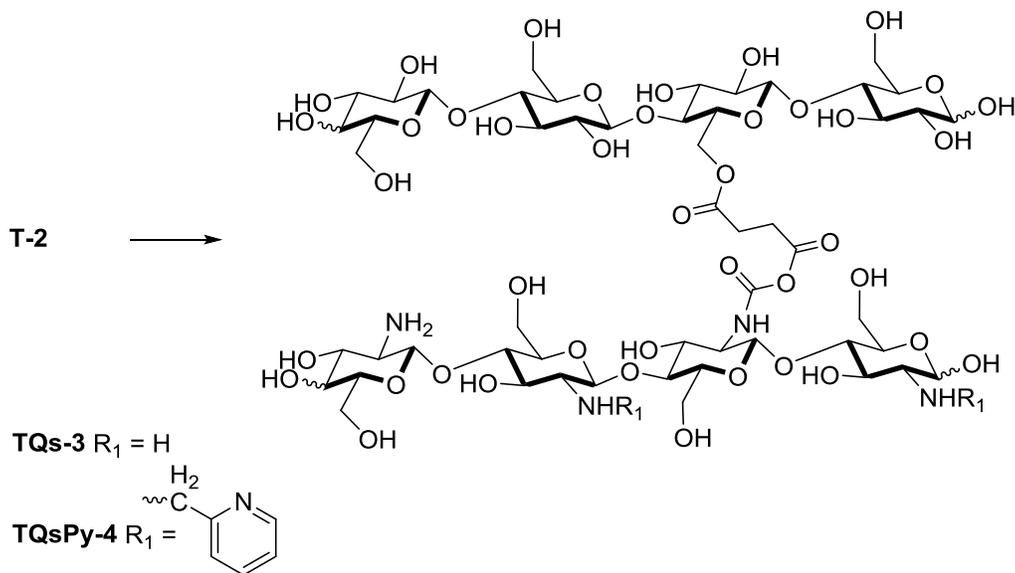
**Esquema 5.** Compuesto Qs-Py c).5N NaOH, rt

Para corroborar que las reacciones planteadas anteriormente fueron exitosas, se realizó un análisis de las telas utilizando el equipo de Infrarrojo (FTIR). Como se muestra en el espectro **1**, las señales correspondientes al estiramiento de los grupos hidroxilos se localiza en  $3436\text{ cm}^{-1}$ ,  $3343\text{ cm}^{-1}$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$ . La celulosa (línea roja) se toma como base para observar si las señales cambiaron al ser sometidas a las condiciones. En la T-1 (línea negra) se puede notar la diferencia en  $1700\text{ nm}^{-1}$ , señal correspondiente al incremento de los carbonilos presentes en el ácido succínico, la T-2 (Línea azul) se observa la celulosa-succínico-CDI, confirmando la modificación de la celulosa para que en un siguiente paso se pueda realizar el entrecruzamiento con quitosano y quitosano-piridina (Espectro 1).



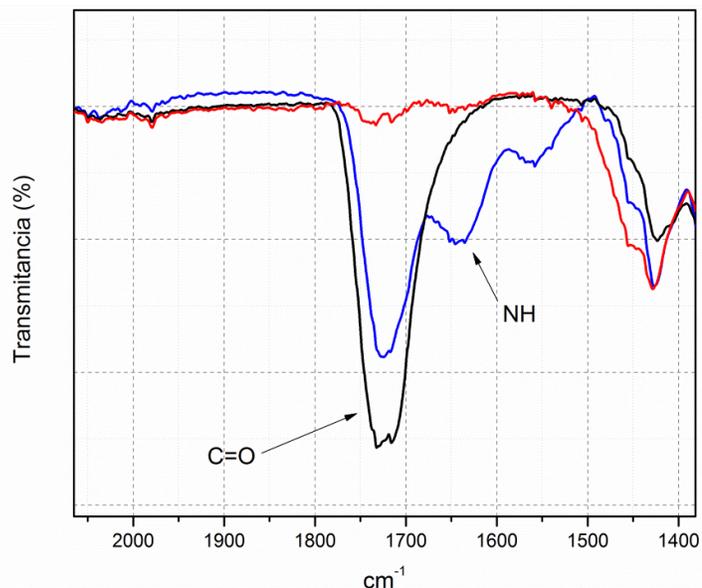
**Espectro 1.** Espectro FTIR de a) Celulosa, b) celulosa succínico, c) celulosa succínico CDI

El siguiente paso fue realizar el entrecruzamiento de quitosano (Qs) y quitosano-piridina (QsPy) con la celulosa por separado, como se describe en el esquema 5. El entrecruzamiento planteado es mediante la sustitución del imidazol de la **T-2** para generar TQs-3 y TQsPy-4 respectivamente.



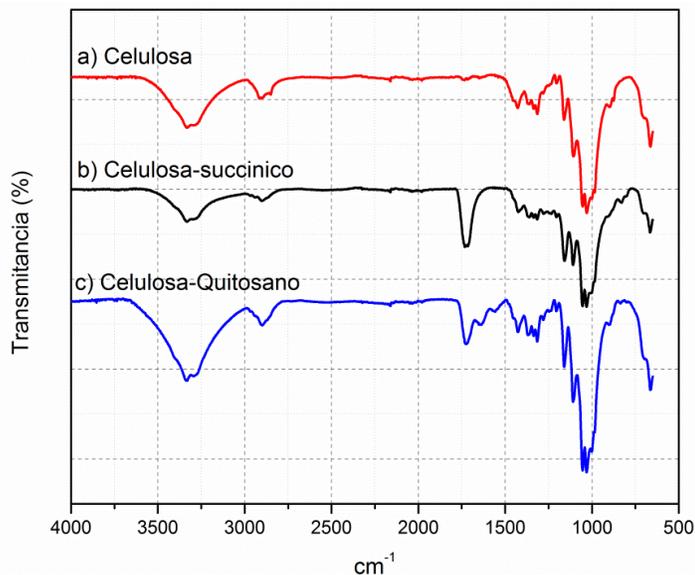
**Esquema 6.** Entrecruzamiento Celulosa-Quitosano y Celulosa-Quitosano-Piridina

Cuando se analizó por FTIR los resultados del entrecruzamiento, el cambio es notorio en el espectro obtenido de la tela sin tratamiento comparado con el espectro la tela modificada se puede observar con más claridad en el siguiente espectro. Se realiza un zoom a la señal del carbonilo en  $1700\text{ cm}^{-1}$ , y también se puede notar las señales de NH correspondientes al quitosano en  $1580\text{ cm}^{-1}$  y la notable disminución en la señal del carbonilo. (Espectro 4.)



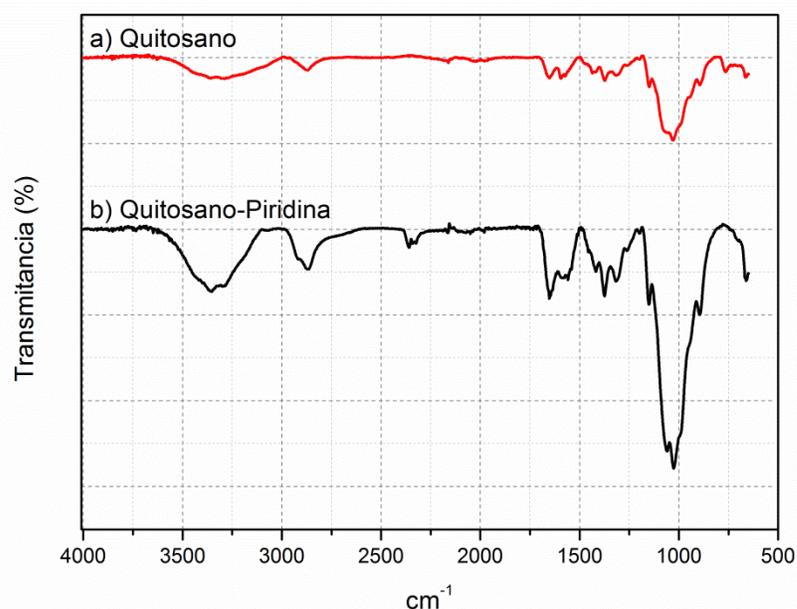
**Espectro 2.** Espectro FTIR de a) Celulosa, b) celulosa succínico, c) celulosa quitosano

En el espectro 3 se muestra la transformación de la celulosa al ser tratada con ácido succínico y posteriormente al entrecruzarse con quitosano (línea azul),



**Espectro 3.** Espectro FTIR de a) Celulosa, b) celulosa succínico, c) celulosa quitosano

En la identificación del compuesto formado de quitosano-piridina, las señales con la cual se confirmó la formación de este compuesto aparece en  $745\text{ cm}^{-1}$  según tablas de IR. Sin embargo cuando se realizó el entrecruzamiento celulosa-Quitosano-piridina, debido a que la intensidad de la señal representativa de la piridina a los  $745\text{ cm}^{-1}$ , no se puede observar de manera clara, por lo tanto se muestra en el espectro 2 la diferencia entre el quitosano y el quitosano-piridina, reacciones preliminares para el entrecruzamiento, asumiendo que el incremento en las señales de alcanos, es la piridina acoplada al quitosano, con esto y el notable cambio físico en la coloración de la tela al momento de terminada la reacción, indican que si hubo un entrecruzamiento, la poca detección por parte del equipo se debe a la proporción que esta la Celulosa-Quitosano:Piridina.

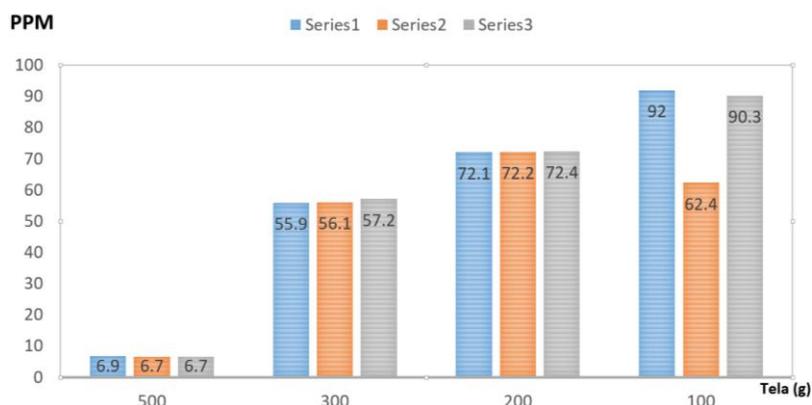


**Espectro 4.** FTIR: a) Quitosano (Rojo), b) Quitosano-Piridina (negro)

## 8.2 Cinéticas de remoción de plomo.

El primer paso para evaluar la remoción de plomo utilizando las telas funcionalizadas, fue realizar una solución que contenga 100 ppm de Pb (II), para esto se realizó una solución acuosa de HNO<sub>3</sub> al 3% v/v , añadiendo 112 mg de PbO, y ajustando a un pH = 5 con una solución 1.0 M de NaOH, para poder suspender de manera homogénea el Pb (II).

El primer aspecto a evaluar fue la capacidad de remoción de plomo por parte de la celulosa, para esto se realizó una primera cinética que contenía 25 ml de una solución de 100 ppm de Pb (II) y se colocaron 20 mg de celulosa, la cinética consistió en dejar el adsorbente en diferentes tiempos y observar su capacidad de remoción. Los tiempos propuestos fueron 30 min. 1 h, 2 h 3 h 4h y 24h. Sin embargo al realizar el análisis de la cinética, la lectura obtenida fue despreciable, impidiendo observar una disminución de la cantidad de plomo removido por la celulosa. Por lo tanto, nuestra siguiente estrategia fue conocer la cantidad de celulosa óptima para realizar la medición de remoción de plomo (II). Por tal motivo se realizó una cinética por 24 hrs con 500mg, 400mg, 300mg 200mg y 100mg de celulosa en 250 ml de una solución de Pb(II) con 100 ppm (Grafica 1).



**Grafica 1.** Cinética remoción Pb(II) 24 horas

En la gráfica 1 podemos observar que la remoción de Pb (II) se realiza de forma efectiva cuando se adiciona una mayor cantidad de celulosa, por tal motivo se optó por utilizar la de 250mg de celulosa, para así obtener una buena capacidad adsorbente en un tiempo razonable para monitorear las cinéticas.

### 8.3 Cinética de celulosa

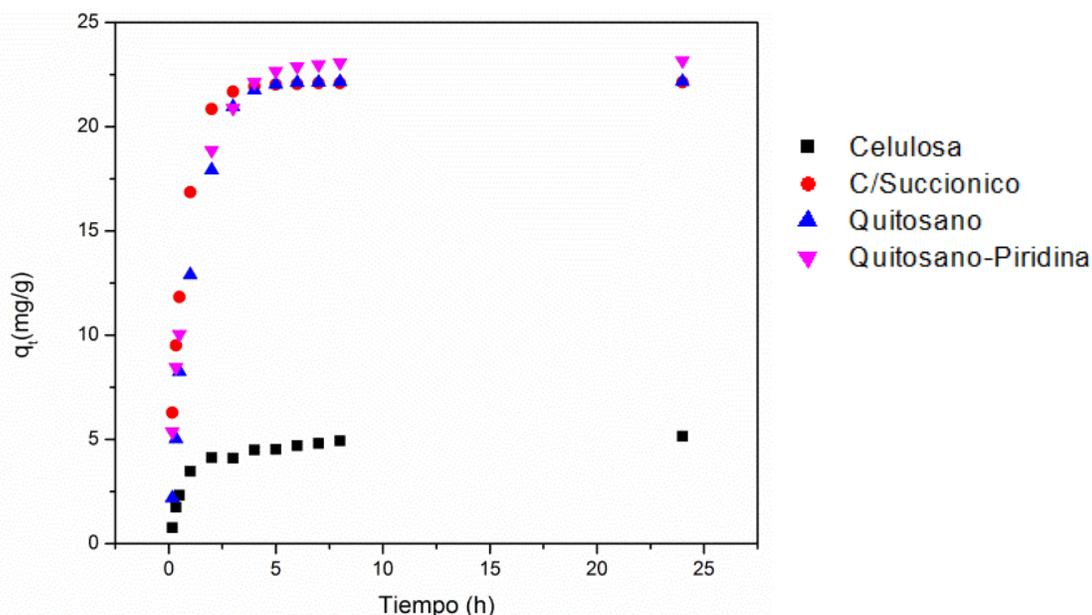
En un primer paso se realizaron cinéticas de absorción con celulosa sin tratamiento, para tener un punto de partida en la comparación del incremento de la efectividad de la remoción de Pb (II) que los compuestos modificados tendrán. Se realizaron las cinéticas, corridas en matraces Erlenmeyer de 250 ml a volumen de 100 ml de solución de Pb (II) en HNO<sub>3</sub> al 3% por triplicado, Se pesaron 0,5 g de compuestos secos y luego se colocaron en la solución, de la cual se tomaron alícuotas de 1.5 ml en los tiempos establecidos. El experimento para la adsorción por lotes se llevó a cabo a temperatura ambiente a 150 RPM en el Benchtop Orbital Shaker (Thermo Scientific SHKA4000-5) con el fin de analizar y determinar la concentración y capacidad de adsorción de Pb (II) en 100 ml durante 24 horas.

Los datos fueron obtenidos utilizando el equipo Espectroscopia de emisión atómica de plasma de microondas MP-AES 4200 de Agilent (Santa Clara, EE. UU.), que se encuentra en las instalaciones del CIIT, la concentración de iones Pb (II) se analizó a una longitud de onda de 405,78 nm y una presión del nebulizador de 0,95 l / min. En este equipo el plasma promueve los electrones de la muestra a un estado excitado. Los electrones regresan al estado fundamental emitiendo una luz la cual es separa en un espectro y la intensidad de cada línea de emisión es medida en el detector. Los elementos más comúnmente determinados se pueden medir con un rango de trabajo de partes por millón (ppm) a porcentaje en peso (% en peso).<sup>39</sup>



**Imagen 7.** Equipo MP-AES

Se realizaron 4 cinéticas de adsorción, celulosa sin tratamiento (negro), celulosa con ácido succínico (rojo), celulosa con quitosano (azul) y celulosa con quitosano piridina (rosa), se tomaron alícuotas de aproximadamente 1.5 ml a tiempos establecidos los primeros 30 min, y de ahí se toma hasta las 8 horas de manera continua, terminando la última en 24 horas, obteniendo un total de 12 muestras por cinética. El objetivo de realizar este experimento fue encontrar la capacidad de adsorción en el tiempo ( $q_t$ ) y en el equilibrio ( $q_e$ ), datos que fueron obtenidos a partir de la medición en el equipo MP-AES y realizándoles un análisis lineal de pseudoprimer y pseudosegundo orden, resolviendo la duda si el mecanismo de adsorción es físico o químico.

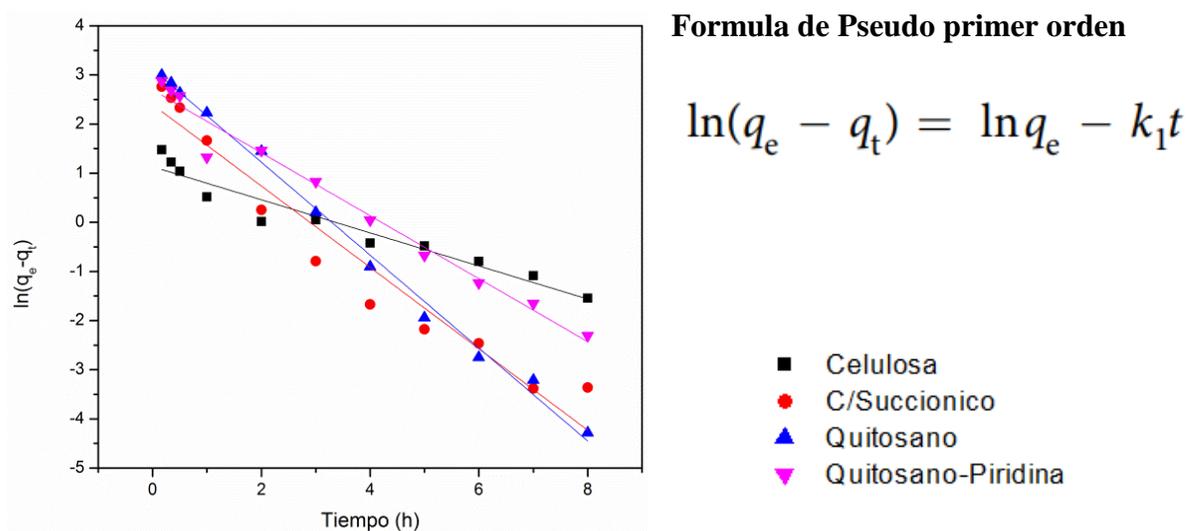


**Gráfica 2.** Cinéticas de Celulosa, T-1, T-2, TQs y TQsPy.

En la gráfica se puede observar que el punto más alto corresponde la celulosa con quitosano piridina, con un  $q_t = 23.15$  mg/g, asumiendo que la capacidad de remoción de Pb (II) en solución acuosa de este compuesto es el más efectivo, por la saturación tan alta que se obtuvo experimentalmente, sin embargo se puede notar que las líneas de las otras 3 cinéticas de los compuestos desarrollados con succínico y quitosano respectivamente, tienden a comportarse de la misma manera, por tal motivo fue necesario realizar los ajustes lineales para obtener  $q_e$  (concentración en el equilibrio) y  $K$  (constante cinética de adsorción).

### 8.4 Ajuste Pseudo Primer Orden

Los datos obtenidos en la cinéticas fueron procesados para poder realizar el ajuste de pseudo primer orden, los resultados mostraron que el ajuste no es el correcto para las cinéticas, se puede observar que los valores de las constantes de absorción y las constantes cinéticas de absorción son muy bajos para los 4 casos que se presentan, aunque la  $R^2$  en el caso del celulosita sea 0.9942.



**Grafica 3.** Ajuste Pseudo primer orden

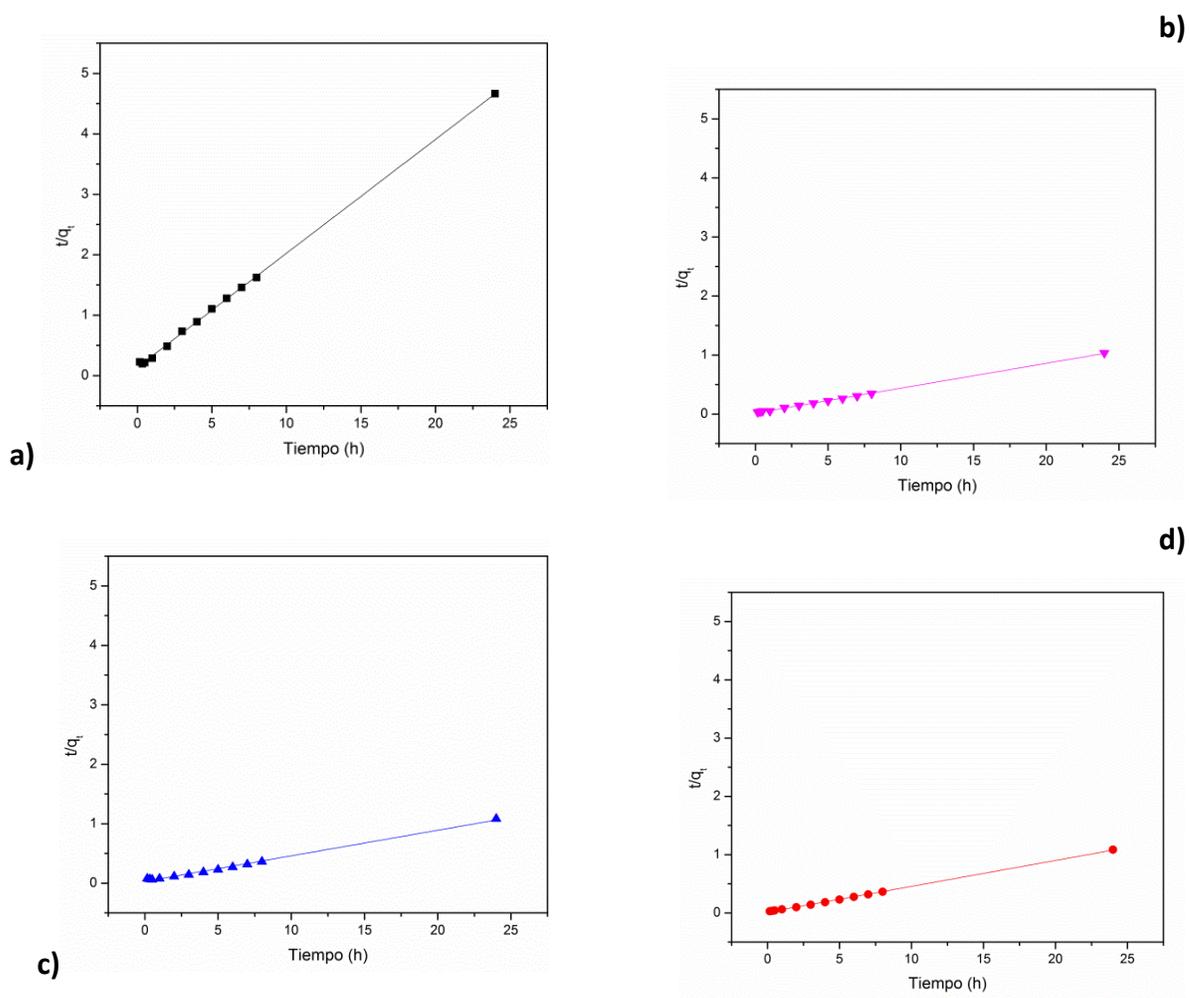
Cinética	Constantes	$R^2$
Celulosa	$q_e=0.322 \text{ mg/g}$ $K_1= 0.3367 \text{ min}^{-1}$	<b>0.93457</b>
C/succínico	$q_e=0.0911 \text{ mg/g}$ $K_1= 0.828 \text{ min}^{-1}$	<b>0.94566</b>
Quitosano	$q_e=0.0443 \text{ mg/g}$ $K_1= 0.9455 \text{ min}^{-1}$	<b>0.9942</b>
Quitosano-Piridina	$q_e=0.0675 \text{ mg/g}$ $K_1= 0.6402 \text{ min}^{-1}$	<b>0.97402</b>

**Tabla 2.** Constantes obtenidas del análisis de pseudo primer orden

Este modelo no se puede utilizar para describir los datos experimentales que se encontraron durante la cinética, por lo tanto este ajuste se desprecia.

### 8.5 Ajuste Pseudo Segundo Orden

El modelo de psuedo segundo orden fue el que más se ajustó a los datos experimentales obtenidos durante las cinéticas, entendiendo que este modelo habla sobre un efecto quimio adsorción por parte de la celulosa modificada con succino, quitosano y quitosano-piridina, ver grafica 4, Celulosa (negra), Celulosa-succínico (roja), Celulosa-quitosano (azul), Celulosa-quitosano-piridina (rosa).



**Grafica 4.** Ajuste Pseudo segundo orden: a) Celulosa, b) Quitosano-Piridina, c) Quitosano, d) Celulosa-Succínico

El análisis de los modelos de cinética realizados se muestran en la tabla 3, obteniendo capacidad de absorción en el equilibrio ( $q_e$ ), esta se refiere a los mg de Pb (II) que absorbe un gramo de celulosa modificada por cada uno de los tres tipos de celulosa modificada, demostrando que el compuesto que más absorbe Pb (II) fue el Celulosa-quitosano-piridina con un valor de 23.752 mg/g, sin embargo esta absorción se lleva a cabo de manera lenta en comparación con el compuesto Celulosa-succínico en donde se observa una constante cinética ( $k_2$ ) de 0.1777 g/ (mg h), referente a la mayor velocidad obtenida en las 4 cinéticas de adsorción.

### Formula de Pseudo segundo orden

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Cinética	Constantes	R <sup>2</sup>
Celulosa	$q_e=5.304$ mg/g $K_2= 0.258$ g/ (mg h)	0.9995
C/succínico	$q_e=22.512$ mg/g $K_2= 0.177$ g/ (mg h)	0.99939
Quitosano	$q_e= 23.25$ mg/g $K_2= 0.062$ g/ (mg h)	0.99463
Quitosano-Piridina	$q_e= 23.752$ mg/g $K_2= 0.103$ g/ (mg h)	0.99915

**Tabla 3.** Constantes obtenidas del análisis de pseudo segundo orden

# 9. CONCLUSIÓN

## 9. CONCLUSION

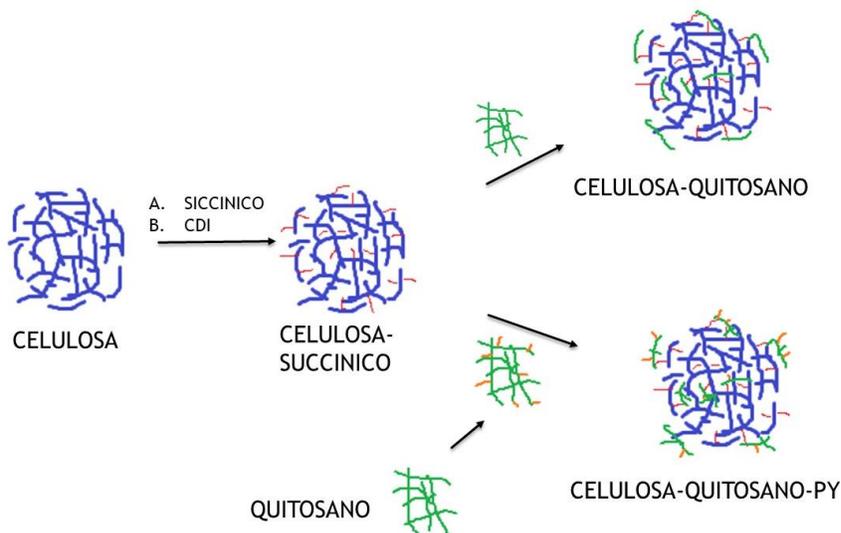
En este trabajo se logró participar en un proyecto de investigación en el CIIT del ITNL, cuyo objetivo principal fue desarrollar una metodología propia para la modificación de celulosa con quitosano, para generar dos compósitos que fueron evaluados para la remoción de metales.

La metodología que se siguió presenta un gran potencial futuro, se espera realizar en trabajos posteriores usando otro tipo de contaminantes.

Se logró incrementar la capacidad de adsorción de la celulosa hacia los iones de Pb(II) obteniendo un  $q_e = 23.752$  mg/g y un  $k_2 = .177$  g/(mg h).

Esto fue evaluado con el equipo de emisión MPE-AS, además de que se están analizando los compositos por otras técnicas como XPS, TGA, SEM, las cuales se incorporan al trabajo presente para generar una publicación científica en una revista internacional con arbitraje, que avale la calidad de este trabajo.

Los resultados parciales ya fueron aceptados para ser presentados en el mes de octubre, en el congreso Mexicano de la sociedad química, en el área de química ambiental. Con la información que tenemos hasta el momento podemos postular que las modificaciones a la celulosa se han realizado con rendimientos moderados. Se propone que estas modificaciones son de acuerdo al esquema 8.



**Esquema 8.** Modificaciones a la celulosa con quitosano.

# 10. REFERENCIAS

## 10. REFERENCIAS

- (1) Atilio de la Orden, E. *Contaminación*; 2010.
- (2) Comisión Nacional del Agua. *Atlas Del Agua En México 2012*; 2012.
- (3) Rubio, D. I. C.; Calderón, R. A. M.; Gualtero, A. P.; Acosta, D. R.; Rojas, I. J. S. *Tratamientos Para La Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes En Aguas Residuales Industriales. Una Revisión*; 2015; Vol. 13.
- (4) SEMARNAT. Norma Oficial Mexicana Nom-002-Ecol-1996, Que Establece Los Limites Maximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales a Los Sistemas De Alcantarillado Urbano O Municipal. *D. Of. la Fed.* **1998**, 6, 9.
- (5) SSA. NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental, Agua Para Uso Y Consumo Humano-Límites Permisibles de Calidad Y Tratamientos a Que Debe Someterse El Agua Para Su Potabilización. *D. Of. la Fed.* **1994**, 7.
- (6) Tejada-Tovar, C.; Villabona-Ortiz, Á.; Garcés-Jaraba, L. *Adsorción de Metales Pesados En Aguas Residuales Usando Materiales de Origen Biológico*; 2015; Vol. 18.
- (7) Wan Ngah, W. S.; Teong, L. C.; Hanafiah, M. A. K. M. *Adsorption of Dyes and Heavy Metal Ions by Chitosan Composites: A Review*; Elsevier Ltd., 2011; Vol. 83.
- (8) Chamorro-Garza, B. Desarrollo Y Validación de Biocompositos de Quitosano Para Remoción de Metales Pesados En El Tratamiento de Aguas Residuales, Instituto Tecnológico de Nuevo Leon, 2016.
- (9) Ferrer, A. *Intoxicación Por Metales*; 2013; Vol. 26.
- (10) Méndez, P.; Ramírez, G.; César, A.; Gutiérrez, R.; Alma, D.; García, P. *Contaminación Y Fitotoxicidad En Plantas Por Metales Pesados Provenientes de Suelos Y Agua*; 2009; Vol. 10.
- (11) Nava-Ruiz, C.; Méndez-Armenta, M. *Efectos Neurotóxicos de Metales Pesados (Cadmio, Plomo, Arsénico Y Talio)*; 2011; Vol. 16.
- (12) Mínguez, L.; Mendiola, J.; Torres, A. M. *Calidad Seminal Y Toxicidad de Metales Pesados Y Plaguicidas*; 2014; Vol. 14.
- (13) Infantas, M. M. V. Intoxicación Por Plomo. *Soc. Peru. Med. Interna* **2005**, 18 (1), 27.
- (14) Rodríguez Rey, A.; Liliam Cuéllar Luna, I.; Geominia Maldonado Cantillo, I.; María Elena Suardiaz Espinosa I Hospital Clínico Quirúrgico, I. I.; Ameijeiras, H.; Habana, L. *Efectos Nocivos Del Plomo Para La Salud Del Hombre Harmful Effects of Lead on Human Health*; 2016; Vol. 35.
- (15) Santos-Guzmán, J.; Madrigal-Ávila, C.; Hernández-Hernández, J. A.; Mejía-Velázquez, G.; Eraña-Rojas, I. E.; Elizondo-Montemayor, L.; Villela, L. *Una Decada de Monitoreo de Plomo En Sangre En*

*Niños Escolares Del Area Metropolitana de Monterrey, NL*; 2014; Vol. 56.

- (16) Acusan en Chihuahua intoxicación por plomo <http://www.milenio.com/estados/acusan-en-chihuahua-intoxicacion-por-plomo> (accessed Jun 9, 2018).
- (17) Krässig, H. A. *Cellulose: Structure, Accesssibility, and Reactivity*. Gordon and Breach; 1993.
- (18) Ascensión Sanz Tejedor. Química Orgánica Industrial <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-03.php> (accessed Jun 10, 2018).
- (19) Hu, L.; Meng, X.; Xing, R.; Liu, S.; Chen, X.; Qin, Y.; Yu, H.; Li, P. Design, Synthesis and Antimicrobial Activity of 6- N -Substituted Chitosan Derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, 26 (18), 4548–4551.
- (20) Potivas, T.; Laokuldilok, T. Deacetylation of Chitin and the Properties of Chitosan Films with Various Deacetylation Degrees. *Chiang Mai Univ. J. Nat. Sci.* **2014**, 13 (1), 559–567.
- (21) Meza, C. L.; Del, M.; Kou, R. S.; Bendezú, S. ADSORCIÓN DE PLOMO DE EFLUENTES INDUSTRIALES USANDO CARBONES ACTIVADOS CON H PO ADSORPTION OF LEAD FROM INDUSTRIAL WASTEWATER USING ACTIVATED CARBONS WITH H PO 3 4 3 4. *Rev Soc Quím Perú* **2010**, 76 (762), 18–5.
- (22) Mubarak, N. M.; Sahu, J. N.; Abdullah, E. C.; Jayakumar, N. S. *Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Carbon Nanotubes*; 2014; Vol. 43.
- (23) Bakalár, T.; Búgel, M.; Gajdošová, L. Heavy Metal Removal Using Reverse Osmosis. *Acta Montan. Slovaca Ročník* **2009**, 14 (3), 250–253.
- (24) Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Avila, H. E. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*; 2017.
- (25) Kast, W. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*; 1985; Vol. 19.
- (26) D Cristóbal Valenzuela Calahorro, I. S. Adsorción. **2005**.
- (27) Bergmann, Carlos P; Machado, F. *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*; 2015.
- (28) Rodrigues, A. E. *Simulated Moving Bed Technology: Principles, Design and Process Applications*; 2015.
- (29) Cardona-Gutiérrez, A. F.; Cabañas-Vargas, D. D.; Zepeda-Pedreguera, A. *Evaluación Del Poder Biosorbente de Cáscara de Naranja Para La Eliminación de Metales Pesados , Pb ( II ) Y Zn ( II ) Evaluation of the Power of Orange Peel Biosorbent for the Removal of Heavy Metals , Pb ( II ) and Zn ( II )*; 2013; Vol. 17.

- (30) Gamage, A.; Shahidi, F. *Use of Chitosan for the Removal of Metal Ion Contaminants and Proteins from Water*; 2007; Vol. 104.
- (31) Alonso, D.; Gimeno, M.; Olayo, R.; Vázquez-Torres, H.; Sepúlveda-Sánchez, J. D.; Shirai, K. Cross-Linking Chitosan into UV-Irradiated Cellulose Fibers for the Preparation of Antimicrobial-Finished Textiles. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77* (3), 536–543.
- (32) Zhang, G.; Qu, R.; Sun, C.; Ji, C.; Chen, H.; Wang, C.; Niu, Y. Adsorption for Metal Ions of Chitosan Coated Cotton Fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110* (4), 2321–2327.
- (33) Xiaoqi, S.; Peng, B.; Yang, J.; Chen, J.; Deqian, L. Chitosan(chitin)/cellulose Composite Biosorbents Prepared Using Ionic Liquid for Heavy Metal Ions Adsorption. *AIChE J.* **2009**.
- (34) Yang, S.; Fu, S.; Liu, H.; Zhou, Y.; Li, X. Hydrogel Beads Based on Carboxymethyl Cellulose for Removal Heavy Metal Ions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**.
- (35) Zhou, Y.; Fu, S.; Zhang, L.; Zhan, H.; Levit, M. V. Use of Carboxylated Cellulose Nanofibrils-Filled Magnetic Chitosan Hydrogel Beads as Adsorbents for Pb(II). *Carbohydr. Polym.* **2014**.
- (36) Gwizdala, C.; Basa, P. N.; MacDonald, J. C.; Burdette, S. C. *Increasing the Dynamic Range of Metal Ion Affinity Changes in Zn<sup>2+</sup>Photocages Using Multiple Nitrobenzyl Groups*; 2013; Vol. 52.
- (37) Peng, X.; Du, J.; Fan, J.; Wang, J.; Wu, Y.; Zhao, J.; Sun, S.; Xu, T. *A Selective Fluorescent Sensor for Imaging Cd<sup>2+</sup> in Living Cells*; 2007; Vol. 597.
- (38) Yang, X.; Zhao, Y.; Mussana, H.; Tessema, M.; Liu, L. Characteristics of Cotton Fabric Modified with Chitosan (CS)/cellulose Nanocrystal (CNC) Nanocomposites. *Mater. Lett.* **2018**, *211*, 300–303.
- (39) TECH INDEX, C. Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MPAES)  
<http://www.cbrnetechindex.com/Chemical-Detection/Technology-CD/Elemental-Analysis-CD-T/Microwave-Plasma-Atomic-Emission-Spectroscopy-CD-EA> (accessed Jun 11, 2018).