

# TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

**Instituto Tecnológico de Nuevo León**

División de Estudios de Posgrado e Investigación



## **DESARROLLO DE MEMBRANAS A BASE DE QUITOSANO MODIFICADO CON DERIVADOS DE AZUFRE PARA LA REMOCIÓN DE Pb(II)**

### **Tesis**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

Presenta:

**Ing. Jesús Daniel Martínez Sánchez**

#### **Directores de tesis:**

Dr. José Luis Hernández García

Dr. Mario Sánchez Vázquez

**Guadalupe, Nuevo León, México**



### Aceptación de documento de Tesis

Guadalupe Nuevo León, **27/mayo/2022**

**DR. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**PRESENTE:**

La Comisión de Revisión de Tesis nos es grato comunicarle que, conforme a los lineamientos para la obtención del grado de Maestría en Ingeniería de este Instituto, y después de haber sometido a revisión académica el proyecto de Tesis titulado: **"DESARROLLO DE MEMBRANAS A BASE DE QUITOSANO MODIFICADO CON DERIVADOS DE AZUFRE PARA LA REMOCIÓN DE Pb(II)"**, realizado por el **I. Q. Jesús Daniel Martínez Sánchez**, No. De Control: **G20480557**, dirigida por el **Dr. José Luis Hernández García** y **Dr. Mario Sánchez Vázquez**, habiendo realizado las correcciones que le fueron indicadas, acordamos **ACEPTAR** el documento final de proyecto de Tesis, así mismo le solicitamos tenga a bien extender el correspondiente oficio de autorización de impresión.

Sin otro particular, agradecemos la atención.

### ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®  
"CIENCIA Y TECNOLOGÍA AL SERVICIO DEL HOMBRE"

**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. JOSÉ LUIS HERNÁNDEZ GARCÍA**  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
**CÉDULA: 09600053**

**CO-DIRECTOR DE TESIS**

**DR. MARIO SÁNCHEZ VÁZQUEZ**  
**DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)**

**REVISOR**

**DR. MIGUEL ÁNGEL REYES GONZÁLEZ**  
**DOCTOR EN CIENCIAS**  
**CÉDULA: 10880895**

**REVISOR**

**DRA. CINTHIA GUADALUPE ABA GUEVARA**  
**DOCTOR EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**  
**CÉDULA: 10695093**

C.c.p.- Dr. José Isidro Hernández Vega. -Coordinador de la Maestría en Ingeniería  
C.c.p.- Expediente





Guadalupe Nuevo León, **31/mayo/2022**

**I.Q. JESÚS DANIEL MARTÍNEZ SÁNCHEZ  
CANDIDATO A OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA  
PRESENTE**

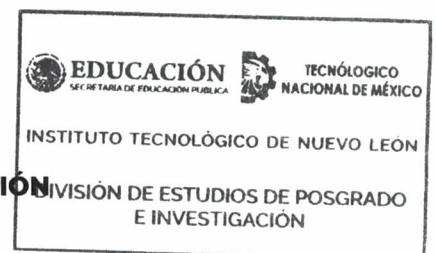
Después de haber atendido las recomendaciones sugeridas por la Comisión del Consejo de Posgrado de Ingeniería, en relación a su trabajo de Proyecto de Tesis, cuyo título es: **“DESARROLLO DE MEMBRANAS A BASE DE QUITOSANO MODIFICADO CON DERIVADOS DE AZUFRE PARA LA REMOCIÓN DE Pb(II)”**, me permito comunicarle que, conforme a los **Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado**, se le concede la autorización para que proceda con la impresión de su proyecto de Tesis.

Sin otro particular, agradecemos la atención.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica®*  
*“CIENCIA Y TECNOLOGÍA AL SERVICIO DEL HOMBRE”*

**DR. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



C.c.p.- Dr. Isidro Hernández Vega - Coordinador de la Maestría en Ingeniería  
C.c.p.- Expediente





## AUTORIZACIÓN PARA PRESENTAR EXAMEN DE GRADO DE MAESTRÍA

Guadalupe Nuevo León, **11/junio/2022**

**I.Q. JESÚS DANIEL MARTÍNEZ SÁNCHEZ  
PRESENTE:**

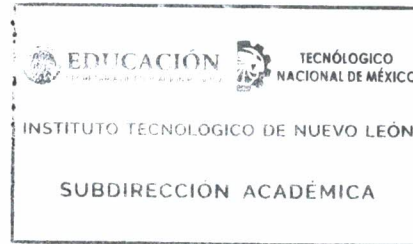
Por medio del presente me es grato comunicarle que **SE AUTORIZA** la presentación del examen de **Maestría en Ingeniería**, toda vez que ha cubiertos los requisitos necesarios.

Aprovecho la ocasión para desearle el mejor de los éxitos en su examen, así como en su vida profesional, y agradecerle la confianza depositada en nuestra institución para la realización de sus estudios de Posgrado.

### ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®  
"CIENCIA Y TECNOLOGÍA AL SERVICIO DEL HOMBRE"

**DR. MIGUEL ÁNGEL OCHOA VILLEGAS  
SUBDIRECTOR ACADÉMICO**



C.c.p.- Dr. José Isidro Hernández Vega. -Coordinador de la Maestría en Ingeniería  
C.c.p.- Expediente

MAOV/MCOA/Ross\*



*Matamoros, Tamaulipas a 15 de febrero de 2021*

**Dr. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO CAMPUS NUEVO LEÓN**  
**PRESENTE**

Por medio del presente documento, hago constar que el alumno **Jesus Daniel Martinez Sanchez** de la maestría en ingeniería del Instituto Tecnológico de Nuevo León nos presentó el proyecto **“Desarrollo de membranas a base de quitosano modificado con derivados de azufre para la remoción de Pb(II)”**.

El cual fue de nuestro interés debido a que contamos con un sistema de **ósmosis inversa** que nos ayuda a purificar y reutilizar el agua de los diferentes procesos con los que contamos actualmente. Este tipo de sistema de purificación de agua nos arroja un alto costo en su utilización como de su mantenimiento.

El proyecto antes mencionado, fue de nuestro agrado debido que nos puede beneficiar a disminuir el costo de los sistemas de ósmosis inversa como en la purificación del agua contaminada de nuestros procesos con la ayuda de las membranas que el alumno propone.

Como ingeniero de desarrollo de la empresa **Trinseo De México** doy el visto bueno para este proyecto por la gran utilidad que nos representaría en un futuro las membranas que propone el alumno para contrarrestar los costos para la purificación del agua utilizada.

Sin más por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier información adicional que se requiera.

**ATENTAMENTE**



---

**Jaime Villegas**  
**Ingeniero de Desarrollo**

Guadalupe Nuevo León, a 30/05/2022  
Asunto: Cesión de derechos.

**DR. MARIO ALBERTO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ**  
**DIRECTOR**  
**TECNM / INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN**  
**PRESENTE**

En cumplimiento a los requisitos de obtención de grado que señala el numeral 2.15.5 de los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado - 2019 del Tecnológico Nacional de México, hago manifiesta la

#### **CESIÓN DE DERECHOS**

Al **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN** como único titular de los derechos de propiedad intelectual de la tesis **DESARROLLO DE MEMBRANAS A BASE DE QUITOSANO MODIFICADO CON DERIVADOS DE AZUFRE PARA LA REMOCIÓN DE Pb(II)** que fue dirigida por **Dr. José Luis Hernández García** y el **Dr. Mario Sánchez Vázquez**. Declaro que el presente trabajo es fruto de mi autoría, que no ha sido previamente publicado ni presentado para ningún grado o calificación, ni previamente publicado o escrito por otra persona, excepto aquellos materiales o ideas que, por ser de otras personas, les he dado el debido reconocimiento y los he citado debidamente en la sección de bibliografía o referencias del presente documento.

En cumplimiento a los requisitos de obtención del grado que señala el numeral 2.15.5 de los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México.

ATENTAMENTE  
Excelencia en Educación Tecnológica®



**Ing. Jesús Daniel Martínez Sánchez**  
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA  
PROGRAMA MAESTRÍA EN INGENIERÍA - ITNL

ccp. Coordinación  
ccp. Archivo DEPI



Apodaca, Nuevo León, **01/mayo/2022**

**DR. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
**DR. JOSÉ ISIDRO HERNÁNDEZ VEGA**  
COORDINADOR DE LA MAESTRÍA EN INGENIERÍA

**PRESENTE**

Por medio de la presente hago de su conocimiento que el trabajo de tesis titulado "**Desarrollo de membranas a base de quitosano modificado con derivados de azufre para la remoción de Pb(II)**" realizado por el estudiante **Ing. Jesús Daniel Martínez Sanchez (No. control G20480557)** del programa de posgrado **MAESTRÍA EN INGENIERÍA** de esta institución, fue revisado a través de la herramienta antiplagio Turnitin (se anexa reporte). Los resultados de esta revisión arrojan un reporte de similitudes del 19%. Por tanto, se considera que el documento realizado por la estudiante es resultado de su esfuerzo personal siguiendo los protocolos de citación y referenciación en su desarrollo.

Sin más por el momento me despido quedando a sus órdenes.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica®*

**Dr. José Luis Hernández García**  
DIRECTOR

**Dr. Mario Sanchez Vázquez**  
CODIRECTOR

ccp. Estudiante  
Archivo



● **19% Overall Similarity**

Top sources found in the following databases:

- 16% Internet database
- 3% Publications database
- Crossref database
- Crossref Posted Content database
- 13% Submitted Works database

TOP SOURCES

The sources with the highest number of matches within the submission. Overlapping sources will not be displayed.

1	<b>tec-digital.itcr.ac.cr</b> Internet	1%
2	<b>hdl.handle.net</b> Internet	<1%
3	<b>repositorio.unal.edu.co</b> Internet	<1%
4	<b>1library.co</b> Internet	<1%
5	<b>redicces.org.sv</b> Internet	<1%
6	<b>repositorio.utc.edu.ec</b> Internet	<1%
7	<b>foodnewlatam.com</b> Internet	<1%
8	<b>Mohammad Rezaul Karim, Mohammed Omer Aijaz, Nabeel H. Alharth, ...</b> Crossref	<1%



El presente trabajo de tesis se llevó a cabo en el Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIIT) del Instituto Tecnológico de Nuevo León ubicado del Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Apodaca, Nuevo León, México.

Bajo la dirección de Dr. José Luis Hernández García y Dr. Mario Sánchez Vázquez, así mismo agradezco el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología quien me otorgo una beca con número (CVU/Becario): **1032394**.

## Dedicatoria

*Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional.*

*A mis padres, porque los amo por todo lo que siempre han hecho por mí, a pesar que hemos pasado mil cosas, siempre tengo su apoyo y amor para poder continuar esforzándome para lograr mis metas.*

*A mis abuelitas, por estar siempre al pendiente de mí y haberse preocupado por mi futuro.*

*A mi hermana, por siempre estar dispuesta a escucharme y ayudarme en cualquier momento.*

*A mi novia, porque siempre estuvo dispuesta a estar conmigo a conseguir mejores metas y lograr nuevos objetivos.*

*A mi asesor, por todo el aprendizaje adquirido a lo largo de este proyecto y su enorme sabiduría.*

*A mis compañeros, quienes me ayudaron a no estresarme cuando todo salía mal.*

## Agradecimientos

### **A mi asesor:**

*“Dr. José Luis Hernández García. Sin usted, sus virtudes, su paciencia y constancia, este trabajo no lo hubiese logrado. Sus consejos fueron siempre útiles cuando no salían de mi pensamiento las ideas para escribir lo que hoy he logrado. Usted formó parte importante de esta historia con sus aportes profesionales que lo caracterizan. Muchas gracias por sus múltiples palabras de aliento, cuando más las necesite; por estar allí cuando mis horas de trabajo se hacían confusas. Gracias por sus orientaciones”*

### **A mis padres:**

*“Ustedes han sido siempre el motor que impulsa mis sueños y esperanzas, quienes estuvieron siempre a mi lado en los días y noches más difíciles durante mis horas de estudio. Siempre han sido mis mejores guías de vida. Hoy cuando concluyo mi proyecto, les dedico a ustedes este logro, como una meta más conquistada. Orgulloso que siempre estén a mi lado y su apoyo incondicional. Gracias por ser quienes son y por creer en mí”*

### **A mi novia:**

*“Por ser el apoyo incondicional en mi vida que, con su amor y respaldo, me ayuda alcanzar mis objetivos. Gracias por confiar en mí y nuestro futuro”*

### **A mis compañeros:**

*“Amigos, hoy me toca cerrar un capítulo maravilloso en esta historia de vida y no puedo dejar de agradecerles por su apoyo y constancia, al estar en las horas más difíciles. Gracias por estar siempre allí.”*

## Contenido

Dedicatoria .....	ii
Agradecimientos.....	iii
Índice de figuras .....	vi
Índice de esquemas .....	vi
Índice de tablas .....	vi
Índice de graficas .....	vii
Índice de espectros .....	vii
Índice de ecuaciones.....	vii
Índice de compuestos desarrollados .....	viii
Abreviatura .....	ix
Resumen .....	xi
Abstract .....	xii
1. Introducción .....	1
2. Objetivo general.....	3
2.1. Objetivos específicos .....	3
3. Hipótesis .....	3
4. Marco teórico .....	4
4.1. Sorción .....	4
4.1.1 Absorción .....	4
4.1.2 Adsorción .....	5
4.1.2.1 Quimisorción y fisorción .....	6
4.2 Adsorción por membrana .....	7
4.3 Quitosano .....	8
4.4 Tiocarbonilos y tiofenos.....	10
4.5 Metal pesado.....	11
4.6. Cinética de adsorción.....	12
4.6.1. Modelo pseudo primer orden .....	12
4.6.2. Modelo pseudo segundo orden.....	13
4.7. Isotermas de adsorción .....	13

4.7.2. Isoterma de Freundlich .....	14
4.7.3. Isoterma de Temkin .....	14
5. Antecedentes.....	15
5.1. Quitosano modificado.....	15
6. Materiales y Metodología.....	18
6.1. Materiales.....	18
6.2. Esterificación del ácido <i>p</i> -aminobenzoico. ....	18
6.3. Síntesis de compuestos con tiocarbonilos. ....	19
6.4. Síntesis de compuestos con tiofenos.....	19
6.5. Modificación al quitosano con tiocarbonilos .....	20
6.6. Modificación al quitosano con tiofenos.....	20
6.7. Preparación de membranas de quitosano-quitosano modificado.....	21
7. Resultados y discusión .....	22
7.1. Pruebas con el ácido <i>p</i> -aminobenzoico.....	22
7.2. Síntesis del metil- <i>p</i> -aminobenzoato (10).....	23
7.3. Sustitución del grupo amino y formación del compuesto 12 .....	24
7.4. Sustitución del grupo amino y formación del compuesto 15 .....	27
7.5. Modificación al quitosano .....	30
7.5.1. Quitosano modificado con esteres.....	30
7.6. Quitosano modificado con tiocarbonilos.....	31
7.7. Quitosano modificado con tiofenos .....	33
7.8. Preparación de membranas de quitosano y quitosano modificado .....	34
7.9. Cinéticas de adsorción.....	34
7.10. Isotermas de adsorción.....	38
8. Conclusiones .....	41
9. Referencias.....	42

## Índice de figuras

Figura 1. Fenómeno de absorción en metales pesados.....	5
Figura 2. Fenómeno de adsorción en metales pesados.....	5
Figura 3. Representación esquemática de la fisisorción y la quimisorción.....	6
Figura 4. Proceso de filtración por membranas.....	7
Figura 5. Estructura base de compuestos tiocarbonilos.....	10
Figura 6. Estructura química del tiofeno.....	11
Figura 7. Cinética de adsorción.....	12
Figura 8. Representación del complejo Quitosano–Cu y Quitosano–Zn.....	16
Figura 9. membrana de quitosano.....	34

## Índice de esquemas

Esquema 1. Obtención de quitosano a partir de la desacetilación de la quitina.....	9
Esquema 2. Quitosano modificado con tiourea.....	15
Esquema 3. Quitosano modificado con isotiocianato de cinamoilo.....	17
Esquema 4. Reacción para obtener el p-aminobenzoato de metilo (10).....	18
Esquema 5. Reacción para obtener los compuestos tiocarbonilos.....	19
Esquema 6. Reacción para obtener el compuesto con tiofeno.....	20
Esquema 7. Modificación al quitosano con fenilisotiocianato.....	20
Esquema 8. Modificación al quitosano con cloruro de 2-tiofenoacetico.....	21
Esquema 9. Reacción del ácido 4-aminobenzoico con el FIT.....	22
Esquema 10. Reacción de Jeon y colaboradores.....	30

## Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de las capacidades de adsorción de diferentes adsorbentes basados en quitosano.....	17
Tabla 2. Reacciones con el ácido p-aminobenzoico y el fenilisotiocianato.....	22
Tabla 3. Reacciones con el éster y FIT para la obtención de los compuestos tiocarbonilos.....	24
Tabla 4. Reacciones con el quitosano y el FIT.....	31

## Índice de gráficas

Gráfica 1. Capacidad de adsorción de membranas de quitosano a diferentes pH.	35
Gráfica 2. Comparación de capacidad de adsorción de membranas de quitosano-quitosano modificado en pH5.....	36
Gráfica 3. Comparación de dosis de absorbente de membranas de quitosano modificada.....	36
Gráfica 4. Comparación de las membranas en condiciones ideales.....	37
Gráfica 5. Isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin de QS-TCA.....	38
Gráfica 6. Isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin de QS-PhNCS.....	39
Gráfica 7. Ajustes de pseudo primero y segundo orden de los compuestos modificados del quitosano.....	40

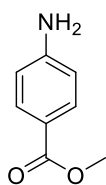
## Índice de espectros

Espectro 1. Comparación de los espectros de IR del éster y el ácido 4-aminobenzoico.....	23
Espectro 2. FT-IR del compuesto 12.....	25
Espectro 3. RMN del protón del compuesto 12.....	26
Espectro 4. RMN del carbono del compuesto 12.....	26
Espectro 5. FT-IR del compuesto 15.....	27
Espectro 6. RMN del protón del compuesto 15.....	29
Espectro 7. RMN del carbono del compuesto 15.....	29
Espectro 8. Comparativa del espectro por FT-IR del quitosano- quitosano modificado.....	32
Espectro 9. FT-IR del Quitosano modificado por shibano y colaboradores.....	32
Espectro 10. Comparación de FT-IR de quitosano y quitosano modificado con el cloruro de 2-tiofenoacetilo.....	33

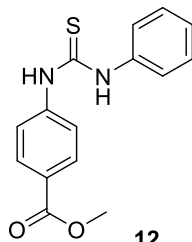
## Índice de ecuaciones

Ecuación 1: Modelo cinético.....	12
Ecuación 2: Modelo de pseudo primer orden.....	13
Ecuación 3: Modelo de pseudo segundo orden.....	13

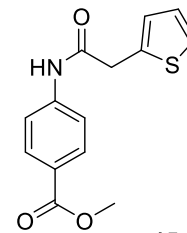
## Índice de compuestos desarrollados



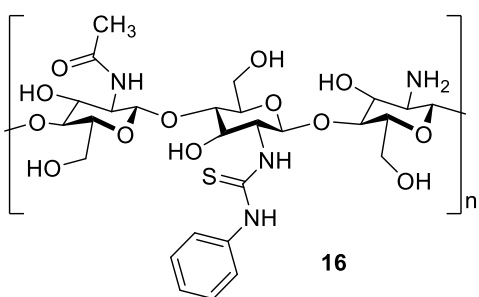
10



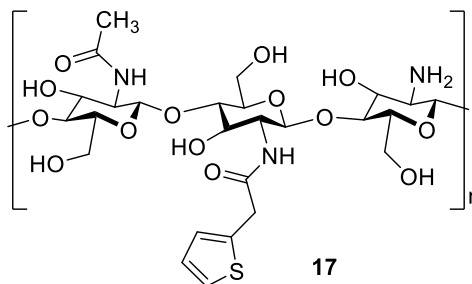
12



15



16



17



## Abreviatura

°C	Centígrados
<sup>13</sup> C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
<sup>1</sup> H-RMN	Resonancia magnética nuclear de hidrogeno
1N	Uno normal
5N	Cinco normal
8N	Ocho normal
AcOEt	Acetato de etilo
Ca	Calcio
Cd	Cadmio
CH <sub>2</sub>	Etilo
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
CH <sub>3</sub>	Metilo
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitrilo
cm	Centímetro
CO	Carbonilo
Cr	Cromo
CS	Tiocarbonilo
Cu	Cobre
DIBALH	Hidruro de diisobutilaluminio
DMF	Dimetilformamida
EDA	Etilendiamina
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina
FIT	Fenilisotiocianato
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo de Fourier
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
Hg	Mercurio
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de potasio
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Fosfato de potasio
MeOH	Metanol
mg	Miligramo
mg/g	Miligramo por gramo
mg/l	Miligramo por litro
MgSO <sub>4</sub>	Sulfato de magnesio

ml	Mililitro
mmol	Milimolar
mmol/g	Milimolar por gramo
M <sup>n+</sup>	Metal con carga
MP-AES	Microscopia de absorción atómica
NaOH	Hidróxido de sodio
NOM	Norma oficial mexicana
OH	Alcohol
Pb	Plomo
PbCO <sub>3</sub>	Carbonato de plomo
PbSO <sub>4</sub>	Sulfato de plomo
pH	Potencial de hidrogeno
PhNCS	Fenilisotiocianato
ppm	Partes por millón
PVA	Polivinilo de acrilato
Py	Piridina
Q <sub>e</sub>	Capacidad de adsorción
Q <sub>s</sub>	Quitano
Q <sub>t</sub>	Capacidad de adsorción en un tiempo
RCOCl	Grupo cloruro acido
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopia de barrido
SEMARNAT	Secretaria del medio ambiente y recursos naturales
TCA	Cloruro de 2 tiofeno acetilado
TC-CS	Quitano modificado con tioureas
TEPA	Tetraetilenpentamina
TETA	Trietilentetramina
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
TLC	Cromatografía por capa fina
XPS	Espectroscopia de rayos x
Zn	Zinc
β	Beta

## Resumen

### DESARROLLO DE MEMBRANAS A BASE DE QUITOSANO MODIFICADO CON DERIVADOS DE AZUFRE PARA LA REMOCIÓN DE Pb(II)

La contaminación por metales pesados es un problema actual, que genera daños al ambiente y a los seres humanos. En ciudades como Monterrey una ciudad con muchas industrias, con una población que crece considerablemente y tiene sequias muy graves, es un problema latente.

La adsorción es una técnica viable para la remoción de plomo presente en agua, y esto se puede realizar con diferentes tipos de adsorbentes. En este trabajo, se presenta el desarrollo de dos biocompósitos a base de quitosano modificado con derivados de azufre (Qs-TCA y Qs-PhNCS).

La caracterización de los compuestos sintetizados se realizó utilizando Espectrometría de FT-IR y Resonancia Magnética Nuclear de Protón y Carbono. (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). Con las membranas sintetizadas se realizaron cinéticas de adsorción tipo batch, en 47.5 ml de solución con una concentración de 200 ppm de Pb (II), a temperatura ambiente y un pH de 5.

Las muestras de las cinéticas se analizaron por Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma de Microondas. Posteriormente los datos obtenidos, fueron procesados aplicando las ecuaciones de los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, para así conocer la capacidad de adsorción de cada membrana.

Los resultados mostraron que las membranas Qs-TCA y Qs-PhNCS, obtuvieron una mayor capacidad de adsorción en equilibrio comparado con el quitosano con un valor de  $q_c=72$  mg/g de Pb(II) y  $q_c= 68$  mg/g de Pb(II) adsorbido respectivamente.

## Abstract

### DEVELOPMENT OF MEMBRANES BASED ON CHITOSAN MODIFIED WITH SULFUR DERIVATIVES FOR THE REMOVAL OF Pb(II)

Heavy metal contamination is a current problem, which causes damage to the environment and humans. In Monterrey, a city with many industries, with a population that is growing considerably and has very serious droughts, it is a latent problem.

Adsorption is a viable technique for the removal of lead present in water, and this can be done with different types of adsorbents. In this work, the development of two biocomposites based on chitosan modified with sulfur derivatives is presented. (Qs-TCA y Qs-PhNCS).

The characterization of the synthesized compounds was performed using FT-IR spectrometry and proton and carbon nuclear magnetic resonance. Adsorption kinetics were performed with the synthesized membranes, in 47.5 ml of solution with a concentration of 200 ppm of Pb (II), at room temperature and a pH of 5.

The kinetics samples were analyzed by microwave plasma atomic emission spectrometry. Subsequently, the data obtained were processed by applying the equations of the pseudo first and pseudo second order models to know the adsorption capacity of each membrane.

The results showed that the Qs-TCA and Qs-PhNCS membranes obtained a higher adsorption capacity than chitosan with a value of  $q_c=72$  mg/g of Pb(II) and  $q_c= 68$  mg/g of Pb( II) adsorbed respectively.

# 1. Introducción

Uno de los principales problemas a lo que nos enfrentamos en la actualidad es la contaminación del agua por metales pesados[1]. Por mencionar algunos ejemplos de las principales fuentes de las que proviene esta contaminación encontramos: las aguas residuales de industrias como la metalúrgica, la minería, la fabricación de productos químicos y baterías entre otros, que contienen muchos tipos de iones metálicos tóxicos, por ejemplo, cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), estaño (Sn) y plomo (Pb) [2]. En este sentido, se han estudiado ampliamente los metales pesados más comunes buscando encontrar una solución adecuada para eliminarlos. En los seres vivos al consumir los metales pesados pueden provocar daños a la salud por ejemplo, el mercurio provoca deterioro a diferentes órganos, principalmente el cerebro, riñones, y trastornos al sistema nervioso; el arsénico, provoca cambios en la coloración de la piel, arterioesclerosis, fallas renales, daños neurológicos, enfermedades cardiovasculares, esterilidad y cáncer en piel, pulmones, hígado y riñones; el cromo, causa problemas intestinales, y hepáticas[3]; el Plomo, que es objeto de estudio de la presente investigación, tiene un efecto negativo en el medio ambiente porque se acumula fácilmente en la flora y fauna. De ocurrir esto, podría llegar a generar envenenamiento por plomo en los seres humanos, que daña gravemente los riñones, el sistema nervioso, el sistema reproductivo, el hígado y el cerebro [4-5]. Por lo tanto, la contaminación por plomo debe ser minimizada para reducir los posibles peligros al ser humano y al medio ambiente.

En la mayoría de las industrias se usa en gran medida el agua para distintos tipos de procesos que, al terminar las operaciones necesarias, el agua es retirada. Hay empresas que cuentan con los recursos para mantener un proceso para reutilización del agua como por ejemplo la osmosis inversa. El problema empieza en las fábricas que no tienen este tipo de equipos para tratar el agua contaminada durante sus procesos. En su mayoría las empresas optan por pagar a proveedores externos para retirar el agua contaminada y posteriormente aplicar un tratamiento y poder desecharla.

Subsiguientemente, la fábrica continúa usando agua comercial y se vuelve más factible que tener un equipo tratador de agua ya que los costos serian altos por los equipos que conlleva este sistema. Con base a la reducción de costos en las industrias se puede implementar el

uso de las membranas de quitosano modificado debido a que el costo que conllevan es mucho menor que el uso de equipos especiales o el costo de un proveedor externo para el desecho de agua contaminada de las fábricas. Con la ayuda de estas membranas se podrá disminuir la cantidad de plomo del agua contaminada para que se pueda recircular de nuevo al proceso cumpliendo las condiciones de la empresa.

Con el fin de regular las concentraciones de plomo presentes en diferentes depósitos de agua de las empresas, se busca cumplir con los límites máximos permisibles que dictan las normas: NOM-001-SEMARNAT-1996, que tiene aplicabilidad en las descargas de agua a bienes nacionales, indica un límite máximo de plomo de 1 mg/l; la NOM-002-SEMARNAT-1996, con aplicabilidad para descargas de agua en alcantarillado, indica un límite de 2 mg/l de plomo permisible, y por último la NOM-127-SSA1-1993, con aplicabilidad en potabilización, indica un límite máximo permisible de plomo de 0.025 mg/l.

Cumpliendo estas normas, se busca que las fábricas puedan tener un ahorro significativo ya que en el caso de un sistema para tratamiento de aguas tiene un costo elevado por los equipos que se deben de usar y, además, en el caso de los proveedores externos que se encargan de trasladar el agua contaminada, tiene un costo de recolección de agua contaminada de 2000dls por 30,000 litros de agua, lo cual es un precio elevado por la cantidad de agua que genera al día una empresa. Usando este método se disminuirán costos sin tener la necesidad de modificar el proceso y además se puede realizar una recuperación del plomo de las membranas para las empresas que lo ocupen de nueva cuenta en su proceso.

## 2. Objetivo general

Desarrollar membranas de quitosano modificado con derivados de azufre para la adsorción de Pb(II) en medio acuoso.

### 2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar quitosano modificado con derivados del azufre.
- Preparar membranas con soluciones de quitosano–quitosano modificado.
- Caracterizar las membranas mediante las técnicas de FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .
- Realizar la cinética de adsorción para Pb(II) en solución acuosa.
- Determinar el pH óptimo de adsorción.
- Evaluar la cantidad de adsorbente para realizar cinéticas.
- Analizar los resultados obtenidos de las cinéticas de adsorción de las membranas.

## 3. Hipótesis

La elaboración de distintos tipos de membranas de quitosano modificado con derivados de azufre, permitirá la adsorción eficaz de Pb(II) presente en soluciones acuosas.

## 4. Marco teórico

Existen contaminantes conocidos como metales pesados, los cuales pueden llegar a ser tóxicos en diferentes concentraciones. Los metales pesados presentes en el ambiente afectan de manera directa a la salud de los seres humanos ya que, si estos se encuentran en el agua, al momento de ser utilizada para riego o consumo humano, no es posible detectar de manera inmediata la cantidad de dichos metales.

Las metodologías para la eliminación de iones de metálicos del agua son variadas, podemos mencionar la metodología de intercambio iónico, precipitación, coagulación, adsorción, flotación, oxidación e hiperfiltración [6-7]. En este trabajo se optó por el método de adsorción.

### 4.1. Sorción

A los procesos químicos y físicos por los que una sustancia queda agregada o unida a otra sustancia se le conoce como sorción. Es la Interacción de un átomo, molécula o partícula con la superficie de un sólido. Según como se produzca, la sorción se puede clasificar en diferentes tipos, los dos más comunes son la absorción y la adsorción [8].

#### 4.1.1 Absorción

La absorción es un fenómeno de sorción en el cual las moléculas o iones pasan de una fase fluida a otra fase que puede ser fluida o sólida. En la absorción hay transferencia de materia de una primera fase donde está el absorbato a una segunda fase donde se encuentra el absorbente. En la figura 1, la sustancia absorbida difunde en el material absorbente y queda disuelta o dispersa en él.

En la absorción, va aumentando la concentración de absorbato en la fase donde se encuentra el absorbente. La absorción se da por procesos físicos, como la disolución de absorbato en el absorbente, pero también químicos, como cuándo el absorbato presenta una reacción química con algún componente del absorbente [8].



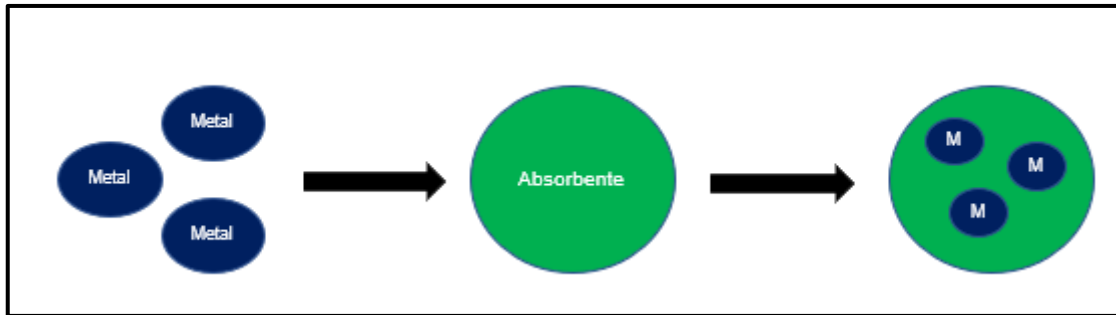


Figura 1. Fenómeno de absorción en metales pesados.

#### 4.1.2 Adsorción

El tratamiento de un contaminante puede llevarse a cabo mediante reacciones químicas que lo conviertan en otras sustancias. Sin embargo, no es posible para muchas especies contaminantes como los metales pesados. Por lo que resulta necesario convertir las especies tóxicas en otras especies menos peligrosas del mismo elemento tóxico. En estos casos, la única opción es adherirlo en estado sólido, sea por precipitación o por adsorción [9]. En la **figura 2**, se muestra el fenómeno de adsorción cuando los iones metálicos ( $M^{n+}$ ) son adsorbidos en el adsorbente el cual puede ser de diferente naturaleza y al interactuar entre ellos, quedan los iones atrapados en la superficie del adsorbente.



Figura 2. Fenómeno de adsorción en metales pesados.

En este sentido, el principio operativo básico de la adsorción, es la concentración preferencial de especies en las superficies de los sólidos adsorbentes.

Algunas aplicaciones a las que va dirigida la adsorción en soluciones acuosas, se listan a continuación [10]:

- Decoloración, secado o desgomado de productos derivados del petróleo.
- Eliminación de especies orgánicas disueltas del suministro de agua.
- Eliminar el olor, el sabor y el color de los suministros de agua.
- Tratamiento avanzado de aguas residuales (domésticas e industriales).
- Decoloración de jarabe de azúcar crudo y aceites vegetales.
- Recuperación y concentración de proteínas, productos farmacéuticos y biocompuestos de suspensiones diluidas
- Separación a granel de parafina e isoparafinas.

#### 4.1.2.1 Quimisorción y fisorción

La adsorción puede ser dividida en dos partes: la adsorción química (quimisorción) y la física (fisorción), estas se diferencian por los enlaces formados entre el quelato y la superficie adsorbente. La fisorción es caracterizada por los enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals) que nos menciona una baja energía de adsorción y la posibilidad de una reversibilidad en el proceso.

En la quimisorción los enlaces existentes entre el quelato y el adsorbente son fuertes (iónicos o covalentes) debido a una interacción de tipo químico, los electrones del enlace entre el quelato y el adsorbente sufren un reacomodo de modo semejante a una reacción química, además presenta alta energía de adsorción y una irreversibilidad en el proceso [11].

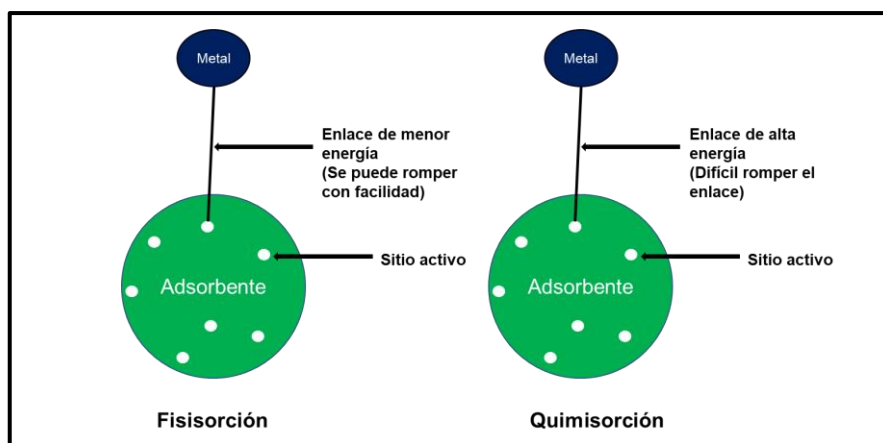


Figura 3. Representación esquemática de la fisorción y la quimisorción.

## 4.2 Adsorción por membrana

Existen numerosas definiciones para la palabra “membrana”, sin embargo, para este trabajo de investigación, se considerará la siguiente propuesta del Prof. George Solt: una membrana es un material a través del cual un tipo de sustancia puede pasar más fácilmente que otros, siendo la base de un proceso de separación; A partir de esto, se han establecido algunas propiedades con las que se debe cumplir la membrana para que su funcionamiento sea adecuado, como tener una resistencia mecánica razonable, mantener un alto rendimiento y ser selectivo para el componente de permeado deseado [12].

La membrana es un material capaz de separar sustancias en función de sus propiedades mediante el empleo de un flujo constante [13]. Por ejemplo, en la **figura 4** se muestra cómo se hace uso de membranas con el fin de pasar la solución contaminada y al mismo tiempo rechaza y concentra los contaminantes en el agua residual para su eliminación. Poco a poco se van reduciendo el tamaño de esos filtros, por lo que los residuos más pequeños van también eliminándose.

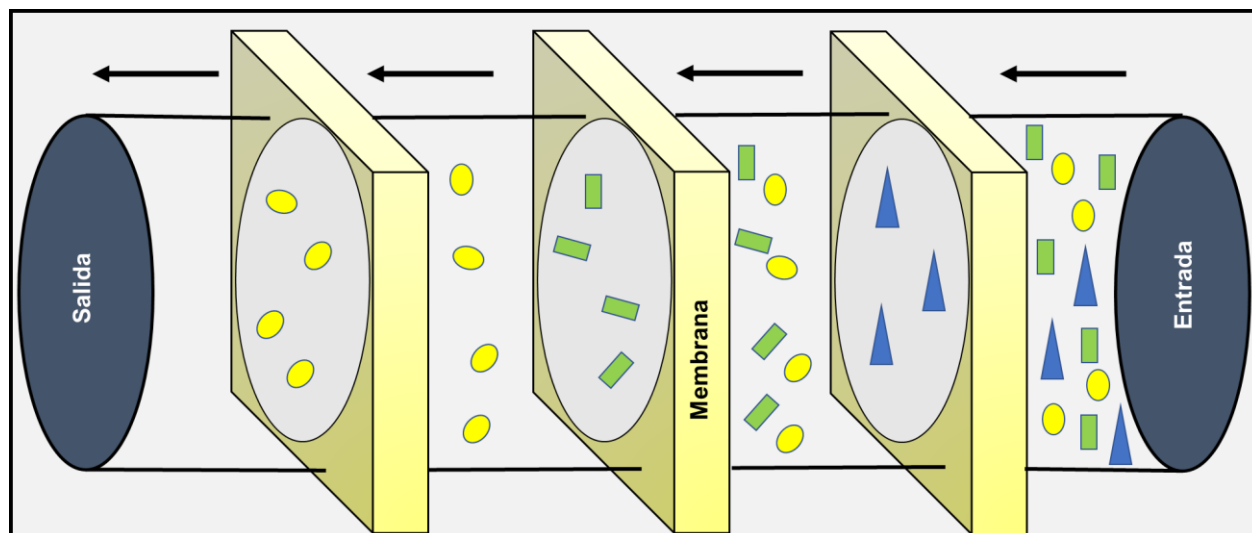


Figura 4. Proceso de filtración por membranas.

Algunas de las ventajas presentes en las membranas es que no requieren aditivos químicos además de ser efectivas para retener metales pesados. Existen diferentes materiales conformacionales de las membranas, por ejemplo, membranas cerámicas basadas en óxidos metálicos, membranas metálicas o membranas poliméricas [14], sin embargo, algunos de los

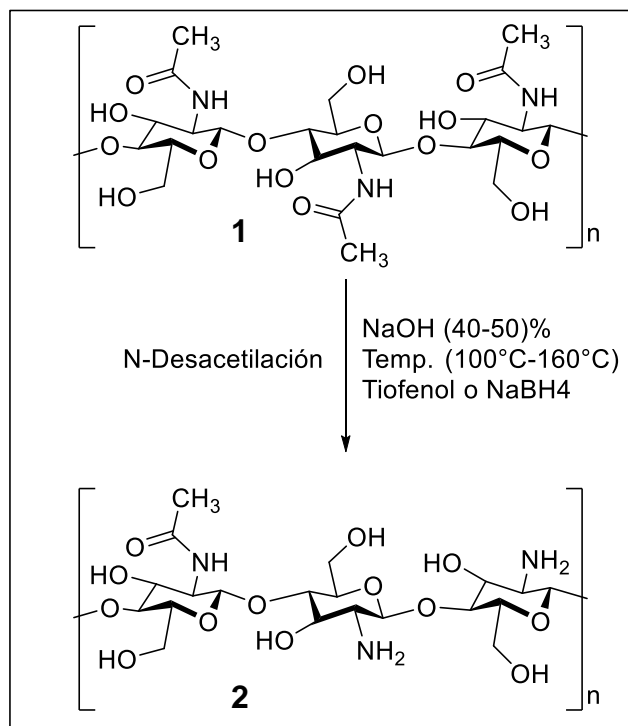
inconvenientes más importantes de las membranas poliméricas son su fragilidad, su baja relación superficie/volumen, y en general, el costo de su fabricación es alto, por lo que es importante el desarrollo de membranas con biomateriales que sean más baratos, amigables con el ambiente y de fácil elaboración de acuerdo a las necesidades de uso [15].

### 4.3 Quitosano

El quitosano es obtenido de la quitina considerada como compuestos “ambientalmente amigables” y es un compuesto utilizado para la fabricación de membranas en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, a partir de este polímero se obtiene el quitosano, mediante su N-desacetilación. (**Esquema 1**); se puede definir como un copolímero lineal formado por unidades de glucosamina y en menor medida de N-acetil D-glucosamina unidos por enlaces  $\beta$  (1-4).

Algunas propiedades del quitosano es por ejemplo la habilidad de enlazarse con sustancias cargadas negativamente tales como lípidos, proteínas, colorantes, entre otras; así como su comportamiento como floculante, adherente y adsorbente, adicionales a las reacciones típicas de las aminas, además de que su estructura es rígida, caracterizada por numerosos enlaces por puentes de hidrógeno, la cual le confiere una buena estabilidad térmica [16].



Esquema 1. Obtención de quitosano a partir de la N-desacetilación de la quitina.

El quitosano presenta una serie de características únicas, tales como biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad, lo que permite su aplicación en diferentes industrias tales como: alimentaria, farmacéutica y cosmética, así como en la agricultura y en la remoción de metales pesados para el tratamiento de aguas residuales provenientes de industrias.

Algunos usos que tienen en la actualidad la quitina y el quitosano son en el tratamiento de aguas residuales, son empleados como: agente coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alta alcalinidad, floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas y captura de metales pesados y pesticidas en soluciones acuosas [17–19].

Se ha reportado que el quitosano tiene un alto potencial de adsorción de iones metálicos, principalmente por la presencia de grupos hidroxilo y aminas primarias que pueden servir como sitios de quelación. Sin embargo, es un compuesto hidrofóbico, lo que ocasiona problemas para su manipulación en condiciones acuosas. Para mejorar la propiedad hidrofílica y mejorar aún más la capacidad de adsorción de iones metálicos, se requiere la modificación química del quitosano [20].

#### 4.4 Tiocarbonilos y tiofenos

Los tiocarbonilos presentan un doble enlace carbono-azufre mientras que los tiofenos presentan un anillo aromático de 5 miembros con un átomo de azufre y 4 carbonos.

Estos compuestos derivados de azufre se caracterizan por poseer mayor reactividad que los compuestos carbonilos [21], lo cual mejorará la adsorción del metal cuando se modifique en la estructura del quitosano.

Los compuestos tiocarbonilos dentro de sus importantes aplicaciones se encuentran la reacción de adición conjugada de enolatos de tioamida, conocida como reacción de adición Thia-Michel, la desprotonación de acil tioamidas y la adición de nucleófilos a tionolactonas, entre otras [21]. Las investigaciones sistemáticas sobre compuestos de tiocarbonilo han establecido que experimentan una amplia variedad de reacciones, tales como cicloadición, ciclación, dimerización, oxidación y reducción, al igual que las tiocetonas. [22].

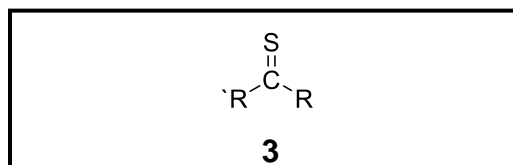


Figura 5. Estructura base de compuestos tiocarbonilos.

Los tiofenos son compuestos orgánicos heterocíclicos, constituidos por un anillo aromático de 5 miembros con cuatro átomos de carbono y un átomo de azufre. Es importante resaltar que, para los fines de la presente investigación, el átomo de azufre tiene dos pares de electrones libres, con los cuales presumiblemente puede interactuar con iones metálicos (Figura 6).

Se encuentra en la naturaleza en ciertos productos vegetales, y es un componente de muchos productos farmacéuticos y colorantes sintéticos. La síntesis comercial del tiofeno se efectúa mediante la ciclación de butano, butadieno, o butenos con azufre.

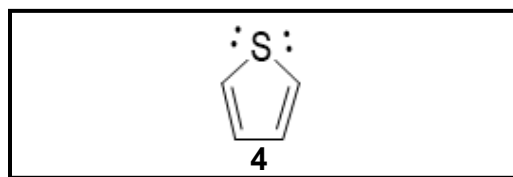


Figura 6. Estructura química del tiofeno.

#### 4.5 Metales pesados

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad alta. Son en general tóxicos para los seres humanos y entre los más susceptibles de presentarse en el agua destacamos mercurio, níquel, cobre, plomo y cromo. No pueden ser degradados o ser destruidos. En un grado pequeño se incorporan a nuestro cuerpo mediante el alimento, el agua potable y el aire. En concentraciones altas puede provocar un envenenamiento.

Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de algún producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada a la concentración del producto químico en el ambiente.

El plomo, es un metal pesado con número atómico 82 y se considera que es de los más abundantes en el medio ambiente. En promedio se encuentra en la corteza terrestre en una concentración de 13 ppm en la forma de galena como sulfuro de plomo, o también se puede encontrar como cerosita en forma de carbonato de plomo y anglesita el cual está en forma química de sulfato de plomo.

La gran mayoría del plomo presente en los océanos es transportada por ríos que desembocan en este. El resto procede de la deposición atmosférica. Podemos encontrar el plomo en forma iónica en pH menores a 5 y de bajo contenido de carbonatos. En aguas duras con pH superior a 7 los iones de plomo tienden a formar **PbCO<sub>3</sub>** y **PbSO<sub>4</sub>**. De los estados de oxidación de plomo (0, +2, +4) el único prácticamente presente en la naturaleza es el +2, ya que los otros dos estados necesitan condiciones oxidativas o reductoras muy fuertes. Su configuración electrónica es [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup> 6p<sup>2</sup>, motivo por el cual los compuestos divalentes son más estables. [23].

#### 4.6. Cinética de adsorción

Constituye a la velocidad de adsorción de una molécula en el adsorbente, nos menciona el tiempo en que fue capaz el adsorbato en adherirse al adsorbente hasta llegar a un equilibrio químico.



Donde:

X= Adsorbato

Y= Adsorbente

K= Constante de velocidad de adsorción

Z= Complejo de adsorbente-adsorbato

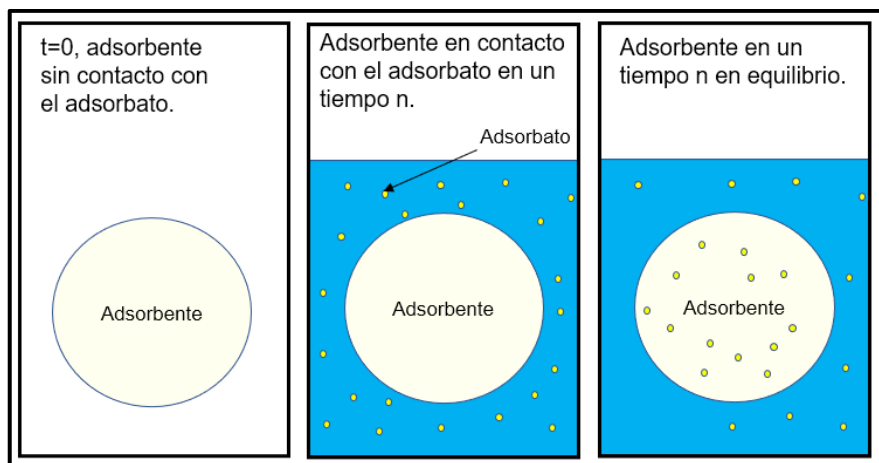


Figura 7. Cinética de adsorción.

Existen varios modelos matemáticos para describir este concepto, los principales son:

- Modelo de pseudo primer orden
- Modelo de pseudo segundo orden

##### 4.6.1. Modelo pseudo primer orden

Diseñado y propuesto por Lagergren en 1898, en este modelo de adsorción líquido-sólido donde la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración del adsorbato. Es utilizada para adsorbentes con superficie homogénea, es un modelo diseñado para describir cómo se lleva a cabo una fisisorción.



El modelo de Lagergren de pseudo primer orden está descrito matemáticamente por la ecuación 2:

**Ecuación 2:**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Donde la  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante cinética de adsorción de primer orden y  $q_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio, considerando al adsorbente inicialmente libre de soluto, es decir, bajo las condiciones de contorno  $t = 0$  con  $q_t = 0$ .

#### 4.6.2. Modelo pseudo segundo orden

Este modelo fue descrito por Ho y McKay en el año 2000, el cual describe los procesos de adsorción de iones metálicos e indica quimisorción ya que esta adsorción se realiza por los grupos funcionales de las adsorbentes. Este modelo se describe por la ecuación 3:

**Ecuación 3:**

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

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.

#### 4.7. Isotermas de adsorción

Los detalles del equilibrio del proceso, generalmente conocidos como isotermas de adsorción, describen el comportamiento de la interacción entre adsorbato-adsorbente y proveen información sobre la capacidad del adsorbente estudiado. En este proyecto de investigación, se utilizarán tres modelos para describir los isotermas de adsorción. (Freundlich, Langmuir y Temkin)

#### **4.7.1. Isotherma de Langmuir**

La isoterma de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción y con una interacción despreciable entre las moléculas.

#### **4.7.2. Isotherma de Freundlich**

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie y sin límite en la carga máxima de adsorción, y muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea.

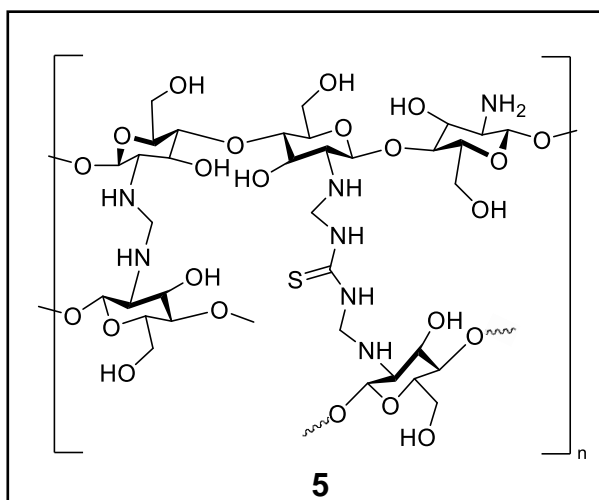
#### **4.7.3. Isotherma de Temkin**

El Modelo de Temkin, caracterizado por una distribución uniforme de energía de unión, hasta una cierta máxima energía de unión, introduce las constantes cuyos valores dependen del calor de adsorción inicial y supone una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento.

## 5. Antecedentes

### 5.1. Quitosano modificado

Un trabajo realizado en el 2018 por Liang y colaboradores[24], fue la adsorción de Hg(II) con quitosano (CS) modificado con tioureas (TC-CS) donde lo entrecruzan con diferentes compuestos aminos (etilendiamina (EDA), la trietilentetramina (TETA) y la tetraetilenpentamina (TEPA)). Sus resultados mencionan que la modificación al quitosano mejoró la adsorción de Hg(II) significativamente en comparación al quitosano sin modificar. También se menciona que el pH influye en la capacidad de adsorción de Hg(II) siendo un pH 4 el que obtuviera una mayor adsorción llegando a un equilibrio en 12 horas. Entre las diferentes modificaciones al quitosano que realizaron, en el quitosano-tiourea lograron obtener una capacidad de adsorción de 164.1 mg/g en comparación al quitosano simple que solo obtuvo una capacidad de adsorción de 112 mg/g.



Esquema 2. Quitosano-tiourea entrecruzado con formaldehído.

Otro estudio respecto al pH de mayor adsorción, se presenta por Romero y colaboradores en 2018 [25] quienes estudiaron el quitosano donde a pH neutro se formó un grupo quelante con cobre y con zinc, mostrado en la **figura 4**, para la adsorción del **Cr(VI)** del agua residual. Nos muestran en estos resultados que la adsorción de **Cr(VI)** depende fuertemente del pH de la

solución, donde la máxima capacidad de adsorción en ambos adsorbentes se alcanzó a pH=3, considerando solamente el porcentaje de remoción en el agua residual. Su estudio comparativo refleja que el Quitosano–Cu<sup>++</sup> es un mejor adsorbente para la remoción de cromo hexavalente de aguas residuales, comparado con el quitosano simple y quitosano-Zn.

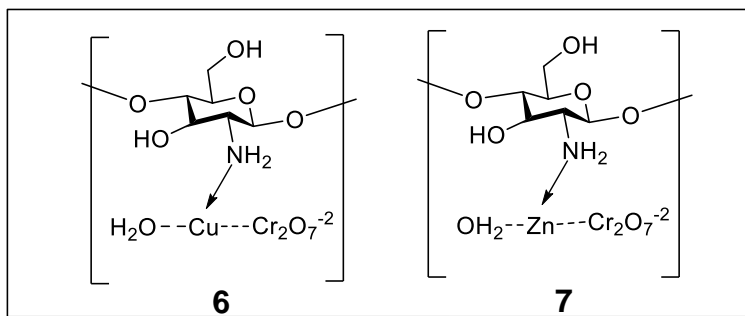
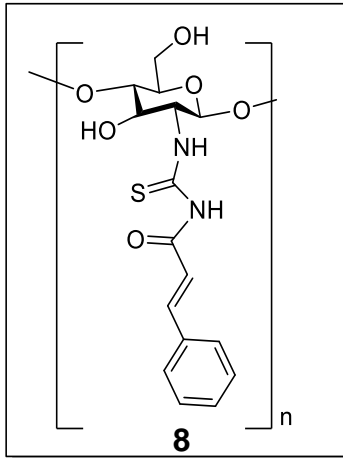


Figura 8. Representación del complejo Quitosano–Cu y Quitosano–Zn.

Por otro lado, Emara y colaboradores en 2011 [26], obtuvieron dos polímeros de quitosano modificado con isotiocianato de cinamoílo (ChitoThioCin) y cloruro de cinamoílo (ChitoCin) para producir dos nuevos derivados. En su trabajo se menciona que la capacidad de adsorber metales fue mayor en un pH 5.6 en ambas modificaciones. Entre los iones metálicos que se probaron, obtuvieron una mayor capacidad de adsorción para cobre (0,461–0,572 mmol/g), también se evaluaron otros iones metálicos como el fierro, cromo, cobalto y níquel, además, encontraron que los datos de las cinéticas de adsorción siguen el modelo de isoterma de Langmuir mejor que el isoterma de Freundlich. Lo que nos dice que la capacidad de adsorción ocurre en un número determinado de sitio activos y no puede aumentar (monocapa). La modificación de quitosano que obtuvieron el mejor rendimiento fue con el isotiocianato de cinamoílo.



Esquema 3. Quitosano modificado con isotiocianato de cinamoilo.

Karim y colaboradores en el 2019 [27] sintetizaron membranas de nano-fibras de alcohol polivinílico (PVA) con quitosano, con el fin de utilizarla para la adsorción de **Pb(II)** y **Cd(II)** en una solución acuosa, para esto utilizaron la técnica de electro spinning. La máxima capacidad de adsorción de los iones de **Pb(II)** y **Cd(II)** lo calcularon en 266.0 y 148.0 mg/g, respectivamente, rendimientos que compararon con trabajos reportados anteriormente para ambos metales (**Tabla 1**), donde se observa la capacidad de adsorción que tienen diferentes modificaciones de quitosano que se han realizado. Concluyeron que la membrana de nanofibra que realizaron mostró el potencial adecuado para un posible uso en la eliminación eficiente de los iones tóxicos seleccionados, por lo tanto, se consideran efectivos y prometedores.

Tabla 1. Comparación de las capacidades de adsorción de diferentes adsorbentes basados en quitosano.

Adsorbentes	Capacidad de adsorción (mg/g)		Referencias
	Cd(II)	Pb(II)	
Nanofibra de quitosano	60.85	118	Liu y col., (2014)
Quitosano impregnado con Ca(II)	49.9	47.1	He y col, (2014)
Quitosano con xantato	420	283	Sankararamakrishnan, (2006)
Nanopartículas de quitosano-MAA	1.84	11.3	Heidari y col, (2013)
Nanofibras de quitosano-PEO	242.5	226.2	Aliabadi y col, (2013)
Quitosano con EGTA	83.18	103.6	Zhao y col, (2013)
Quitosano-celulosa	257.2	325.2	Li y col, (2016)
Acetato de celulosa con TiO <sub>2</sub>	25	-	Gebru, Das, (2017)
Quitosano-PVA	148	266	Karim y col, (2019)

Como se mostró en esta revisión de antecedentes, existen bases suficientes para continuar con las investigaciones referentes a la modificación del quitosano con derivados de azufre para su potencial aplicación en la adsorción de metales pesados.

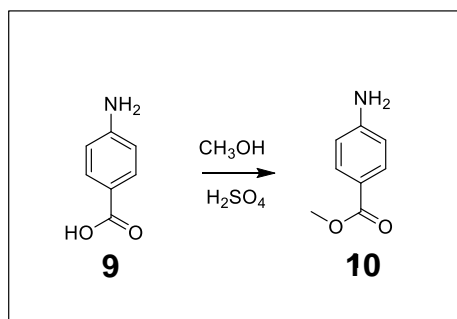
## 6. Materiales y Metodología

### 6.1. Materiales.

El quitosano utilizado, de marca Sigma Aldrich, tiene un grado de desacetilación de 75%. El óxido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se adquirió de la marca MERK, y cuenta con un tamaño de partícula de 0.040mm-0.063mm. El hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), el sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ), el ácido acético ( $\text{AcOH}$ ) y agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) fueron marca CTR-Cientific.

### 6.2. Esterificación del ácido *p*-aminobenzoico.

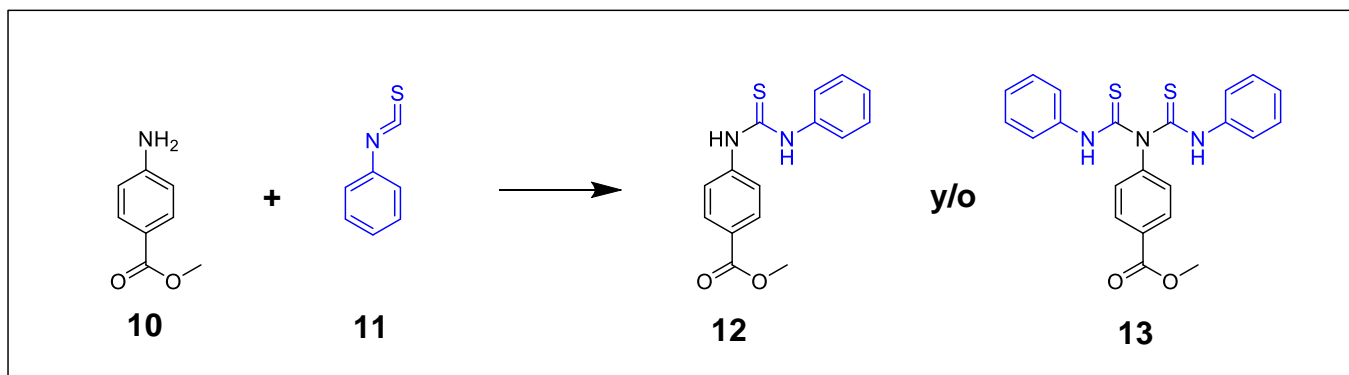
Se pesa 1 g de ácido 4-aminobenzoico, y se coloca en un matraz bola, después se añaden 30ml de metanol y 0.8ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1N, se deja la reacción a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y en agitación constante de 800 rpm por 2 horas. Se agrega 5ml de MeOH a la solución y 0.5 ml de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, se deja a reflujo y agitación de 800 rpm durante 2 horas más. La reacción es monitoreada por TLC y una vez consumida la materia prima, se realiza una neutralización del ácido con 15 ml de una solución de  $\text{NaOH}$  al 1N. Se evapora la solución y se realiza una extracción líquido-líquido con acetato de etilo y agua. La fase orgánica se evapora a presión reducida para obtener el compuesto seco. Se analiza la muestra obtenida mediante el espectrofotómetro de FTIR.



Esquema 4. Reacción para obtener el *p*-aminobenzoato de metilo (10).

### 6.3. Síntesis de compuestos con tiocarbonilos.

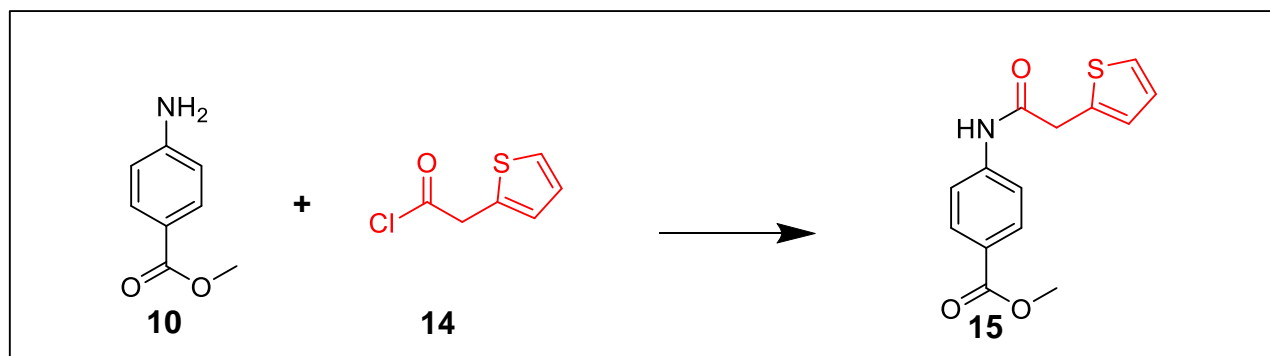
En un matraz bola se colocan 100 mg (0.061mmol) de *p*-aminobenzoato de metilo (**10**) y 274 mg (0.198 mmol) de carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Se agrega al matraz 2.5ml de acetona y se coloca en una parrilla con agitación constante de 800 rpm y a una temperatura de 60°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se agregan 0.158ml (0.132 mmol) de fenilisotiocianato a la solución y se deja con agitación a reflujo por 12 horas. Al finalizar este tiempo, se toma una muestra y se analiza por TLC. Una vez consumida la materia prima, la reacción se evapora a presión reducida y se realiza una extracción líquido-líquido utilizando 30 ml de AcOEt, posteriormente la fase orgánica se evapora. Se realiza la purificación por cristalización utilizando una mezcla de disolventes hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en una proporción 90:10. Los productos se analizan por espectrofotómetro de FT-IR y RMN.



Esquema 5. Propuesta de reacción para obtener los compuestos 12 y 13.

### 6.4. Síntesis de compuestos con tiofenos

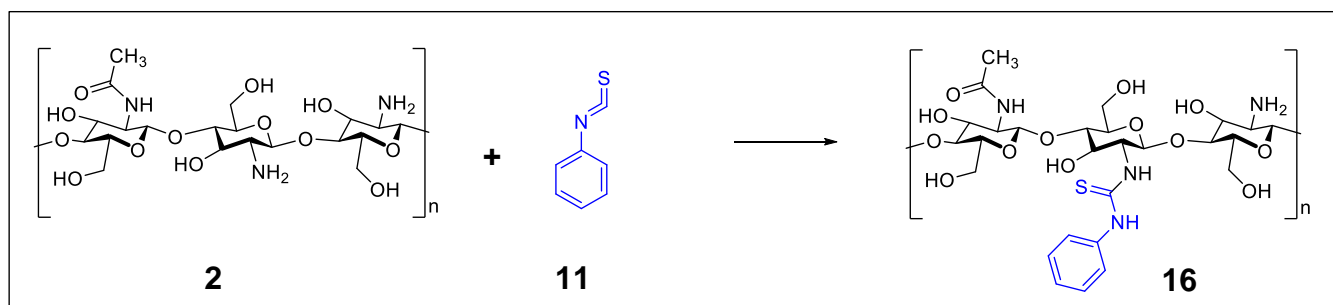
En un matraz bola se colocan 100 mg (0.061mmol) de *p*-aminobenzoato de metilo (**10**) y 182 mg (0.132 mmol) de carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Se agrega al matraz 20ml de CH<sub>3</sub>CN como disolvente, y se coloca en una parrilla con agitación y temperatura ambiente. Después, se agregan 81.5 µml de cloruro de 2-tiofenoacetilo y se deja con agitación por 2 horas y 30 minutos. Se toma una muestra y se monitorea por cromatografía de capa fina. Una vez consumida la materia prima, se realiza una extracción líquido-líquido, posteriormente la fase orgánica se evapora. Se realiza la purificación por cristalización utilizando hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en una proporción 90:10. Los productos se analizan por espectrofotómetro de FT-IR y RMN.



Esquema 6. Reacción para obtener el compuesto con tiofeno.

### 6.5. Modificación al quitosano con tiocarbonilos

En un matraz bola de 100mL, se pesa 1 gramo de quitosano (**2**) y se añade 100ml de solución 1N de ácido acético al 3% v/v y se deja en agitación a 350 rpm por 30 minutos. La solución se diluye con 80ml de MeOH y se agregan 0.441 ml (0.369 mmol) de fenilisotiocianato (**11**). Se deja en agitación a una temperatura de 35°C por 24 horas. La solución se filtra y el sólido resultante se lava con metanol. Se deja secar en el papel filtro por 8 horas a temperatura ambiente. El sólido se analiza por espectrofotómetro de FT-IR.



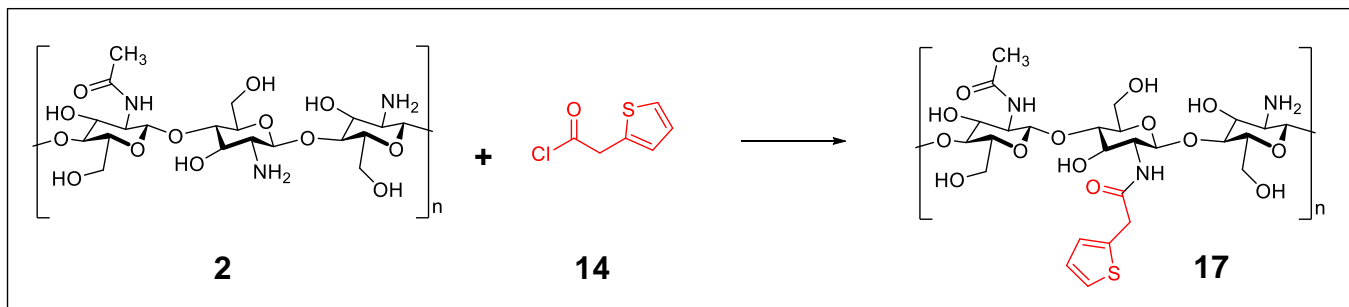
Esquema 7. Modificación al quitosano con fenilisotiocianato (16).

### 6.6. Modificación al quitosano con tiofenos

En un matraz bola de 100mL, se pesa 1 gramo de quitosano (**2**) y se añade 100ml de solución de ácido acético al 3% y se deja en agitación por 30 minutos. Una vez disuelto el quitosano se ajusta el pH entre 7.3 y 7.5 con hidróxido de sodio al 5N. Al tener este pH, se comienza a agregar 5.7ml de cloruro de 2-tiofenoacetilo (**14**) poco a poco manteniendo el mismo pH. Se



deja en agitación por 2 horas y se agrega 300ml de acetona a la solución. La solución se filtra y los sólidos se lavan con metanol. Se deja secar el papel filtro por 8 horas a temperatura ambiente. El sólido resultante se analiza por espectrofotómetro de FT-IR.



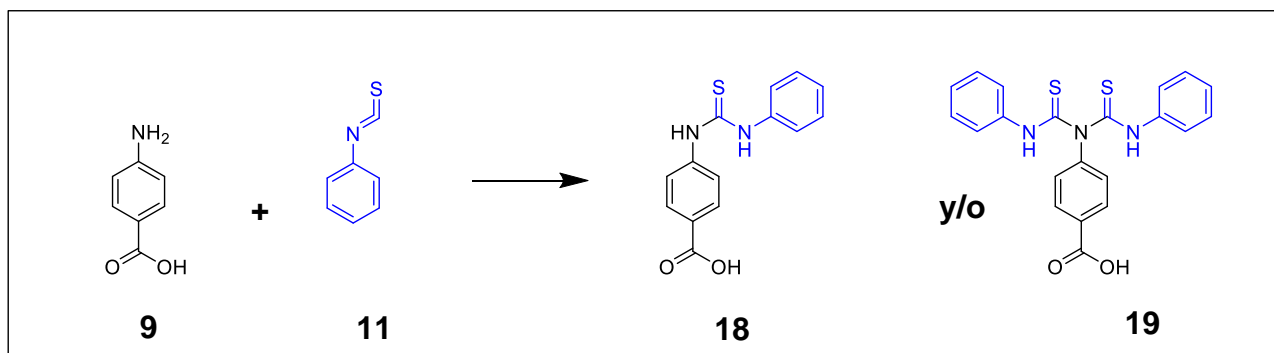
Esquema 8. Modificación al quitosano con cloruro de 2-tiofenoacetico (17).

### 6.7. Preparación de membranas de quitosano-quitosano modificado

Se pesan 200 mg de quitosano y 200 mg de quitosano modificado, y se agregan a un matraz. Se añade 40 ml de solución de ácido acético al 3% v/v a temperatura ambiente y se deja agitando por una hora. Se añade 800 mg de silica y se agita por una hora. Se agrega 400 mg de glicerol y se deja agitando por una hora a 65°C. La solución se deposita en cajas de Petri y se colocan en una estufa a 50°C por 4 horas. Al pasar este tiempo, se agrega 2 ml de solución de NaOH al 8N para ayudar a desprender la membrana formada en la caja Petri, posteriormente se agregan las membranas a un contenedor con solución de NaOH al 8N por 24 horas. Después se lavan de con agua destilada y se dejan secar por 3 horas a temperatura ambiente.

## 7. Resultados y discusión

### 7.1. Pruebas con el ácido *p*-aminobenzoico



Esquema 9. Reacción del ácido 4-aminobenzoico con el FIT.

Se realizó la reacción del ácido *p*-aminobenzoico con fenilisotiocianato (FIT) para obtener el compuesto monosustituido (3) o bien, el compuesto disustituido (4). Se realizaron varios ensayos con diferentes tipos de bases, que se muestran en la **tabla 2**, para realizar la desprotonación del grupo amino del ácido *p*-aminobenzoico, pero en ninguna de las reacciones se logró observar reacción del FIT, esto puede atribuirse a que debido a la acidez del ácido carboxílico se provoca que haya un aumento de protones en la reacción, impidiendo que se desprotone su amina, dificultando con ello la interacción con el FIT.

Tabla 2. Reacciones con el ácido *p*-aminobenzoico y el fenilisotiocianato.

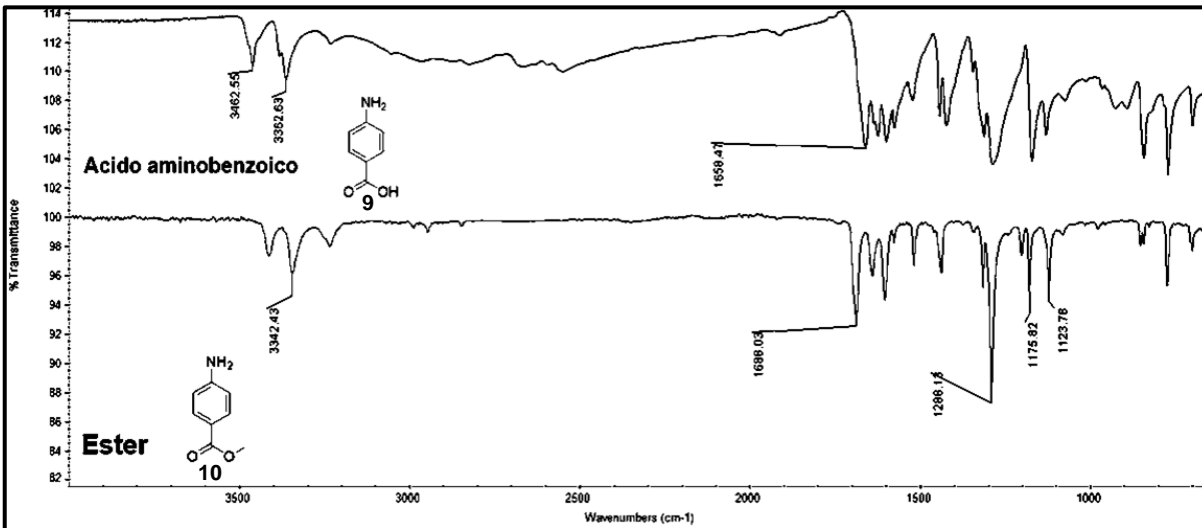
Equivalentes del FIT	Base	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Rendimiento (%)
2	-	DMF	100	24	0
2	Et <sub>3</sub> N, Eq:2	DMF	100	18	0
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Eq:3	DMF	100	16	0
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	80	47	0
2	-	H <sub>2</sub> O	80	24	0
6	-	THF	80	24	0

Con base a estos resultados, se decidió realizar la esterificación al ácido *p*-aminobenzoico para así, proteger el grupo hidroxilo del ácido y forzar la interacción entre el FIT y el grupo amino del éster.

## 7.2. Síntesis del metil-*p*-aminobenzoato (10)

Basándose en la metodología de Lozano [28-29], se realizó la protección al ácido 4-aminobenzoico (**Esquema 4**), para generar *p*-aminobenzoato de metilo (**10**). Se realizó una modificación a la metodología empleada, en la cual se aumentó la cantidad requerida de MeOH en la reacción, agregando 5 ml extra. El éster se obtuvo con un mayor porcentaje de pureza y redujo su tiempo de reacción a 4 horas. Una vez llevada a cabo la reacción, el compuesto obtenido se analizó por espectrofotómetro de FT-IR.

En el **espectro 1**, se observa el grupo carbonilo (-CO) del éster en una longitud de onda de  $1688\text{ cm}^{-1}$  que, en comparación con el ácido *p*-aminobenzoico, el cual muestra un desplazamiento hacia una longitud de onda mayor alrededor de  $1654\text{ cm}^{-1}$ , lo cual puede ocurrir en la formación de los esteres. Por otro lado, la desaparición del grupo hidroxilo (-OH) del ácido *p*-aminobenzoico en  $3462\text{ cm}^{-1}$  y la señal de la vibración del C-H del alcano en  $1129\text{ cm}^{-1}$  en el éster nos confirma la formación del éster.



Espectro 1. Comparación de los espectros de IR del éster y el ácido 4-aminobenzoico.

### 7.3. Sustitución del grupo amino y formación del compuesto 12

Una vez obtenido el éster, se hace reaccionar con el fenilisotiocanato (**Esquema 5**) para obtener el compuesto **12** (monosustituido) o bien el compuesto **13** (disustituido).

Para ello se realizaron diferentes reacciones que se muestran en la **tabla 3**. En esta ocasión, de igual manera se probaron distintas reacciones modificando los equivalentes de FIT, y diversos tipos de bases como hidróxido de sodio (NaOH), trietilamina (Et<sub>3</sub>N) y fosfato de potasio (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) Se probaron diferentes tipos de disolvente como dimetilformamida (DMF), acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN), agua (H<sub>2</sub>O), tetrahidrofurano (THF), piridina (Py) y diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

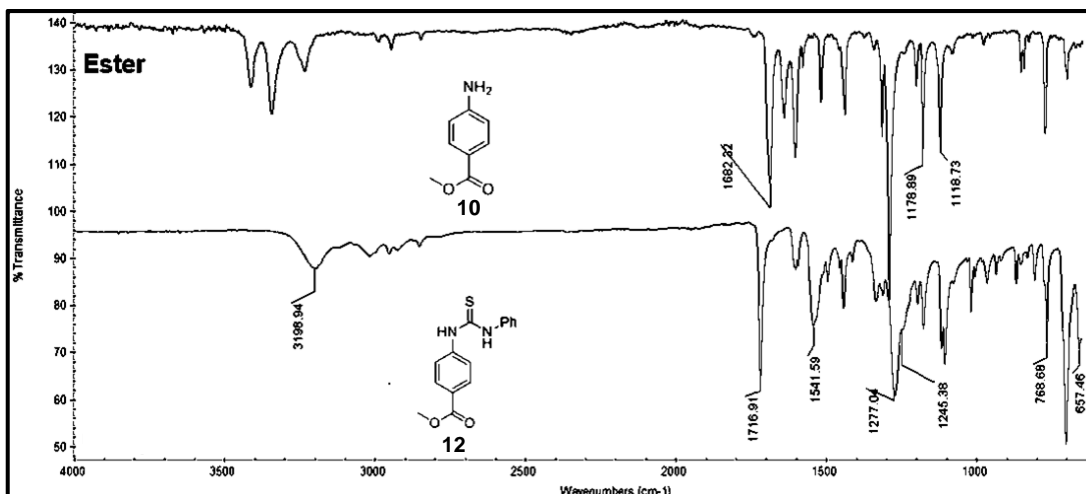
Tabla 3. Reacciones con el éster y FIT para la obtención de los compuestos tiocarbonilos.

Equivalentes del FIT	Base	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Rendimiento (%)
2	Et <sub>3</sub> N, Eq:4	CH <sub>2</sub> CN	70	16	0
2	NaOH, Eq:4	H <sub>2</sub> O	70	12	0
2	Et <sub>3</sub> N, Eq:2	THF	100	13	0
2	-	Py	90	11	0
2	Et <sub>3</sub> N, Eq:2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60	13	10
3	Et <sub>3</sub> N, Eq:2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60	10	20
2	-	DMF	100	14	20
2	Et <sub>3</sub> N, Eq:3	DMF	100	8	30
4	Et <sub>3</sub> N, Eq:3	DMF	110	9	30
2	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Eq: 1	DMF	90	10	40
2	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Eq: 4	DMF	100	7	65
2	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Eq: 5	DMF	100	7	45
2	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Eq: 5	DMF	110	10	50
3	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Eq: 3	DMF	110	5	65
6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Eq: 3	Acetona	60	12	80

Entre los resultados obtenidos se destaca la reacción del éster con el FIT en acetona utilizando como base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a una temperatura de 60°C por 12 horas. Esta reacción fue la que logró un mejor consumo de la materia prima con respecto a las reacciones anteriores y hasta un 80% de rendimiento.

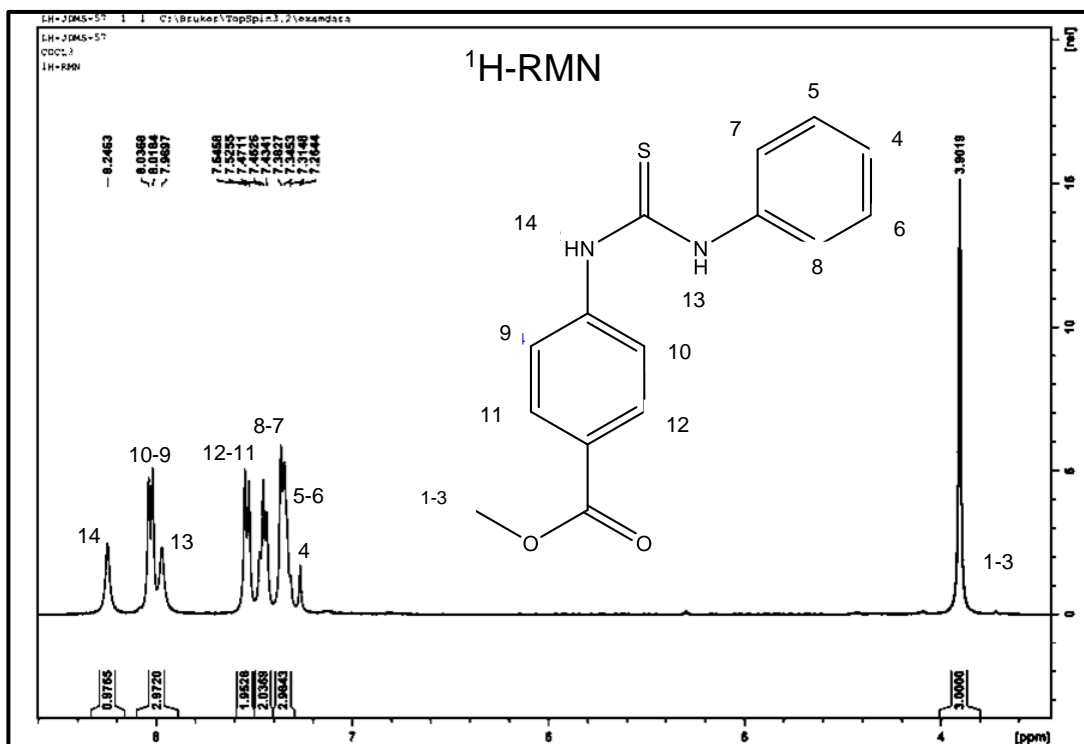
En el espectro 3, se observa el FT-IR de uno de los compuestos aislados por cromatografía en columna de la reacción para generar el compuesto **12** (Esquema 4). En el cual se observa la señal de algunos grupos funcionales como, por ejemplo el grupo carbonilo del éster que se

observa en una banda de  $1735\text{cm}^{-1}$  y la ausencia del grupo hidroxilo en un rango de  $3300\text{cm}^{-1}$  a  $3100\text{cm}^{-1}$ . La señal del grupo tiocarbonil se encuentra alrededor de  $1260\text{cm}^{-1}$  a  $1230\text{cm}^{-1}$  lo cual también se pudo observar.

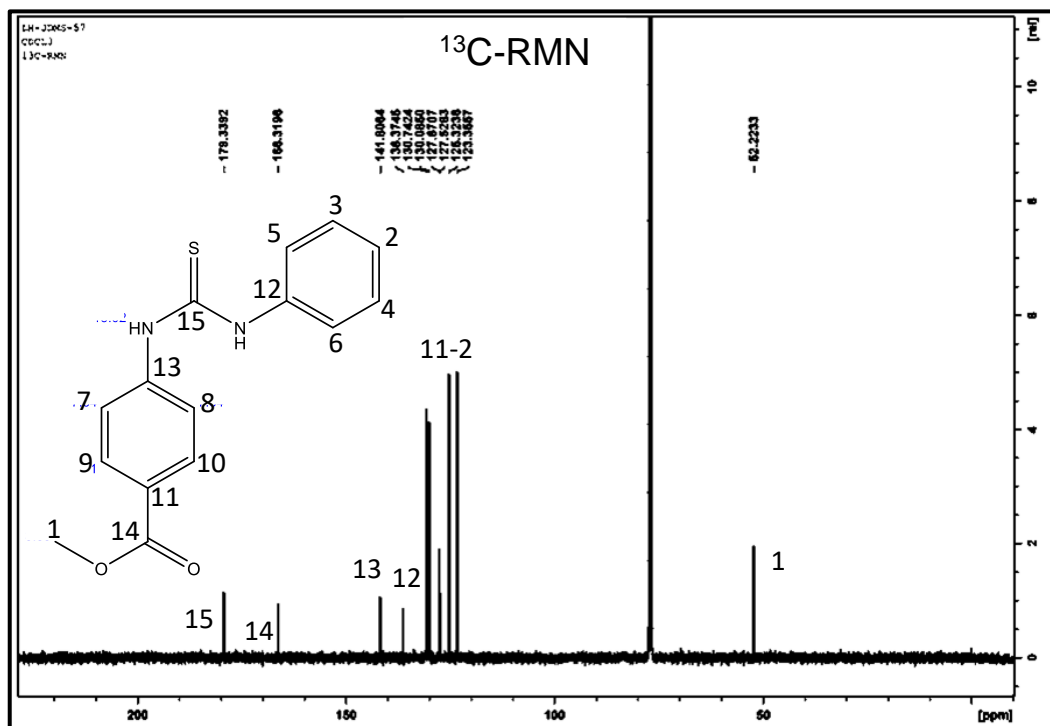


Espectro 2. FT-IR del compuesto 12.

Para identificar el compuesto **12**, se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN (**Espectro 3 y 4**). Los resultados muestran en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , una señal simple que integra para 3 hidrógenos con un desplazamiento químico de 3.9 ppm correspondientes al grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ) generado a partir de la esterificación al grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) del ácido 4-aminobenzoico. Entre 7.01-8.5 ppm se presentan 9 señales de hidrógenos los cuales corresponden a los protones aromáticos del compuesto monosustituido, y a campo más bajo se observa una señal ancha en 8.24 ppm atribuida al hidrogeno del grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) del compuesto monosustituido. En la RMN de  $^{13}\text{C}$  se observa en 179.0 ppm la señal correspondiente al grupo tiocarbonilo ( $-\text{CS}$ ). Estas señales tienden a presentarse en un rango de 178 ppm a 182 ppm [30]. En 166.8 ppm se observa una señal simple del grupo carbonilo ( $-\text{CO}$ ). De 120-140ppm se observan 8 señales las cuales representa los carbonos de los anillos aromáticos que se tiene en el compuesto **12** (monosustituido). Finalmente se observa la señal del carbono del grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ) en 52 ppm. Con base a esta elucidación de estos espectros del compuesto **12** se puede concluir que se trata del compuesto sustituido parcialmente [30].



Espectro 3. RMN del protón del compuesto 12.



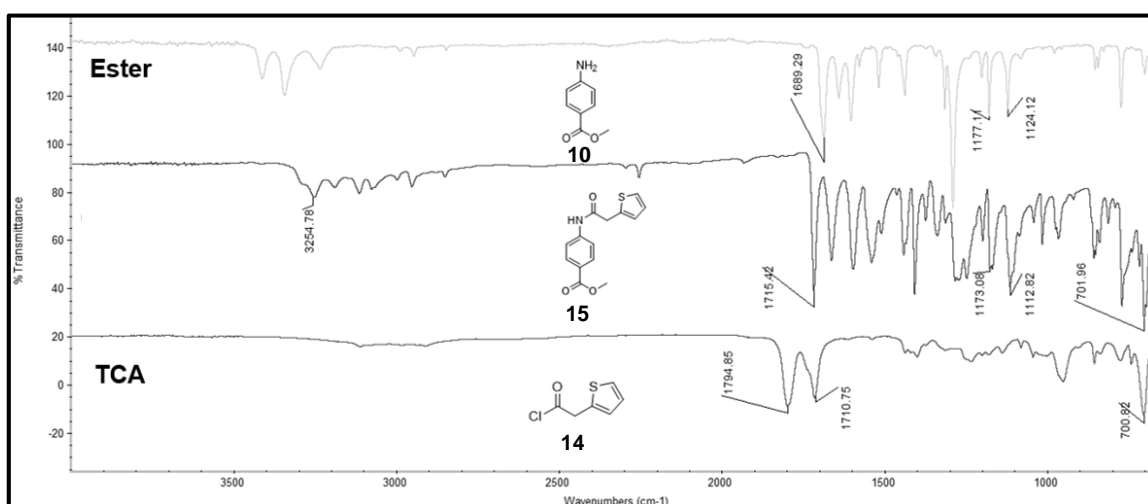
Espectro 4. RMN del carbono del compuesto 12.

El compuesto 13 (disustituido) no se logró obtener de las reacciones que se presentaron en la **tabla 2**. En trabajos anteriores donde se intentaban realizar una disustitución como la que se pretendía en este proyecto, no fue posible, como se menciona en antecedentes que es muy difícil generar el compuesto disustituido, debido a que al realizar una previa sustitución en el grupo amino del éster e intentar sustituirlo una vez más sin embargo, este grupo ya no cuenta con la misma nucleofilicidad para poder unirse a otro compuesto, además es más difícil lograr la desprotonación de la amina secundaria.

#### 7.4. Sustitución del grupo amino y formación del compuesto 15

Para la síntesis del compuesto **15** se logró obtener el producto haciendo reaccionar el compuesto **10** (éster) con el cloruro de 2-tiofenoacetilo (**Esquema 6**). El cloruro de 2-tiofenoacetico (TCA) al tener un buen grupo saliente, facilito la obtención del compuesto **15** en con 97% de rendimiento.

Se realizó la caracterización por FT-IR para su identificación, que se muestra en el Espectro 5 donde se observa una señal en  $700\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la señal del grupo tiofenos ( $-\text{C}_5\text{H}_3\text{S}$ ), en el rango de  $1800\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del TCA, se observa una señal del grupo cloruro acido ( $-\text{RCOCl}$ ), en el compuesto **15** esta señal no se aprecia, lo cual significa que el cloruro se logró sustituir por el éster y generar el compuesto **15**.

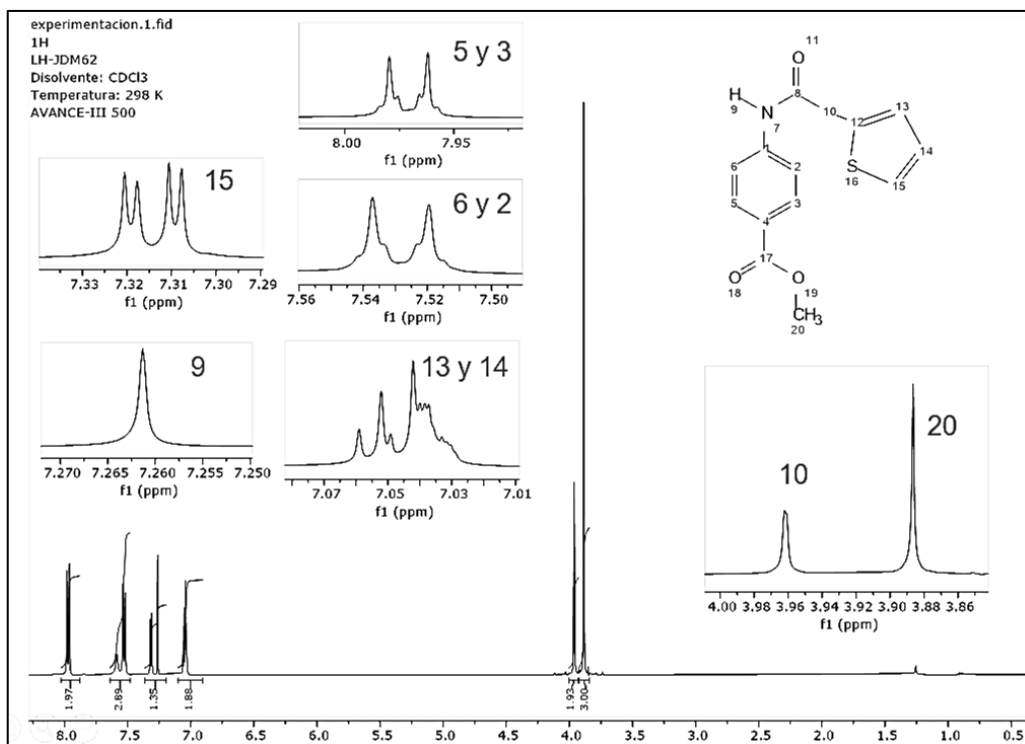


Espectro 5. FT-IR del compuesto 15.

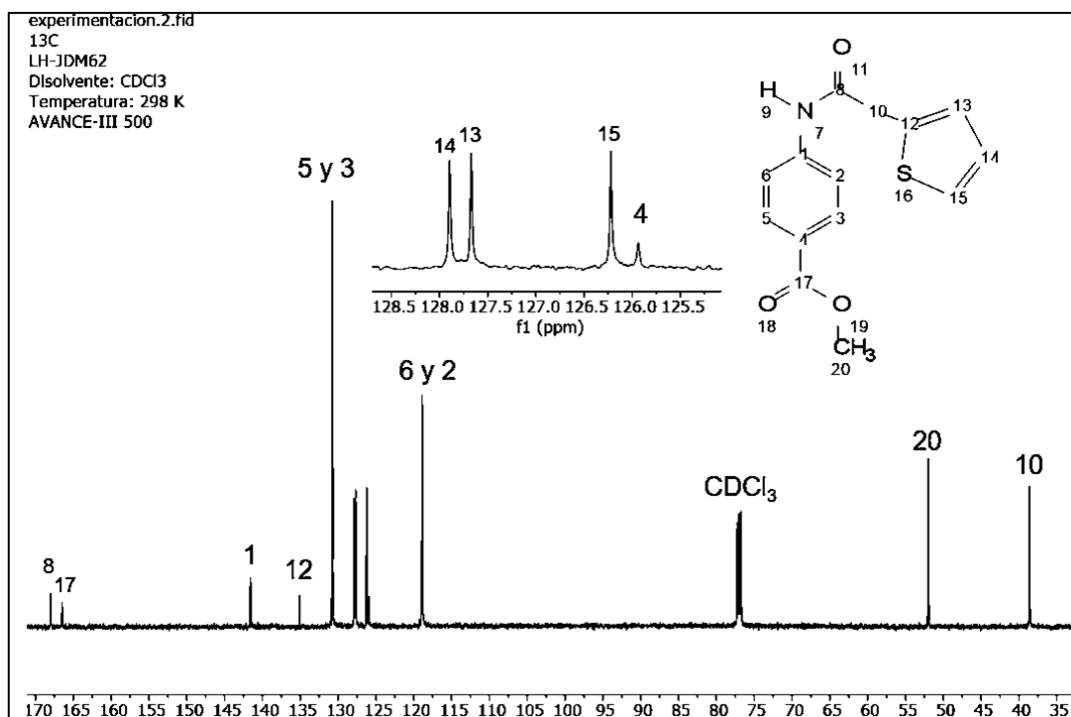
Para identificar el compuesto **15**, se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN (**Espectro 6 y 7**). Los resultados muestran en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , una señal simple que integra para 3 hidrógenos con un desplazamiento químico de 3.89 ppm correspondientes al grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ) generado a partir de la esterificación al grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) del ácido 4-aminobenzoico. En un desplazamiento de 3.96 ppm se encuentra una señal simple que integra para dos hidrógenos, el cual corresponde al etilo ( $-\text{CH}_2-$ ) del cloruro de 2-tiofeno acetilo. Entre 7.01-7.07 ppm se observa una señal múltiple que señala a los hidrógenos del carbón 13 y 14 del tiofeno. En 7.26 ppm se observa una señal simple con una integral de un protón, el cual corresponde al grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) del compuesto monosustituido. En el desplazamiento de 7.5 ppm - 7.54 ppm y del 7.95 ppm - 8.00 ppm se observa dos picos en cada uno de los rangos mencionados los cuales tienen el mismo acoplamiento. Estas señales con una integral para 2 protones corresponden a los protones del anillo aromático. La última señal es un multiplete que hace referencia al protón del carbono 15. En la RMN de  $^{13}\text{C}$  en 168.8 ppm se observa dos señales simples del grupo carbonilo ( $-\text{CO}$ ). Que corresponde a los carbonos 8 y 17. De 140 – 135 ppm se observan 2 señales las cuales representa los carbonos 1 y 12 de los anillos aromáticos que se tiene en el compuesto **15**. Además, en 130- 120 ppm se aprecia dos señales que se encuentra en la zona de los carbonos de los anillos aromáticos, al ser semejantes solo se espera una señal para los dos carbonos identificados. Finalmente se observa la señal del carbono del grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ) en 52 ppm. En 39ppm se observa la señal del grupo etilo( $-\text{CH}_2-$ ).

Con base a esta elucidación de estos espectros del compuesto **15** se puede concluir que se trata del compuesto monosustituido.





Espectro 6. RMN del protón del compuesto 15.



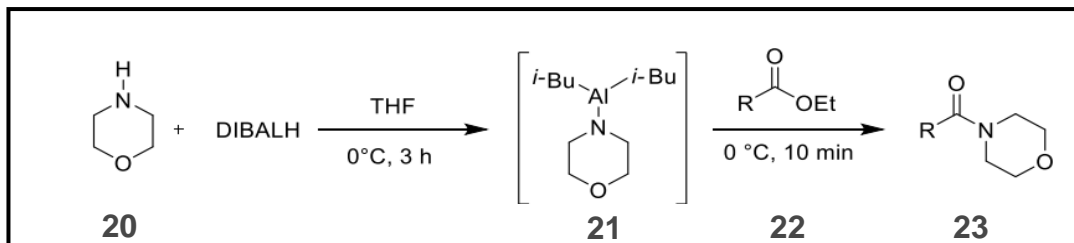
Espectro 7. RMN del carbono del compuesto 15.

Se intentó realizar una disustitución como en el caso de los compuestos tiocarbonilos, pero a pesar de obtener el compuesto **15** en un buen rendimiento no fue posible reaccionarlo nuevamente con el TCA para generar una doble sustitución. Debido a que al realizar una previa sustitución en el grupo amino del éster e intentar sustituirlo una vez más, este grupo ya no cuenta con la misma nucleofilicidad para poder unirse a otro compuesto además es más difícil lograr la desprotonación de la amina secundaria.

## 7.5. Modificación al quitosano

### 7.5.1. Quitosano modificado con esteres

Debido a que no se encontró en la literatura una funcionalización entre quitosano y esteres, se planteó una estrategia para el acoplamiento con la metodología reportada por Jeon, 2014 y Lozano, 2020 [31-32], donde la morfolina es tratada con hidruro de diisobutilaluminio (DIBALH) para generar un compuesto que en presencia de un éster genera la amida como se observa en el **esquema 10**.



Esquema 10. Reacción de Jeon y colaboradores.

Basados en esta metodología, se planteó la posibilidad de que el átomo de nitrógeno del quitosano pudiera actuar de una forma similar a la morfolina, considerando que nuestra amina está presente en un polímero y al agregar DIBALH en las condiciones mencionadas en el **esquema 10**, se logrará formar un intermediario con aluminio en el quitosano para luego reaccionar con los compuestos **12** y **15** (ésteres) y tener la funcionalización esperada.

Al repetir las mismas condiciones no fue posible observar los productos esperados de la reacción, se modificaron varias veces los equivalentes de los reactivos y la temperatura, sin embargo, no se logró observar la vibración por FT-IR que indicara una banda característica de la modificación en el quitosano.

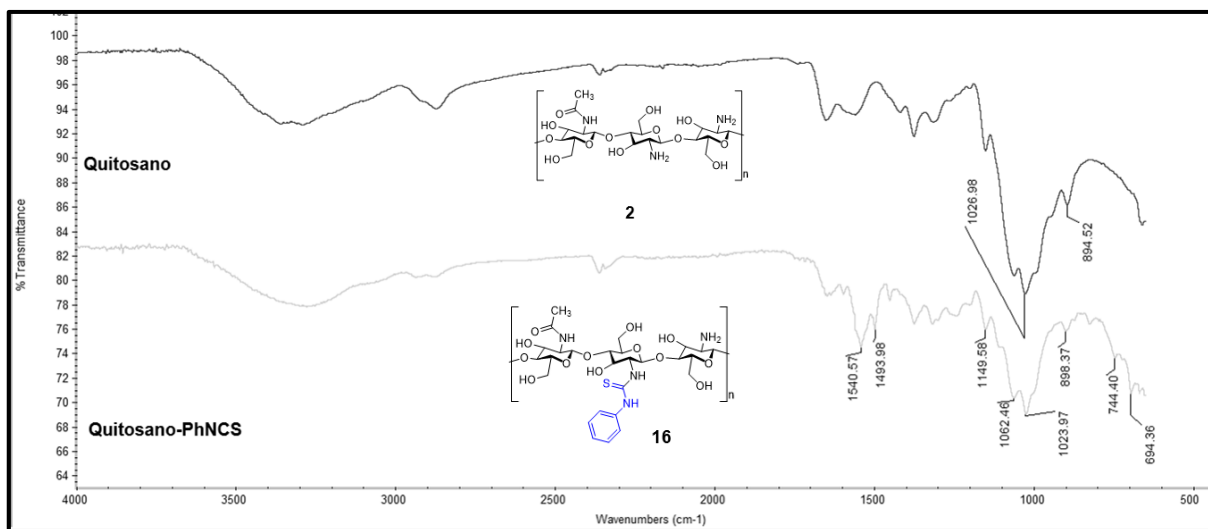
### 7.6. Quitosano modificado con tiocarbonilos

Para realizar la reacción del fenilisotiocianato con el quitosano, se llevaron a cabo las reacciones mostradas en la **Tabla 4**, las cuales fueron llevadas a cabo en proporción peso-peso (P/P).

*Tabla 4. Reacciones con el quitosano y el FIT.*

Prueba	Reactivo	Gramos	Equivalentes
1	Quitosano	0.1	1
	Fenilisotiocianato	0.1	1
2	Quitosano	0.1	1
	Fenilisotiocianato	0.5	5
3	Quitosano	0.1	1
	Fenilisotiocianato	0.6	6
4	Quitosano	0.1	1
	Fenilisotiocianato	1.4	14
5	Quitosano	0.1	1
	Fenilisotiocianato	0.8	8
6	Quitosano	0.5	1
	Fenilisotiocianato	4	8

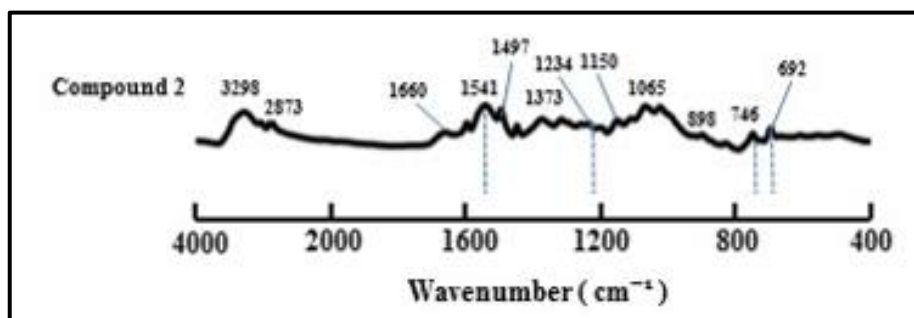
Se consideró la metodología de Shibano 2014 [33], para la modificación del quitosano con el FIT a diferencia de la metodología que ellos reportan, se utilizó una mayor cantidad de FIT lo cual favoreció la reacción. Esto debido a que el quitosano tenía un grado de desacetilación diferente al de la metodología de Shibano. La reacción que tuvo un excelente resultado fue en donde se usó quitosano al 75% de desacetilación y FIT en una proporción 1-8 P/P.



Espectro 8. Comparativa del espectro por FT-IR del quitosano- quitosano modificado.

Al obtener el Quitosano-PhNCS, se analizó por espectroscopía de FT-IR, donde se aprecian en el **espectro 8** las bandas con longitudes de ondas en 694, 744, 1062 y 1540  $\text{cm}^{-1}$ .

En el trabajo realizado por Shibano y colaboradores [33], estas mismas bandas son reportadas por el acoplamiento del FIT con el quitosano (**figura 24**).



Espectro 9. FT-IR del Quitosano modificado por shibano y colaboradores.

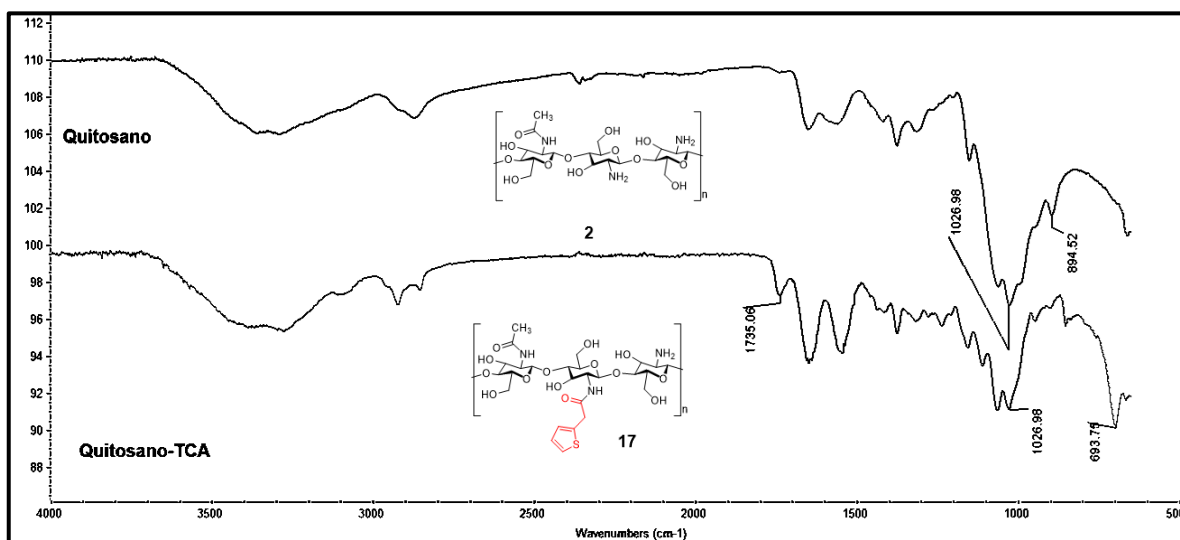
Con esto se concluye que si se llevó a cabo la modificación al quitosano con el fenilisotiocianato. Con estos datos se tienen como referencia las bandas obtenidas del espectro de FT-IR para cuando se realice la modificación con el compuesto **12**.

## 7.7. Quitosano modificado con tiofenos

Para llevar a cabo esta modificación, se basó en la metodología de Jothimani 2017 [34]. En la cual realizaron la modificación de quitosano con el cloruro de 2-tiofenocetilo y lo usaron en un tratamiento dental. En esta metodología, utilizaron quitosano con 100% de desacetilación. Para este trabajo se tuvo que realizar diferentes modificaciones como la concentración de cloruro de 2-tiofenoacetilo debido al grado de desacetilación que presentaba el quitosano que se empleó en este trabajo.

Para ver un cambio significativo por FT-IR, Se uso proporción 1:7 p/p de quitosano y cloruro de 2-tiofenoacetilo respectivamente para observar las señales donde si se realizó la modificación.

En el **espectro 10**, se puede observar en la señal del quitosano que el pico en  $1026\text{ cm}^{-1}$  se aprecia nuevamente en el Quitosano-TCA debido que representan las vibraciones de los enlaces carbono-oxígeno. En la señal del Quitosano-TCA se puede observar una banda característica en  $1735\text{ cm}^{-1}$  la cual presenta la vibración de un grupo carbonilo y la banda que se observa en una longitud de onda de  $701\text{ cm}^{-1}$  es la señal del grupo tiofenos.



Espectro 10. Comparación de FT-IR de quitosano y quitosano modificado con el cloruro de 2-tiofenoacetilo.

Con esto, se confirma que la modificación fue con éxito y se logró incorporar el cloruro de 2-tiofenoacetilo al quitosano.

## 7.8. Preparación de membranas de quitosano y quitosano modificado

Una vez obtenido el quitosano modificado con tiocarbonilos y tiofenos, se llevó a cabo la preparación de las membranas para lo cual se basó en la metodología descrita por Lozano 2020 [29]. Se realizó una modificación al procedimiento para disolver el quitosano usando una solución al 3% de ácido acético. Esto debido que al usar HCL para disolver el quitosano, las membranas reducían su resistencia en la preparación de las cinéticas de adsorción. EN la Figura 9 se muestran las membranas de quitosano obtenidas.

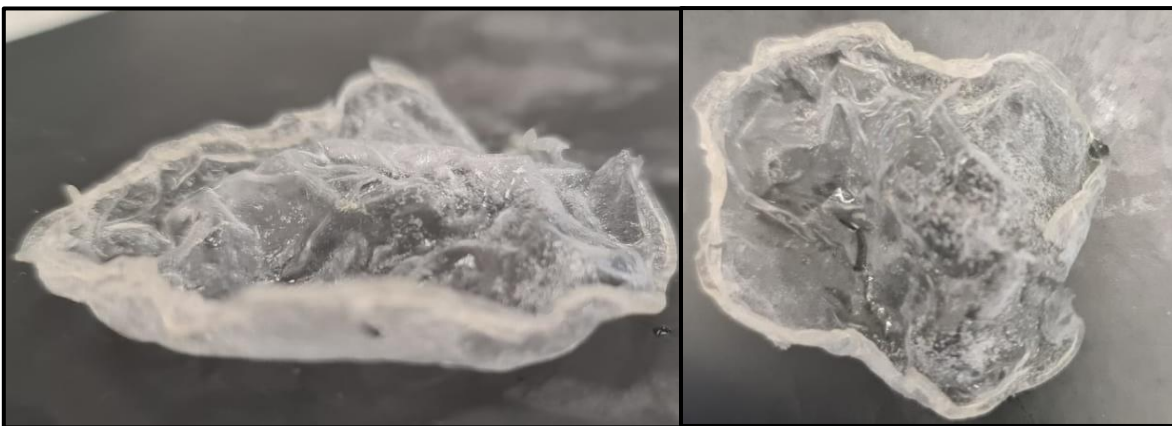


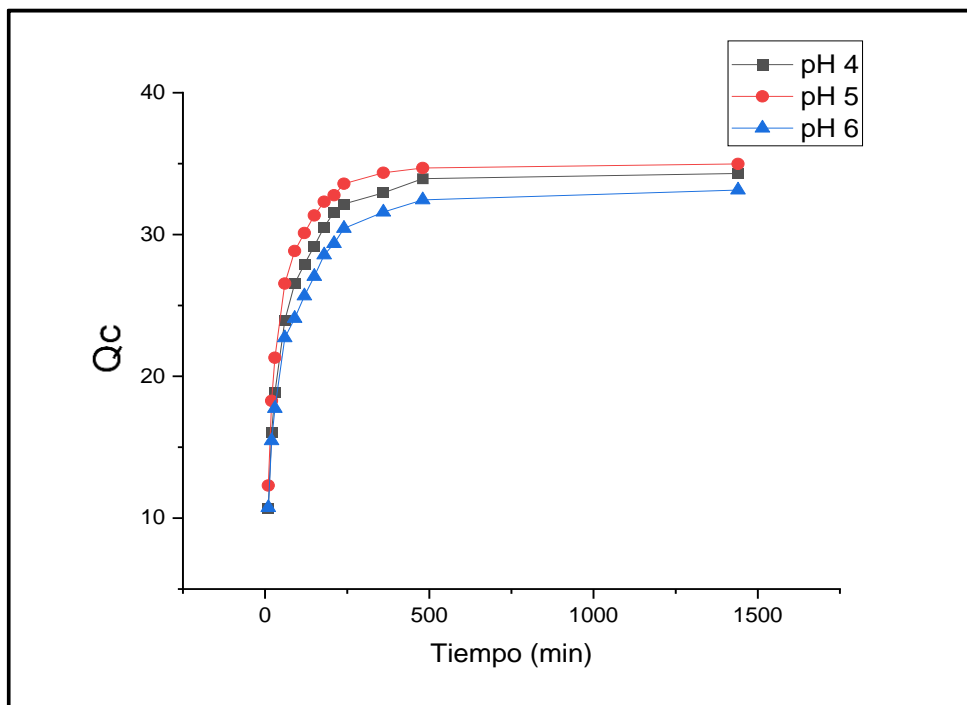
Figura 9. membrana de quitosano.

## 7.9. Cinéticas de adsorción

Para llevar a cabo las cinéticas de adsorción, se procedió a hacer soluciones de 200 ppm de **Pb(II)** con diferentes pH (4, 5 y 6). Cada cinética se colocó en un matraz con agitación oscilatoria y se puso en contacto con las membranas. Para evaluar su capacidad de adsorción se tomaron alícuotas en varios intervalos de 30 minutos durante 24 horas. Una vez terminado la prueba, se realizó la cuantificación de plomo mediante un equipo de microondas de plasma (**MP-AES 4100**).

Al realizar el análisis de la eficacia de la membrana en la remoción de plomo a diferentes pH, se observa que las membranas tienen una mejor capacidad de adsorción en un pH de 5 (**gráfica 1**). Esto se debe a que el plomo se precipita cuando la solución es básica. Por otro lado, a un pH menor a 5 presentan una disminución en la capacidad de adsorción, ya que al

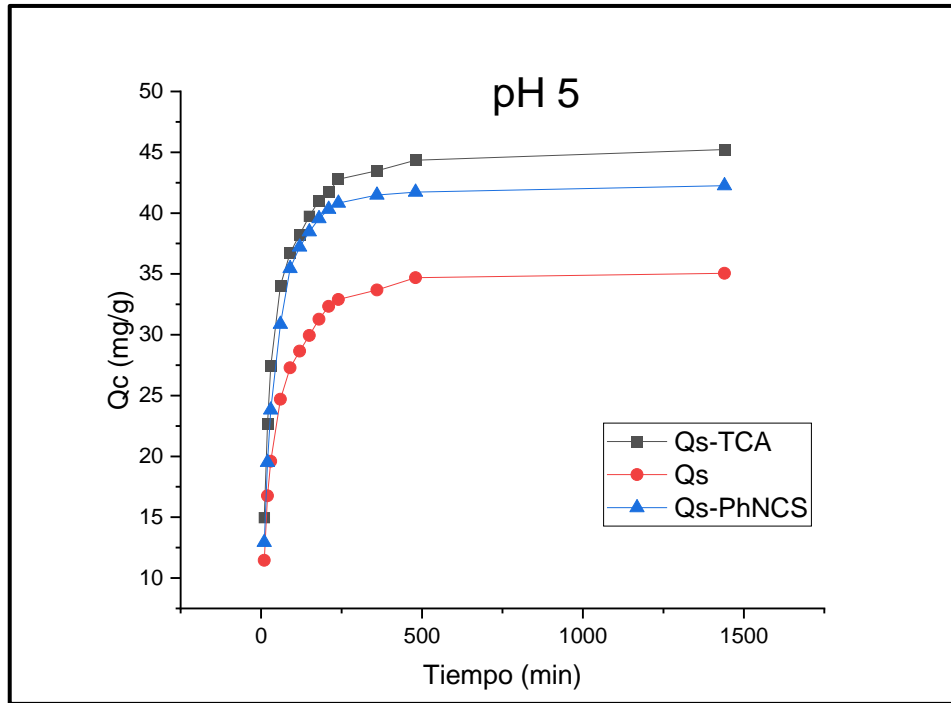
haber más protones en la solución estos están en constante competencia por los sitios activos de la membrana y no deja que los iones de plomo puedan unirse.



Gráfica 1. Capacidad de adsorción de membranas de quitosano a diferentes pH.

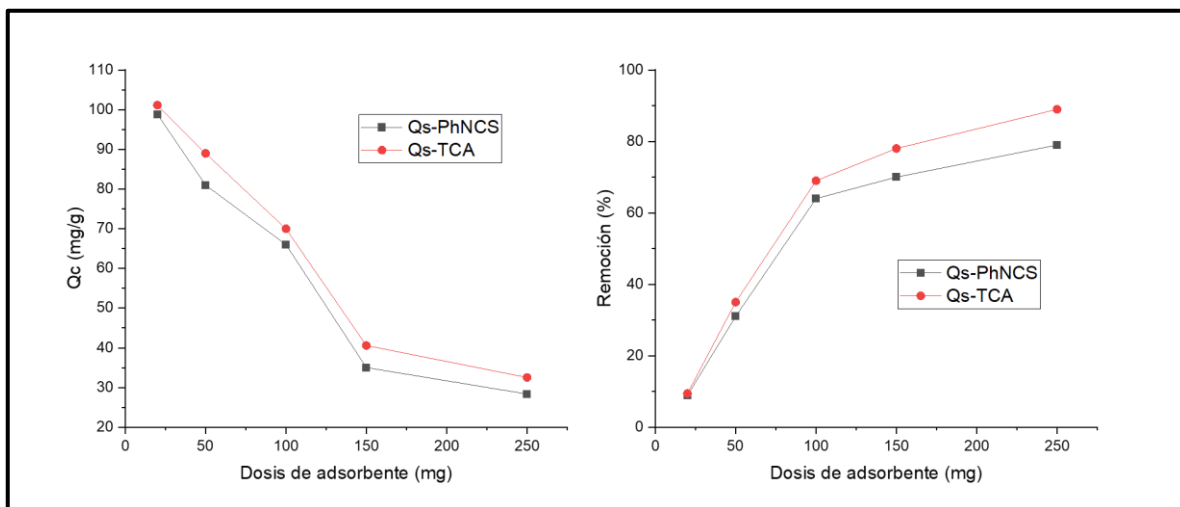
Conociendo el pH con mejor capacidad de adsorción en membranas de quitosano se realizan nuevamente soluciones de 200 ppm de plomo, pero ahora se hace una comparación con las membranas de quitosano modificadas con tiocarbonilos y tiofenos (**grafica 2**). En los resultados, se observa como la membrana de quitosano logro obtener una capacidad de adsorción de 33 mg/g y las membranas modificadas con tiofeno y tiocarbonilos lograron aumentar esta capacidad de adsorción hasta 45 mg/g y 42 mg/g respectivamente en 24 horas.

Este resultado nos indica que el carbonilo y el tiofeno favorecen las interacciones con los iones de **Pb(II)** en comparación del nitrógeno y tiocarbonilo presentes en las modificaciones realizadas al quitosano.



Gráfica 2. Comparación de capacidad de adsorción de membranas de quitosano-modificado en pH 5.

Conociendo el pH, el tiempo y las modificaciones de quitosano donde se tiene la mejor capacidad de adsorción, se planteó realizar una prueba con varias dosis de concentración de quitosano (20 mg, 50 mg, 100 mg, 150 mg y 250 mg) en estas mismas condiciones para observar si la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción de plomo varía según la cantidad de membrana usada.



Gráfica 3. Comparación de dosis de adsorbente de membranas de quitosano modificada.

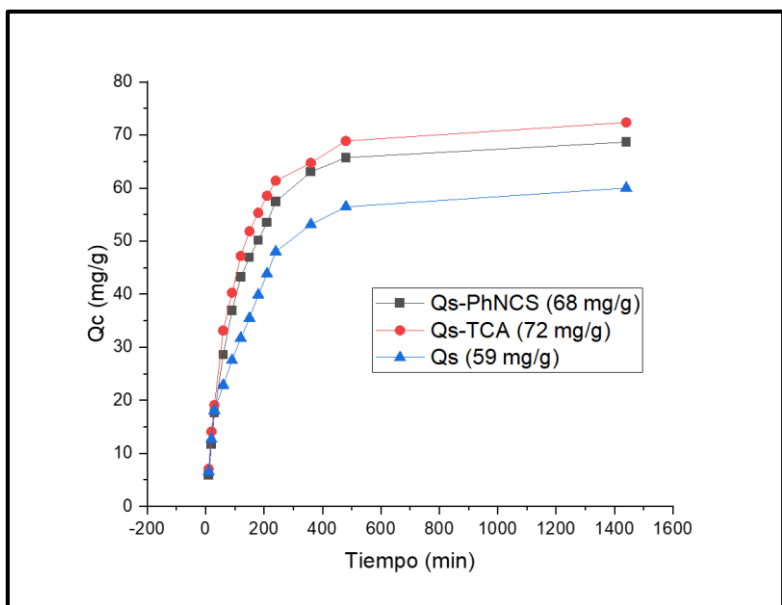


Como se observa en la **gráfica 3**, existe una mayor capacidad de adsorción con menores dosis, esto se debe a que el área superficial es menor y se saturan los sitios activos de la membrana. Caso contrario al tener una mayor dosis donde se aumenta el área superficial y los sitios activos no se saturan lo cual decrece su capacidad de adsorción.

De las diferentes dosis, se eligió la dosis de 4mg/l debido que presentan una capacidad de adsorción y un porcentaje de remoción media lo cual es suficiente para atrapar los iones de plomo presentes en el agua. Ya dependiendo el estudio que se requiera realizar con la membrana se podría elegir una con menor o mayor dosis.

Una vez observado las condiciones ideales en donde las membranas de quitosano y quitosano modificado obtienen su mejor capacidad de adsorción de plomo. Se realiza un estudio en las condiciones de pH 5 y dosis de adsorbente de 100 mg con el fin de comparar la capacidad de adsorción de las membranas de quitosano y quitosano modificado.

En la grafica 4, se observa como la membrana de quitosano con dosis de 100mg tuvo una capacidad de adsorción de 59 mg/g. las membranas de Qs-PhNCS y Qs-TCA obtuvieron una capacidad de adsorción de 68 mg/g y 72 mg/g respectivamente. Con esto, se puede confirmar que las membranas de quitosano modificado fueron superiores en adsorber plomo que las de quitosano solo.

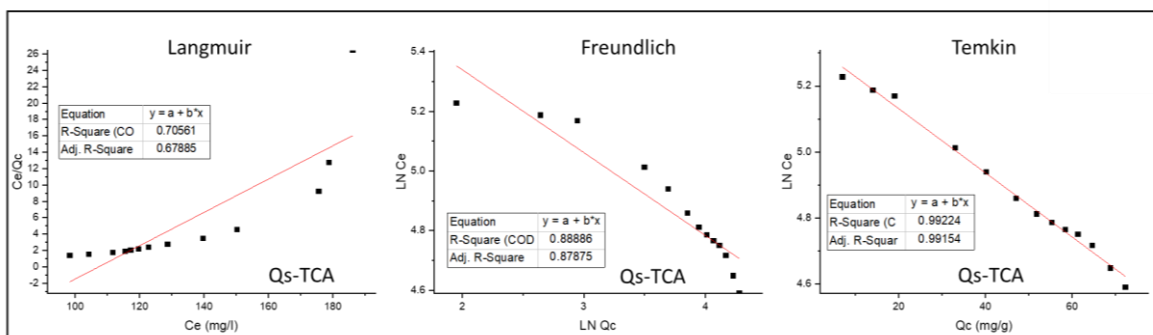


Gráfica 4. Comparación de las membranas en condiciones ideales.

### 7.10. Isotermas de adsorción

Las isotermas nos permiten estimar la cantidad de adsorbente requerido, la capacidad máxima de adsorción del adsorbente y el comportamiento del adsorbato en la superficie del adsorbente. Para este análisis se probó diferentes modelos los cuales en la literatura se puede encontrar que son los más utilizados.

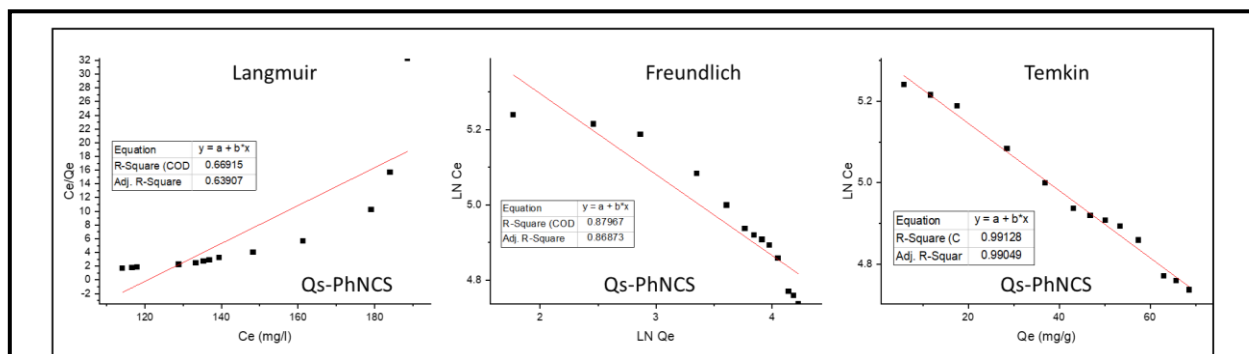
En primer lugar, la membrana modificada con tiofeno se evaluó en los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin (**grafica 5**). Donde el modelo que se ajustó mejor los datos obtenidos fue en el de Temkin seguido del modelo de Freundlich.



Gráfica 5. Isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin de QS-TCA.

El modelo de Temkin se basa en que el adsorbato al llegar a los sitios activos, este tiene un comportamiento de monocapa en una parte de la superficie del adsorbente y en otra parte de la superficie tiene un comportamiento de adsorción de bicapa [35].

En segundo lugar, la membrana modificada con tiocarbonilo se evaluó en los mismos modelos (Grafica 6). En este caso también se presentó una mejor correlación de datos en el modelo de Temkin.

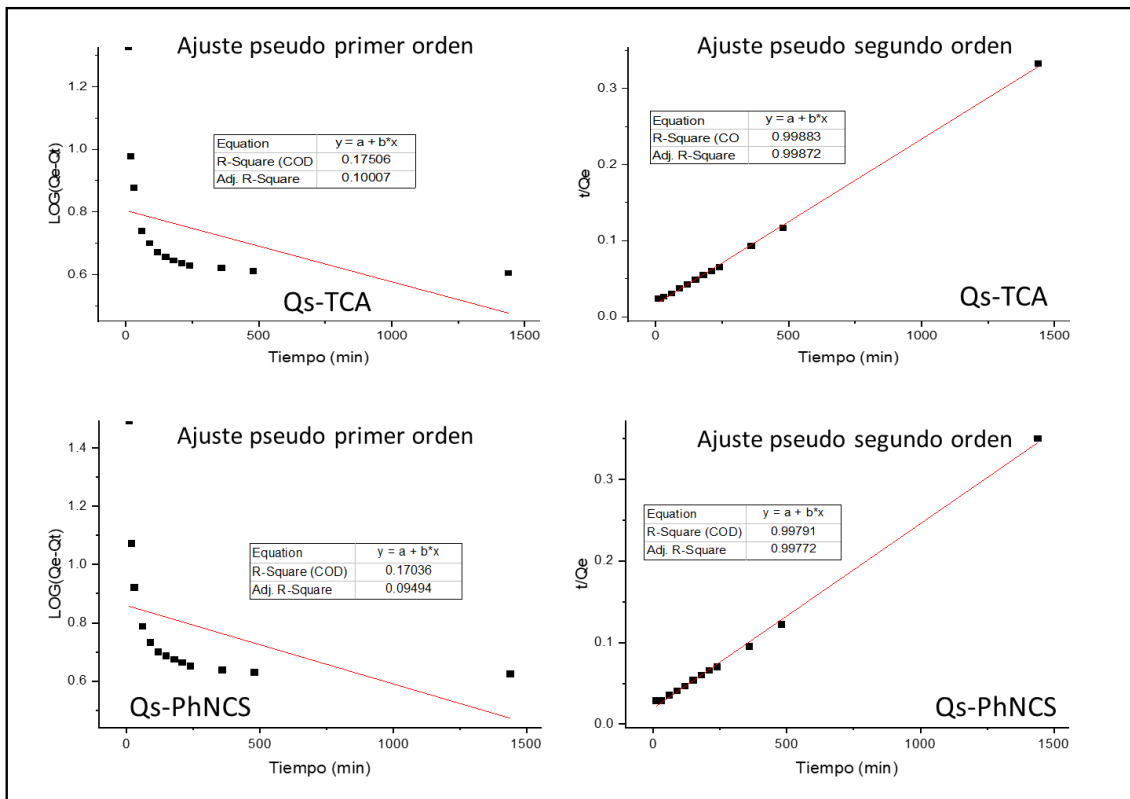


Gráfica 6. Isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin de QS-PhNCS.

Para verificar si se trata de un fenómeno de fisisorción o quimisorción, se hacen los modelos de pseudo primero y segundo orden (**gráfica 7**).

Al hacer este análisis, se obtuvo que en el Quitosano-TCA la correlación de los datos en el ajuste de pseudo primer orden no hubo una linealidad a comparación de la correlación del ajuste de pseudo segundo orden. En este ajuste hubo una linealidad lo que nos indica que el enlace que hay entre el adsorbato y el adsorbente es fuerte, por lo cual se trata de una quimisorción.

En el caso de Quitosano-PhNCS sigue la misma linealidad en el ajuste de pseudo segundo orden. Esto indica que la interacción del adsorbato con el adsorbente es mediante una quimisorción.



Gráfica 7. Ajustes de pseudo primero y segundo orden de los compuestos modificados del quitosano.

## 8. Conclusiones

Al tener sintetizados los esteres, no se logró generar el acoplamiento con el quitosano, sin embargo, se encontró la forma de realizar la modificación usando solamente los reactivos principales (fenilisotiocianato y el cloruro de 2-tiofenoacetilo). Una vez modificado y caracterizado el quitosano, se lograron encontrar las condiciones ideales para el desarrollo de membranas en un menor tiempo y con las mismas cualidades de la metodología propuesta. Se realizaron las cinéticas de adsorción, donde se logró observar que efectivamente las membranas de quitosano modificado fueron capaces de adsorber una mayor cantidad de plomo (Pb).

Esto representa una alternativa interesante para su utilización en depósitos de agua contaminada con metales pesados. Este tipo de membranas por su bajo costo de fabricación y su biodegradabilidad, las hace viables para cualquier empresa ya que no modificaría nada en su proceso. Además de ahorrar costos, ya que no se utiliza energía o fuente para su operación.

Las membranas obtenidas, pueden ser utilizadas para realizar nuevos estudios con otros metales pesados, además se puede ampliar su uso en otro tipo de fábricas no solo exclusivamente para tratamiento del plomo

## 9. Referencias

- [1] L. Mariana, A. Báez-rodríguez, M. Luna-, and L. Zamora-peredo, "Detección de Arsénico , Mercurio y Plomo en agua : un reto para la tecnología," *Materia, Ciencia y Nanociencia*, vol. 1, no. 2, pp. 2–12, 2018.
- [2] R. Marín, "Contaminantes emergentes y metales pesados en aguas residuales: un caso de estudio," *Retema*, vol. 193, pp. 68–75, 2016.
- [3] A. Covarrubias and J. Cabriales, "Contaminacion ambiental por metales pesados en Mexico: problemática y estrategias de fitorremediación," *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 33, pp. 7–21, 2017, doi: <https://doi.org/10.20937/rica.2017.33.esp01.01>.
- [4] L. H. Sanin, T. González-Cossío, I. Romieu, and M. Hernández-Avila, "Acumulación de plomo en hueso y sus efectos en la salud," *Salud Publica de Mexico*, vol. 40, no. 4, pp. 359–368, 1998, doi: 10.1590/s0036-36341998000400009.
- [5] Y. C. Reyes, I. Vergara, O. E. Torres, M. Díaz, and E. E. González, "Heavy metals contamination: implications for health and food safety," *Revista Ingeniería Investigación y Desarrollo*, vol. 16, no. 2, pp. 66–77, 2016, doi: 10.1007/BF02796157.
- [6] A. c. Belaire Cervantes and B. Jacobs Fantassi, "Tratamiento de aguas contaminadas con Plomo (II) mediante una técnica en continuo de bioadsorción en columna de corcho," Universidad Autónoma de Barcelona, 2017.
- [7] D. I. Caviedes Rubio, R. A. Muñoz Calderón, A. Perdomo Gualtero, D. Rodríguez Acosta, and I. J. Sandoval Rojas, "Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión," *Ingeniería y Región*, vol. 13, no. 1, pp. 73–90, 2015, doi: 10.25054/22161325.710.
- [8] J. M. Costa, *Diccionario de Química Física*, 3rd ed. Madrid: Diaz de Santos Ediciones, 2005.
- [9] G. Calvo Brenes, J. Mora Molina, J. Quesada Kimzey, and H. Quesada Carvajal, "Aplicación de la tecnología de membranas en el tratamiento de algunos residuos líquidos altamente peligrosos," *Tecnología en Marcha*, vol. 23, no. 1, pp. 94–106, 2010.
- [10] C. Ten, *Introduction to adsorption. Basics, analysis and applications*, 1st ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2019. doi: 10.1016/b978-0-12-816446-4.09991-7.
- [11] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. Gomes de Azevedo, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, 3rd ed. Madrid: Prentice Hall, 2000.
- [12] S. Judd and B. Jefferson, *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*, 1st ed. Great Britain: Elsevier, 2003.
- [13] J. Mora Molina, L. Chaves Barquero, M. Araya Marchena, and R. Starbird Pérez, "Desarrollo de membranas de quitosano y diseño de un equipo para la eliminación de metales pesados del agua," *Revista Tecnología en Marcha*, vol. 25, no. 3, 2012, doi: 10.18845/tm.v25i3.453.
- [14] J. Macanás, "Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas," 2006.

- [15] R. O. Cañizares-Villanueva, "Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana," *Revista Latinoamericana de Microbiología*, vol. 42, no. 3, pp. 131–143, 2000.
- [16] D. P. Mellor, *Chelating Agents and Metal Chelates*, 1st ed. New York, 1964. doi: 10.1016/b978-0-12-395499-2.x5001-4.
- [17] Z. Mármol, G. Páez, M. Rincón, K. Araujo, and C. Aiello, "Quitina y Quitosano polímeros amigables . Una revisión de sus aplicaciones Chitin and Chitosan friendly polymer . A review of their applications," *Revista Tcnocientífica URU*, no. 1, pp. 53–58, 2011, doi: 2244-775X.
- [18] C. Lárez Velásquez, "Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro," *Avances en Química*, vol. 1, no. 2, pp. 15–21, 2006.
- [19] G. Ayala Valencia, "Efecto antimicrobiano del quitosano: Una revisión de la literatura," *Scientia Agroalimentaria*, vol. 2, pp. 32–38, 2015.
- [20] O. Cartaya, I. Reynaldo, and C. Peniche, "Polímeros naturales recolectores de iones metálicos," *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 10, no. 2, pp. 81–94, 2009.
- [21] Y. L. Vargas Sánchez and J. antonio Cubillos Lobo, "Compuestos tiocarbonilo: Nuevos desarrollos en la formación de enlaces C=S," *Revista Ciencia en Desarrollo*, vol. 4, no. 1, pp. 203–218, 2012.
- [22] M. Sakamoto, "Photochemical aspects of thiocarbonyl compounds in the solid-state," *Topics in Current Chemistry*, vol. 254, pp. 207–232, 2005, doi: 10.1007/b100999.
- [23] Pradyot. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*. McGraw-Hill, 2003.
- [24] W. Liang *et al.*, "Decontamination of Hg(II) from aqueous solution using polyamine-co-thiourea inarched chitosan gel derivatives," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 113, pp. 106–115, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.101.
- [25] M. L. Romero Sevilla, S. M. Sánchez Cuadra, and M. Benavente Silva, "Aplicación de quitosano modificado en el tratamiento de aguas residuales en tenerías," *Nexo Revista Científica*, vol. 31, no. 02, pp. 104–119, 2018.
- [26] A. A. A. Emara, M. A. Tawab, M. A. El-Ghamry, and M. Z. Elsabee, "Metal uptake by chitosan derivatives and structure studies of the polymer metal complexes," *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, no. 1, pp. 192–202, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.07.040.
- [27] M. R. Karim, M. O. Aijaz, N. H. Alharth, H. F. Alharbi, F. S. Al-Mubaddel, and M. R. Awual, "Composite nanofibers membranes of poly(vinyl alcohol)/chitosan for selective lead(II) and cadmium(II) ions removal from wastewater," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 169, no. November 2018, pp. 479–486, 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.11.049.
- [28] J. Lozano, "Adsorción de Plomo (II) usando biocompositos de quitosano y síntesis de análogos de fluoroquinolonas con 2-picolil," Tecnológico Nacional de Mexico. Instituto Tecnológico de Nuevo León, 2020.

- [29] J. Lozano, "Adsorción de Plomo (II) usando biocompositos de quitosano y síntesis de análogos de fluoroquinolonas con 2-picolil," Tecnológico Nacional de Mexico. Instituto Tecnológico de Nuevo León, 2020.
- [30] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, "Spectrometric Identification of Organic Compounds." John Wiley and Sons, Inc., p. 550, 1998.
- [31] A. R. Jeon, M. E. Kim, J. K. Park, W. K. Shin, and D. K. An, "Mild and direct conversion of esters to morpholine amides using diisobutyl(morpholino)aluminum: Application to efficient one-pot synthesis of ketones and aldehydes from esters," *Tetrahedron*, vol. 70, no. 29, pp. 4420–4424, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.tet.2014.03.045.
- [32] J. Lozano, "Adsorción de Plomo (II) usando biocompositos de quitosano y síntesis de análogos de fluoroquinolonas con 2-picolil," 2020.
- [33] M. Shibano, S. Nishida, Y. Saito, H. Kamitakahara, and T. Takano, "Facile synthesis of acyl chitosan isothiocyanates and their application to porphyrin-appended chitosan derivative," *Carbohydrate Polymers*, vol. 113, pp. 279–285, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.05.099.
- [34] B. Jothimani, S. Sureshkumar, and B. Venkatachalapathy, "Hydrophobic structural modification of chitosan and its impact on nanoparticle synthesis – A physicochemical study," *Carbohydrate Polymers*, vol. 173, pp. 714–720, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.06.041.
- [35] M. D'Halluin, J. Rull-Barrull, G. Bretel, C. Labrugère, E. le Grogneq, and F. X. Felpin, "Chemically modified cellulose filter paper for heavy metal remediation in water," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 5, no. 2, pp. 1965–1973, Feb. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02768.



# Contaminación en el agua por metales pesados (remoción de metales)



ING. JESÚS DANIEL  
MARTÍNEZ SÁNCHEZ  
CORREO PENDIENTE @



DR. J. LUIS  
HERNÁNDEZ GARCÍA  
*jose.hg@nuevoleon.tecnm.mx*



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO



En nuestro escrito previo (parte 1), abordamos la contaminación por metales pesados y en particular el Plomo, debido a su alto grado de toxicidad se hace necesario desarrollar técnicas para retirarlos del ambiente, ya que estos presentan en general poca solubilidad en medios acuosos, y su capacidad en la formación de iones complejos se hace difícil su aislamiento. Es por eso que se han desarrollado técnicas específicas para el tratamiento y remoción de este tipo de elementos contaminantes del medio acuoso.

Si bien los contaminantes se clasifican como orgánicos e inorgánicos, no se les puede tratar de la misma forma. En los contaminantes orgánicos, se han desarrollado tratamientos tanto físicos como biológicos o químicos, que no son adecuados para tratar los contaminantes de tipo inorgánico como los metales pesados, debido a que estos últimos presentan otro tipo de cualidades como lo es la solubilidad, sus características de óxido-reducción y su capacidad en la formación de complejos[1]. Es por eso que se han desarrollado técnicas especialmente para el tratamiento y remoción de este tipo de elementos contaminantes del medio acuoso.

## Filtración

Un ejemplo de estas técnicas es la **filtración**, la cual es el proceso donde se busca separar sólidos en suspensión dentro de un fluido (líquido o gas), empleando para ello un medio filtrante que consiste en un material poroso que se denomina tamiz, filtro, membrana o criba.

Las **membranas** es uno de los principales materiales porosos debido que su elaboración es barata, además, las membranas se pueden generarse a partir de polímeros o biopolímeros. La membrana tiene poros que al estar en contacto con la fase a filtrar, los sólidos suspendidos en la fase filtrante no logran atravesarla y quedan atrapados en la membrana sin llegar a contaminar la fase siguiente[2]. Esta técnica generalmente es usada para recuperación de sales metálicas usadas en procesos de galvanoplastia, reciclaje de aceites, producción de alimentos, bebidas, entre otros. Las técnicas como la microfiltración, nanofiltración y la ultrafiltración son ejemplos de algunas de las formas de remoción que son llevadas a cabo por el método de la filtración por membranas. En la imagen 1, se puede apreciar como entra el flujo de agua con sólidos suspendidos y que en cada una de las membranas va reteniendo una especie de sólido hasta tener el agua sin sólidos.

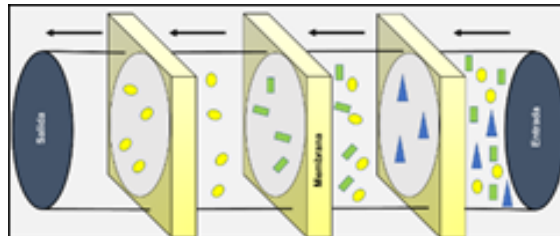


Imagen 1. Filtración por membranas

Otro ejemplo es la **electrodiálisis**, que es una técnica de descontaminación capaz de remover componentes iónicos de soluciones acuosas usando membranas permeables (material donde un fluido puede atravesar sin modificar su composición) en un campo eléctrico constante tal que las membranas son colocadas ente dos electrodos esto hace que los cationes y aniones al pasar por las respectivas membranas tanto de intercambio catiónico como aniónico queden retenidos por estas[3]. En la imagen 2, se observa que en el tanque se necesita una fuente de energía externa para obtener los electrodos y que, al contacto con el agua, se realice un intercambio de cargas y queden atrapados los sólidos como los metales pesados.

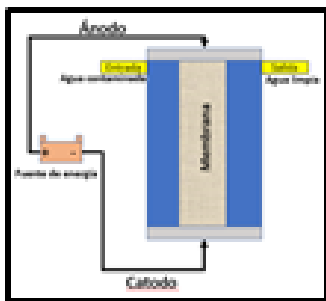


Imagen 2. Proceso de electrodiálisis.

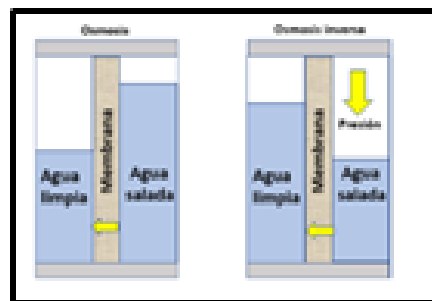


Imagen 3. Proceso de ósmosis inversa.

En el caso de la **osmosis** inversa (imagen 3), de igual manera que las técnicas anteriores, se usa membranas para la separación de sólidos, aplicando energía en forma de presión sobre una disolución con mayor concentración de sales para forzar su paso a través de una membrana semipermeable para obtener al otro lado de la membrana una disolución con baja concentración salina. Las membranas semipermeables utilizadas en la desalación por ósmosis inversa desempeñan un papel clave, alrededor del cual gira todo el proceso de una planta desaladora. Este tipo de procesos se puede usar en el tratamiento de agua por metales pesados realizando un pretratamiento al agua contaminada para generar complejos y estos queden atrapados en la membrana. Las primeras membranas que se utilizaron a nivel comercial estaban fabricadas con acetato de celulosa. Actualmente las más empleadas son las de poliamida que permiten controlar mejor el tamaño del poro y la permeabilidad. La forma de las membranas también ha evolucionado tecnológicamente. Las primeras que se utilizaba eran planas, posteriormente de fibra hueca y actualmente las que más se utilizan son las de enrollamiento en espiral, que están formadas por varias láminas de membranas rectangulares enrolladas alrededor de un eje [4]. En la imagen 3, en el caso de osmosis hace uso de la presión atmosférica donde va pasando el fluido en la membrana por los microporos y los sólidos se quedan atrapados sin pasar a la siguiente fase, la osmosis inversa usa una fuente externa para crear una presión sobre el agua con sólidos y quede retenidos los sólidos en la membrana.

La **adsorción** es una técnica de remoción para gran variedad de contaminantes, así como una alta eficacia, cinéticas de adsorción en poco tiempo y según el tipo de adsorbente a usar también presenta selectividad[5]. Es un método de conversión de masa en el cual los residuos son transferidos por interacciones químicas o físicas hacia los sitios activos presentes sobre el adsorbente usado (imagen 4). Es así que la técnica es fácil de usar, presenta bajo costo de operación, es flexible, de diseño simple y no produce contaminantes tóxicos, además de que la técnica permite la recuperación del adsorbente para ser usado con diferentes propósitos, convirtiendo esta técnica en un método aceptable a nivel ambiental. Entre las características que debe tener presente al elegir un buen adsorbente está que tenga una gran área superficial, buena distribución del tamaño de poro, sus grupos funcionales quelantes, así como la polaridad del adsorbente. todo esto determinará la eficiencia del proceso de adsorción.



Imagen 4. Fenómeno de adsorción.

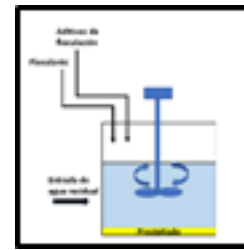


Imagen 5. Precipitación química.

Los carbones activados, biopolímeros, zeolitas, perlas de sílice o plantas son algunos de los adsorbentes comúnmente usados para la remoción de colorantes iónicos, metales pesados, materiales radioactivos, entre otros contaminantes generados por los diferentes tipos de industrias, aunque en algunos casos este tipo de adsorbentes sufren procesos variados de modificación química[6].

**Precipitación química** A nivel industrial es la técnica más utilizada debido a su relativa facilidad para operarse, es una técnica económica y selectiva en cuanto a su proceso, sin embargo, a nivel de mantenimiento esta técnica resulta costosa debido a la alta generación de lodos. Entre los tratamientos de precipitación química más usadas esta la precipitación por hidróxidos, la cual es una técnica de bajo costo, fácil control del pH y eliminación por floculación y sedimentación, aunque también se usa precipitación por sulfuros la cual presenta solubilidades bajas y precipitados no anfóteros. En algunos casos se han empleado agentes quelantes. Con el fin de formar un precipitado del metal[7]. En la imagen 5, se aprecia un tanque agitador donde entra el agua contaminada y con ayuda del floculante y los agentes químicos, se precipita los sólidos para después realizar una extracción de los sólidos del tanque.

Los agentes químicos adicionados a la solución, alteran el pH para impedir que el precipitado se disuelva en la solución, luego por proceso de sedimentación, estos precipitados son aislados y la solución restante es usada para otros propósitos. La precipitación química es más efectiva en la eliminación de iones metálicos como Cu (II), Cd (II), Mn (II) y Zn (II).

**Coagulación-floculación** Este es el método mediante el cual se logra la desestabilización de un coloide para su posterior aglomeración. En una primera etapa, la coagulación elimina la doble capa eléctrica que caracteriza a los coloides y con la floculación se aglomeran los coloides mediante la atracción de partículas[8]. Entre los factores más importantes a tener en cuenta para esta técnica está la dosis química apropiada, el pH, temperatura, alcalinidad, el efecto energético de la mezcla y el tiempo de la misma. Los coagulantes químicos comúnmente usados en el tratamiento de aguas residuales incluyen alumbre ( $Al_3(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ), cloruro férrico hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), sulfato ferroso heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) y cal ( $Ca(OH)_2$ ).

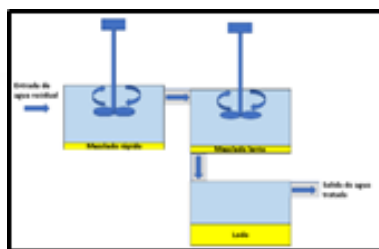


Imagen 6. proceso de coagulación - floculación.

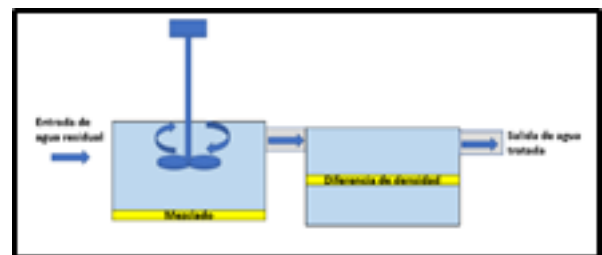


Imagen 7. Proceso de flotación.

En la imagen 6, hay un tanque agitador donde mezcla el agua residual de manera rápida con los coagulantes y luego el agua pasa a un siguiente tanque agitador donde el mezclado es lento y por gravedad pasa a un tanque de almacenamiento donde los sólidos se quedan atrapados en el lodo generado al fondo del tanque y el agua tratada sale por la parte superior del tanque sin algún sólido.

**Flotación.** El proceso de flotación de iones se basa en que las especies iónicas del metal en aguas residuales hidrófobas queden atrapadas en burbujas de aire mediante el uso de agentes activos de superficie (tensoactivos) y la posterior eliminación de estas especies [9].

En la imagen 7, se muestra el funcionamiento del proceso de flotación donde en un tanque agitador entra el agua y hace un mezclado para homogenizar los agentes activos usados con el agua residual. Después pasa el agua a un tanque donde por diferencia de densidad y tensión superficial los lodos quedan en la parte superior para su recolección y luego enviar el agua tratada a una siguiente fase de purificación.

### **Referencias**

1. Schwarze, M; Gross, M; Moritz, M; Buchner, G; Kapitzki, L; Chiappisi, L; Gradzielski, M. Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of metal cations with oleyloethoxycarboxylate, *Journal of Membrane Science*, 2015, 478, 140-147.
2. Prado, M; Arruda, S; Ulson, G; Ulson, A. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone, *Journal of Cleaner Production*, 2014, 65, 342-349.
3. Khosa, M., Jamal, M., Hussain A., Muneer, M., Zia, K., Hafeez, S. Efficiency of Aluminum and Iron Electrodes for the Removal of Heavy Metals [(Ni (II), Pb (II), Cd (II))] by Electrocoagulation Method. *Journal of the Korean Chemical Society*. 2013, 57 (3), 15.
4. Ji, Y; 2015. 16 - Membrane technologies for water treatment and reuse in the gas and petrochemical industries, *En Woodhead Publishing Series in Energy, Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* Ed. Basile, A. & Cassano, A. Woodhead Publishing, Oxford, 519-536.
5. Jack, F; Bostock, J; Duarte, T; Harrison, B; Brosnan, J; 2013. Electrocoagulation for the removal of copper from distillery waste streams. *Institute of Brewing & Distilling*. Wiley Online Library, 342 pp.
6. Gherasim, C; Mikulášek, P; 2014. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration Desalination. 343, 67-74.
7. Fu, F; Wang, Q; 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 92, 407-418.
8. , K; Dobrowolski, R; Da, browski, A; 2015. Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions, *Microporous and Mesoporous Materials*. 211, 162-173.
9. Bouhamed, F; Elouear, Z; Bouzid, J; Ouddane, B. 2015. Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones. *International Conference on Integrated Management of the Environment - ICIME 2014*. *Environmental Science Pollution Res*, 6 pp.