



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

“EFICIENCIA DE UNA MEMBRANA DE  
POLIPROPILENO MODIFICADA CON  
QUITOSANO EN LA REMOCIÓN DE  
IONES METÁLICOS  
 $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  Y  $\text{Pb}^{+2}$ ”

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

SUSTENTA:

Q.F.B. JORGE ALBERTO FLORES REYES

DIRIGIDA POR:

DRA. ROSA MARIA GOMEZ ESPINOSA



## INDICE

RESUMEN DEL TRABAJO.....	5
1 ABSTRACT.....	6
JUSTIFICACIÓN.....	7
2 MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 INTERACCIÓN METAL - LIGANTE.....	9
2.2 ÁCIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS.....	10
2.3 CATIONES EN ESTUDIO.....	11
2.3.1 COBRE.....	12
2.3.2 CADMIO.....	12
2.3.3 PLOMO.....	13
2.3.4 CALCIO.....	14
2.4 LÍMITES PERMISIBLES DE Ca <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> Y Pb <sup>+2</sup> EN AGUA.....	14
2.5 REMOCIÓN DE METALES.....	15
2.6 FILTRACIÓN.....	16
2.6.1 ULTRAFILTRACIÓN (UF).....	16
2.7 MEMBRANA DE FILTRACIÓN.....	17
2.7.1 AJUSTE DE PH.....	18
2.7.2 LAVADOS DE MEMBRANA.....	18
2.8 POLIPROPILENO.....	19
2.8.1 QUITOSANO.....	19
2.9 FUNCIÓN DE MEMBRANA MODIFICADA.....	20
2.10 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANA.....	25
2.10.1 FT-IR-ATR (Fourier-transform Infrared attenuated total-reflectance).....	25
2.10.2 MEB-EDS (Microscopia Electrónica de Barrido -Espectrometría Energía Dispersiva).....	25
2.10.3 XPS (Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X).....	26
2.10.4 DRX (Difracción de Rayos X) de polvos.....	26
3 HIPÓTESIS.....	29
4 OBJETIVO.....	29
5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
6 MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
7 CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES.....	35
8 RESULTADOS.....	36
11 CONCLUSIONES.....	54

12 REFERENCIAS..... 55

## RESUMEN DEL TRABAJO

En el presente proyecto de investigación se llevó a cabo la evaluación de la eficiencia de una membrana de polipropileno modificada con quitosano en la remoción de iones  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ , se propuso que los iones metálicos se coordinen con los grupos hidroxilo y amino injertados, favoreciendo la remoción de los iones metálicos de la solución acuosa.

Se buscaron las condiciones óptimas de modificación de la membrana de polipropileno variando los siguientes parámetros:

- El tiempo de reacción
- La longitud de onda
- La concentración de quitosano.

Las membranas modificadas fueron caracterizadas por técnicas analíticas cualitativas como espectroscopía FT-IR-ATR (Infrarrojo con Transformada de Fourier acoplado a reflectancia total atenuada), MEB-EDS (Microscopia Electrónica de Barrido-Espectroscopia de Energía Dispersiva), DRX de polvos (Difracción de Rayos X), XPS (Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X).

Finalmente, se prepararon soluciones a concentración conocida de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ , y se evaluó la capacidad de remoción de los iones metálicos, utilizando la membrana modificada como filtro, analizando el filtrado por ICP y Espectrometría de Absorción Atómica.

## 1 ABSTRACT

In the present research project the efficiency of polypropylene membrane modified with chitosan for metal ions removal using  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  and  $\text{Pb}^{+2}$  was evaluated. The metal ions could have the possibility to coordinate with hydroxyl and amino groups, grafted onto the membrane, the metal ion and charge density relations favored the removal of metal ion of the aqueous solution.

The optimal conditions for membrane modification varying the following parameters were obtained:

- Reaction time
- Wavelength
- Chitosan concentration

Modified membranes were characterized by analytical techniques such as; FT-IR-ATR spectroscopy (Fourier Transform Infrared coupled to attenuated total reflectance), MEB-EDS (Scanning Electron Microscopy-Dispersive Energy Spectroscopy), Powder XRD X-rays), XPS (X-ray photoelectronic spectroscopy).

Finally, metal ion solutions of  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  and  $\text{Pb}^{+2}$  were filter using modified membrane. ICP and Atomic Absorption Spectrometry evaluated the efficiency of the removal using modified membrane. The results showed that the polypropylene/chitosan membrane is a very good option to removal metal ions from water solutions.

## JUSTIFICACIÓN

El agua constituye un compuesto químico trascendental para todo ser vivo, siendo además uno de los más importantes motores que impulsan el desarrollo industrial de las sociedades modernas. Sin embargo, la investigación, desarrollo y aplicación de nuevas tecnologías, productos o servicios, así como las actividades antropogénicas cotidianas, han ocasionado una gran demanda del recurso hídrico que hoy en día, es difícil de satisfacer por la sobreexplotación que se hace del mismo. Actualmente, México como muchos otros países en vías de desarrollo, enfrenta grandes problemas derivados de la disminución acelerada del agua potable en las zonas con mayor densidad de población, lo que aunado a la creciente contaminación de los cuerpos receptores (que a su vez sirven como fuentes de abastecimiento) origina un importante desequilibrio ecológico, económico y social en el país.

La contaminación del agua debida a efluentes industriales es un problema mundial. El agua residual industrial muchas veces contiene una cantidad considerable de metales pesados y compuestos orgánicos que pueden perjudicar la salud del hombre y del medio ambiente. Los metales pesados se introducen en el medio ambiente generalmente a través de fenómenos naturales y actividades humanas. Para los investigadores es siempre un reto eliminar metales pesados del agua. La remoción efectiva es importante para la protección del ambiente y la salud del hombre.

Entre las diferentes técnicas que existen para la eliminación de metales pesados del agua están: la precipitación, reducción electroquímica, intercambio de iones, ósmosis inversa, adsorción o extracción con solventes y filtración con membrana. Algunas de éstas técnicas antes mencionadas han resultado ser no viables económicamente o de periodos largos de realización. Uno de los métodos de mayor relevancia y bajo costo es la filtración con membranas. Ya sea ultrafiltración, microfiltración y nanofiltración.

En este trabajo se plantea el uso de una membrana de polipropileno modificada con quitosano (un material barato), con el cual se eliminarán metales, los cuales son encontrados en aguas residuales. Se considera que esta membrana es potencialmente biodegradable y que económicamente es viable debido a los reactivos utilizados. El quitosano utilizado en la modificación de la membrana de

polipropileno mejora las propiedades de selectividad, haciendo más eficiente la eliminación de los contaminantes debido a la presencia de grupos polares tales como hidroxilo y amino.

# CAPITULO 1

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 INTERACCIÓN METAL - LIGANTE

Un complejo es una asociación entre un átomo metálico o ión y un ligando, que es un anión o una molécula polar (Bell 1978). Todos los metales son capaces de formar complejos. En un complejo, el metal se comporta como un ácido de Lewis (aceptor de electrones) y en el ligando como una base de Lewis (donante de electrones). La donación de un par de electrones de un ligando a un metal establece un enlace coordinado.

Los ligandos pueden agruparse en monodentados, los cuales contienen un solo átomo donante y se unen al metal en una sola posición, y polidentados que tienen dos o más átomos donantes que pueden simultáneamente unirse al metal en dos o más posiciones. Los complejos de ligandos polidentados se llaman complejos quelatados o simplemente quelatos. En general, los quelatos son más estables que los complejos monodentados debido a su mayor número de enlaces entre el metal y los ligandos. Los agentes quelatantes mejor conocidos y más comunes son bidentados, formando dos enlaces con el metal. (Wozniak & Martineau 2007)

Aunque los metales de transición sobresalen en la formación de compuestos de coordinación, otros metales también los pueden formar. Los ligandos son normalmente aniones o moléculas polares; además, tienen al menos un par no compartido de electrones de valencia. (Crabtree, P., Ellis 1997)

El proceso de coordinación se puede considerar como una reacción ácido-base. En general, un aumento en la basicidad del ligando y/o aumento en la acidez del metal exalta la estabilidad de los complejos formados.

La interpretación electrostática de la interacción de los iones metálicos y los ligandos se desarrolló simultáneamente con la del enlace covalente. Este método conduce a la correcta predicción de que los cationes voluminosos y de carga pequeña forman pocos complejos. Es de esperar que iones con potenciales iónicos altos y muchos de los metales de transición formen complejos estables.



El tratamiento electrostático simple considera a los iones metálicos y a los ligandos como rígidos y sin distorsionar. El modelo se puede mejorar si se tiene en cuenta la polarización del catión y del ligando, las estabilidades observadas en muchos complejos concuerdan razonablemente bien con las energías de enlace obtenidas teniendo en cuenta los efectos de polarización. (Douglas & Alexander 1994)

## **2.2 ÁCIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS**

Pearson propuso que en una reacción de intercambio un ácido duro prefiere combinarse con una base dura y un ácido blando prefiere combinarse con una base blanda.

El Principio de Ácidos y Bases duros y Blandos indica interacciones entre especies duras como resultantes de enlaces electrostáticos y las blandas como fundamentalmente covalentes. Se ha sugerido igualmente que las fuerzas de London y Van der Waals son importantes. (Moeller 1981)

<i>Ácidos duros</i>										
H <sup>+</sup> y HX en moléculas con enlace de hidrógeno										
Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	BF <sub>3</sub>						CO <sub>2</sub>		
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub>							SO <sub>3</sub>	
K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	VO <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr(VI)				
	Sr <sup>2+</sup>		Zr <sup>4+</sup>		MoO <sup>3+</sup>					
		La <sup>3+</sup>	Hf <sup>4+</sup>		WO <sup>4+</sup>					
		Lu <sup>3+</sup>								
		Ce <sup>3+</sup>	Th <sup>4+</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Pu <sup>4+</sup>					
<i>Ácidos fronterizos</i>										
B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				
	Ru <sup>2+</sup>	Rh <sup>2+</sup>							Sn <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>
		Ir <sup>3+</sup>							Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>
<i>Ácidos blandos</i>										
(BH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Co(CN) <sub>5</sub> <sup>3-</sup>							Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , GaX <sub>3</sub>	
					Cu <sup>+</sup>					
					Pd <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>			X = Cl, Br, I
					Pr <sup>2+,4+</sup>	Au <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup>		
<i>Bases duras</i>										
NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>				F <sup>-</sup>	
RNH <sub>2</sub>	ROH	RO			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			Cl <sup>-</sup>	
	R <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>								
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>								
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>								
<i>Bases fronterizas</i>										
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	N <sub>2</sub>	:NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>								
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>						:SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Br		
<i>Bases blandas</i>										
H <sup>-</sup>										
R <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	RNC	CO						
						R <sub>3</sub> P, (RO) <sub>3</sub> P			SCN <sup>-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
						R <sub>3</sub> As			RS <sup>-</sup> , RSH, R <sub>2</sub> S	
										I

Figura 1. Especies Ácidos y Bases Duras, Blandas y Fronterizas (Douglas & Alexander 1994)

### 2.3 CATIONES EN ESTUDIO

En la NOM-001-ECOL-1996 se define como metales pesados a aquellos que, en concentraciones por encima de ciertos límites, pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna. Se consideran: Arsénico, Cadmio, Cobre, Cromo, Mercurio, Níquel, Plomo, Zinc como metales pesados.

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre. Estos se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas. En general esto puede ocurrir durante la extracción minera, el refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de efluentes industriales y emisiones vehiculares. Además, la inadecuada disposición de residuos metálicos también ha ocasionado la contaminación del suelo,

agua superficial, subterránea y de ambientes acuáticos. Los metales pesados son contaminantes tóxicos que causan graves problemas a la salud pública y el medio ambiente. No son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos. Muchos iones de metales pesados son conocidos por ser tóxicos o cancerígenos. (INECC 2009)

### **2.3.1 COBRE**

El cobre es el tercer metal de transición más abundante en el cuerpo humano, después del hierro y el zinc. Las necesidades de cobre son suministradas mediante la ingestión de una dieta equilibrada, siendo la deficiencia en el elemento poco frecuente. (Balboa-Benavente 2007) En grandes cantidades (más de 1.3 mg/L), los seres humanos podrían presentar trastornos estomacales e intestinales, daño renal o hepático, dependiendo del tiempo de exposición. Por lo tanto, la remoción de este metal es un asunto que debe ser tomado en cuenta. (Liu et al. 2009).

### **2.3.2 CADMIO**

La comida y los cigarrillos son las principales fuentes de exposición al cadmio en la población general. Esta exposición también puede darse a través de líquidos, ya sea por las cañerías que contienen cadmio en sus soldaduras o por el agua que ha sido contaminada por las fábricas que tiran sus desechos al río, como las que hacen acabado de metales, electrónica, manufactura de pigmentos (pinturas y agentes colorantes), baterías, estabilizadores plásticos, plaguicidas (fungicidas), electrodeposición, entre otras. (Perez & Azcona 2012)

Las aguas residuales con cadmio procedentes de las industrias, mayoritariamente terminan en los suelos. Las causas son la producción de zinc, minerales de fosfato y las bioindustrias del estiércol. El cadmio de las corrientes residuales puede también entrar en el aire a través de la quema de residuos urbanos y de la quema de combustibles fósiles. Debido a las regulaciones, sólo una pequeña cantidad de cadmio entra ahora en el agua a través del vertido de aguas residuales de casas o industrias. (WHO 2011)

El cadmio (Cd (II)) es un metal pesado tóxico, normalmente encontrado en aguas residuales de industrias de recubrimientos, baterías de Cd-Ni, fertilizantes, pigmentos, estabilizantes y aleaciones. El cadmio daña severamente los riñones y lesiona los huesos. Además causa presión alta y deformidad del esqueleto. (Amor et al. 2001)

La concentración crítica de cadmio en la corteza renal, que da lugar a una prevalencia de 10% de proteinuria de bajo peso molecular en la población en general, es aproximadamente de 200 mg/kg y se alcanza con una ingestión alimentaria diaria de unos 175  $\mu\text{g}$  por persona durante 50 años. Partiendo de una tasa de absorción de cadmio vía los alimentos de 5% y de una tasa diaria de excreción de 0.005% de la carga corporal se estableció un nivel de ingestión semanal tolerable provisional de 7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . (INECC 2009)

### **2.3.3 PLOMO**

El plomo es anfótero, ya que forma sales de plomo de los ácidos, así como sales metálicas del ácido plúmbico. El plomo forma muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos. El plomo es uno de los cuatro metales que tienen un mayor efecto dañino sobre la salud humana. Este puede entrar en el cuerpo humano a través de la comida (65%), agua (20%) y aire (15%).

El plomo puede entrar en el agua potable a través de la corrosión de las tuberías. Esto es más común que ocurra cuando el agua es ligeramente ácida. De ahí que los sistemas de tratamiento de aguas públicas son ahora requeridos llevar a cabo un ajuste del pH en el agua potable. (WHO 2011)

Las sales de plomo entran en el ambiente a través de los tubos de escape de los coches. Las partículas grandes precipitan en el suelo o la superficie de las aguas, las pequeñas partículas viajarán largas distancias a través del aire y permanecerán en la atmósfera. Parte de este plomo caerá de nuevo sobre la tierra cuando llueva. Este ciclo del plomo causado por la producción humana está mucho más extendido que el ciclo natural del plomo. (Moreno-Bonett et al. 2012)

La evidencia epidemiológica muestra que puede ocurrir la inhibición de enzimas involucradas en la síntesis del grupo hemo de la hemoglobina, como la delta aminolevulínico deshidratasa a concentraciones entre 30 y 40  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  de sangre, aun cuando no se produzcan manifestaciones

clínicas. En tanto que la intoxicación en adultos ocurre a concentraciones superiores a los 80  $\mu\text{g}/100$  ml de sangre. (INECC 2009)

### **2.3.4 CALCIO**

Por otro lado, los detergentes sintéticos (a diferencia de los jabones) lavan peor con aguas duras ya que acomplejan al  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  disminuyendo la capacidad de limpieza de los tejidos, ocasionando un problema económico a nivel industrial, sobre todo porque la dureza genera taponamiento de las tuberías, sin soslayar el consumo de agua adicional debido a su poca eficiencia con el jabón.

El término dureza se aplicó en principio por representar al agua en la que era difícil (duro) de lavar y se refiere al consumo de jabón para lavado, en la mayoría de las aguas alcalinas esta necesidad de consumo de jabón está directamente relacionada con el contenido de calcio y magnesio.

En la NMX-AA-072-SCFI-2001, la dureza se entiende como la capacidad de un agua para precipitar al jabón y esto está basado en la presencia de sales de los iones calcio y magnesio. La dureza es la responsable de la formación de incrustaciones en recipientes y tuberías lo que genera fallas y pérdidas de eficiencia en diferentes procesos industriales como las unidades de transferencia de calor.

Los iones calcio disueltos en el agua forman depósitos en tuberías y calderas cuando el agua es dura, es decir, cuando contiene demasiado calcio o magnesio. Esto se puede evitar con los ablandadores de agua. El fosfato de calcio es muy tóxico para los organismos acuáticos. (Chang & Goldsby 2015)

## **2.4 LÍMITES PERMISIBLES DE $\text{Ca}^{+2}$ , $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Cd}^{+2}$ Y $\text{Pb}^{+2}$ EN AGUA**

De acuerdo a la Norma Oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización” y a la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, se determina que las concentraciones de estudio serán las siguientes establecidas en la tabla 1.

**Tabla 1: Límites máximos permisibles de los metales en estudio\*.**

Metal en estudio	Límite Superior (mg/L)	Límite inferior (mg/L)
Ca <sup>+2</sup>	750	500
Cu <sup>+2</sup>	4.0	2.0
Cd <sup>+2</sup>	0.1	0.001
Pb <sup>+2</sup>	0.2	0.02

NOM-127-SSA1-1994 “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización”

\*Estos valores serán utilizados como referencia para realizar la curva de calibración para cada metal en estudio.

## 2.5 REMOCIÓN DE METALES

La precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración de membrana y tratamiento electroquímico son los métodos más eficientes para la eliminación de iones de metales pesados.

La filtración con membranas de polipropileno combinada con compuestos orgánicos mostró una gran promesa para la remoción de metales pesados debido a su alta eficiencia, facilidad de instalación, productos químicos de baja consumo, costos operacionales reducidos y ahorro de espacio. Los procesos de membrana utilizados para eliminar metales del agua residual son de ultrafiltración (UF), ósmosis inversa (RO), nanofiltración (NF) y electrodiálisis. UF es una técnica de membrana que consiste en trabajar con presiones transmembrana bajas para la eliminación de material disuelto y coloidal. (Kumar et al. 2014)

La eliminación de iones metálicos se basa en la formación de complejos metal-polímero. Iones de metal enlazados al polímero son retenidos por las membranas, mientras que los iones metálicos no unidos pasan a través de las membranas. Enlaces de iones de metal-polímero se generan por atracciones electrostáticas o coordinación entre los donadores y aceptores de electrones. Polímeros solubles de alto peso molecular pueden acomplejar un gran número de iones metálicos, que se

forman por lo general por grupos ionizados, tales como grupos carboxílicos o aminos. (Llorens et al. 2004)

Biopolímeros como el quitosano, tiene la propiedad de intercambio iónico de quelación y eliminan los iones de un tamaño específico en presencia de grandes cantidades de otros iones. Los grupos amino son capaces de sorber metales a través de varios mecanismos, incluyendo interacciones químicas, tales como la quelación, interacciones electrostáticas, de intercambio iónico o la formación de pares de iones. Los procesos de membrana a base de quitosano se utilizan comúnmente para la adsorción de iones metálicos a partir de medio acuoso. (Muzzarelli & Tanfani 1982)

## **2.6 FILTRACIÓN**

La filtración es un procedimiento en el que se pasa una mezcla o suspensión sólido – líquido a través de un medio poroso que retiene los sólidos y deja pasar los líquidos. La filtración se identifica por la velocidad de paso del agua a través del manto filtrante o del manto poroso. (Trejo 2008)

### **2.6.1 ULTRAFILTRACIÓN (UF)**

El creciente interés en la modificación de la superficie de membranas poliméricas existentes, especialmente para la ultrafiltración (UF) es real. Técnicas de modificación superficial se han estado desarrollando como la irradiación de plasma o injerto inducido por luz UV. Con la última técnica, enlaces químicos en el polímero de membrana pueden ser rotos para formar sitios de radicales. Cuando monómeros de vinilo están presentes, la polimerización de radicales libres de se produce en estos sitios, formando cadenas injertadas unido covalentemente a la superficie.

Es un proceso de membranas que se utiliza para eliminar partículas (clarificar) y desinfectar el agua. Al contrario que las membranas que cambian la naturaleza química del agua como la Osmosis Inversa o la nanofiltración, la ultrafiltración respeta la composición química del agua. La UF elimina contaminantes hasta 0,01  $\mu\text{m}$ . Estas membranas son porosas y eliminan quistes, bacterias, virus, sólidos en suspensión y partículas de hierro y manganeso. (Maedani 1999)

Las membranas de UF se fabrican en acetato de celulosa (AC) o de plásticos no celulósicos (polímeros sintéticos), tales como acrilatos polisulfona (PSf). Los tipos de membranas de retención salina se fabrican de materiales más hidrofílicos, mientras que los materiales hidrofóbicos son más adecuados cuando el requerimiento principal es la estabilidad a las tensiones mecánicas y térmicas, ya que las moléculas de agua actúan como un plastificante de materiales hidrofílicos. (Chantal & Saavedra 2014)

Además, las membranas fabricadas con materiales hidrofóbicos tienden a tener mayor estabilidad química, mecánica y térmica. Los polímeros de los cuales se hacen las membranas de filtración son generalmente cristalinos, mientras que los usados en UF son amorfos (vidriados). Los polímeros cristalinos muestran una alta resistencia química y estabilidad térmica. (Kroll 1987)

## **2.7 MEMBRANA DE FILTRACIÓN**

La filtración por membrana ha recibido considerable atención para el tratamiento de efluentes inorgánicos, ya que es capaz de eliminar no sólo el material sólido suspendido y compuestos orgánicos, sino también contaminantes inorgánicos como los metales pesados. (Barakat & Schmidt 2010)

La función de una membrana puede definirse como un film delgado (fino) que separa dos fases y actúa como una barrera selectiva al transporte de materia.

Las ventajas de la operación de membranas son: la separación se puede realizar a temperatura ambiente sin cambio de fase, se da sin acumulación de productos dentro de la membrana, no requiere la adición de productos químicos, con lo cual se disminuyen los residuos contaminantes. (American Water Works Association 1998)

Prácticamente todos los polímeros pueden ser utilizados en la fabricación de membranas orgánicas, pero por necesidades del proceso y vida de la membrana, sólo se utiliza en la práctica un número limitado. Los usados más ampliamente son la celulosa y sus derivados. Estos polímeros hidrófilos tienen bajo costo, poca tendencia a la absorción y se utilizan no sólo en todos los procesos de presión, sino también en hemodiálisis y permeado gaseoso. (Sánchez et al. 2010)



En el tratamiento del agua, las membranas de ésteres de la celulosa (principalmente el di y triacetato) tienen la ventaja de ser relativamente resistentes al cloro y a pesar de su sensibilidad a los ácidos, a hidrólisis alcalina, a la temperatura y a la degradación biológica, se utilizan ampliamente para desalación, desendurecimiento, desinfección y clarificación. (Gotor et al. 2001)

### **2.7.1 AJUSTE DE PH**

El ajuste de pH del agua de alimentación por dosificación química puede requerirse antes de la filtración de membranas para mantener el pH en el rango operativo recomendado para el material de la membrana que esté siendo empleada. Este ajuste es especialmente importante para las membranas de polímeros de derivados celulósicos que usualmente tienen un pH operativo de 5 a 8. (Cowan F. et al. 1992)

### **2.7.2 LAVADOS DE MEMBRANA**

A medida que la concentración de materiales se acumula sobre la superficie de la membrana, continúa incrementándose la pérdida de caudal a través de la misma. El retrolavado de la membrana es un método rutinario para eliminar estos materiales. Sin embargo, cuando los materiales no pueden ser eliminados de la superficie de la membrana por retrolavado, se requiere la limpieza química. Después de la limpieza química se alcanza una parcial o plena restauración del caudal (o presión) a través de la membrana. (Chen et al. 2003)

Con el fin de recuperar los iones metálicos para un posible re-uso de la membrana, procesos para la regeneración de la membrana fueron investigados. Tales procesos implican la desorción de los iones del metal por la membrana. Puesto que los complejos metálicos son disociados en medio ácido, en el que los protones compiten con los iones del metal por los átomos de nitrógeno donadores, la desorción clásicamente realizada en ácido nítrico concentrado. (Bessbousse et al. 2008)

## 2.8 POLIPROPILENO

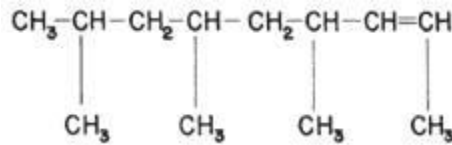


Figura 2: Tetrámero del propileno. (Mark, 1972)

El polipropileno (PP) (figura 1), cuya unidad repetitiva es  $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_n$  se obtiene a partir de la polimerización del propileno, formando cadenas hidrocarbonadas con un sustituyente metílico por cada dos carbonos del esqueleto.

Una de las principales ventajas del PP es su baja densidad y alta rigidez, lo que permite reducir el peso de las piezas manteniendo el rendimiento mecánico. Además, presenta una gran durabilidad, alta resistencia química y buen aislamiento eléctrico. (Gámez Pérez 2006)

La fabricación de membranas porosas para filtración es otra de las aplicaciones del PP, destacándose su comercialización en microfiltración y ultrafiltración por su alta porosidad, amplia compatibilidad química y alta resistencia térmica.

### 2.8.1 QUITOSANO

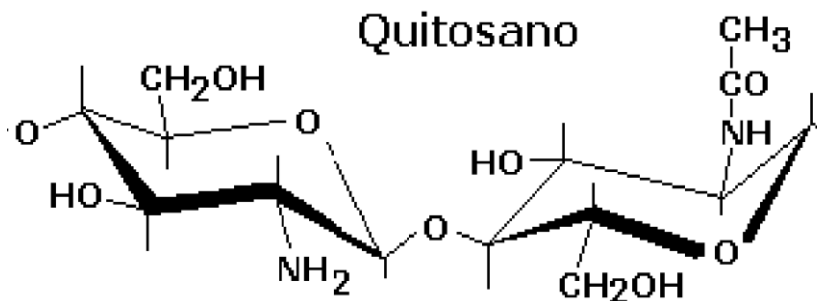


Figura 3. Unidad repetitiva de Quitosano (Cárdenas 2010)

La quitina y el quitosano polímeros (respectivamente poli (D-acetilglucosamina) y poli ( $\beta$ -glucosamina) son bien conocidos por su absorción de iones metálicos, debido a su alto contenido de grupos amino. (Molina et al. 2012)

La quitina es un polímero natural ampliamente distribuido que se encuentra en cutículas de artrópodos y en las paredes celulares de los hongos. Éste polímero, también llamado poli ((1-4)-2-acetamido-2-desoxi-glucopiranososa), está parcialmente desacetilado y mediante un tratamiento de reflujo cáustica a temperatura de ebullición se obtiene el quitosano o poli ((1 -4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa). (Guibal 2004)

El quitosano (1,4) - [2-amino-2-desoxi-D-glucosa] (figura 2) es un biopolímero natural derivado obtenido de la desacetilación parcial de la quitina. Por lo tanto, el quitosano tiene grupos funcionales amino laterales que son responsables de la formación de complejos intermoleculares con cationes metálicos.

La mayor eficiencia de quitosano en comparación con quitina es explicada por la accesibilidad de las funciones amino en este polímero; la presencia de grupos acetilo en la quitina polímero reduce la capacidad de que los iones metálicos entren en contacto con los sitios libres de nitrógeno. (Wang et al. 2004)

De acuerdo con (Barakat & Schmidt 2010), En los últimos años, la técnica de ultrafiltración de polímero mejorado ha demostrado ser una técnica prometedora para la eliminación de metales pesados tóxicos tales como Cu (II), Ni (II), y Cr (III) a partir de soluciones de aguas residuales sintética.

## **2.9 FUNCIÓN DE MEMBRANA MODIFICADA**

De acuerdo con (Maximous et al. 2010) las técnicas utilizadas en la actualidad para la purificación del agua son principalmente la precipitación por agentes químicos, adsorción sobre carbón activado, y de intercambio iónico en resinas. El uso de tecnología sobre membrana para reemplazar una separación o paso de purificación en un proceso industrial existente puede reducir el costo y el general el consumo de energía. Los procesos existentes incluyen ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), y ósmosis inversa (RO).

Una mejora notable de la membrana UF fue traído por la adición de un polímero soluble en agua que se une con los cationes, formando complejos de gran tamaño. Estos complejos son posteriormente retenidos por una membrana de UF. Este método se denomina ultrafiltración

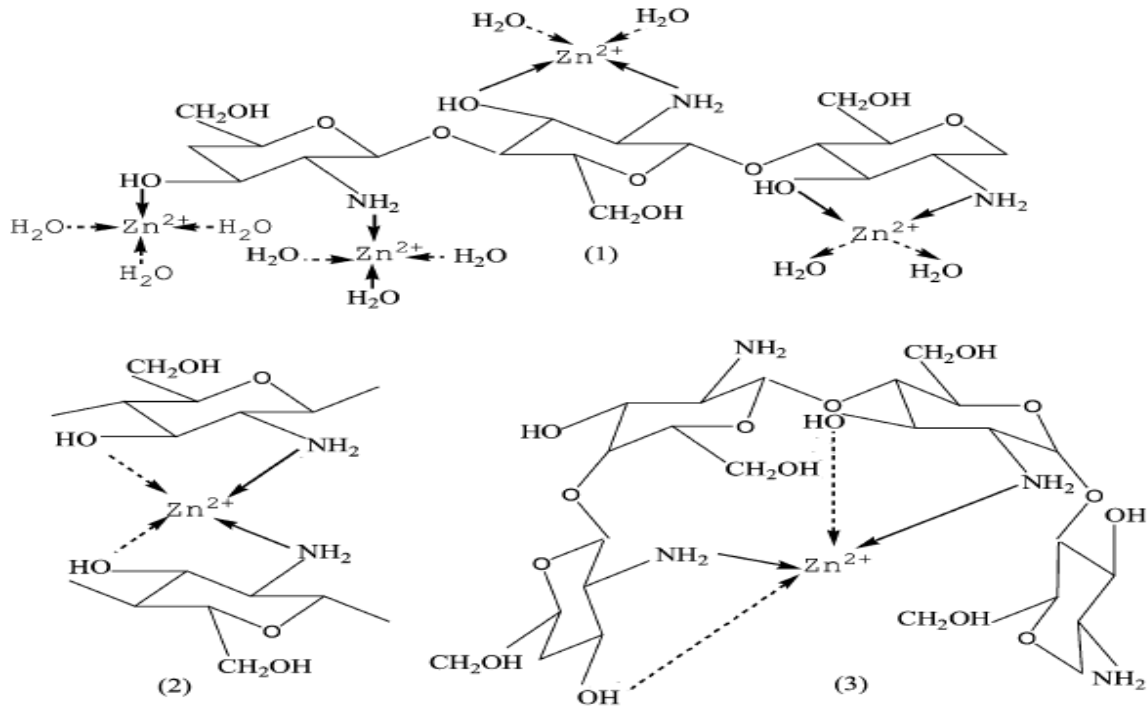
polímero asistida (PAUF por sus siglas en inglés) o polímero mejorado de ultrafiltración (PEUF por sus siglas en inglés). Polímeros ampliamente utilizados para PAUF pueden ser de origen natural, por ejemplo: quitosano y alginato o de origen sintético como poli ácido acrílico (PAA) o poli etilenimina (PEI). (Fatin-Rouge et al. 2006)

Como menciona (Bessbousse et al. 2008) después de que se lleva a cabo la PAUF, se obtiene un filtrado que es agua purificada y un retenido que contiene los iones metálicos unidos al polímero. Este material retenido se puede tratar a pH bajo con el fin de recuperar los metales separados y posiblemente, para reciclar el polímero. Si no se hace ningún tratamiento, grandes cantidades de polímero se pierden en el proceso.

Por lo tanto, la membrana podría retener los iones de metal durante la filtración. Si la membrana puede ser posteriormente regenerada mediante la eliminación del metal a pH bajo, puede volver a utilizarse en ciclos de filtración posteriores. La primera ventaja de la absorción de tales membranas es que la cantidad de polímero usado es mucho menor que en PAUF. Una segunda ventaja es que el método puede retener la selectividad de PAUF, con el suministro de la elección apropiada del polímero acomplejante. (Bessbousse et al. 2008)

Para generar la relación complejo–membrana, varias técnicas se pueden emplear. La primera de ellas, injerto de grupos quelante sobre la membrana, permite el uso de membranas de acción inorgánica. Otra técnica es la red de polímero semi-interpenetrantes (s-IPN por sus siglas en inglés) en esta técnica, las cadenas del polímero complejante se atrapan en una matriz polimérica reticulada. (Molina et al. 2012)

(Wang et al. 2004) proponen una interacción entre quitosano y zinc detallada de la siguiente manera.



**Figura 4. Interacción de Zn<sup>2+</sup> con quitosano** (Wang et al. 2004)

Injerto inducido por radiación UV crea en la superficie de la fibra una nueva capa de polímero que es responsable de las nuevas propiedades de la membrana. En particular, la capa de polímero hace que sea posible reducir el tamaño de los poros y agregar cargas eléctricas en la superficie de la membrana. Esta técnica es fácil de implementar, de bajo costo y también ofrece la flexibilidad de la producción de membranas adaptadas específicamente.

Después de la polimerización por injerto, aumenta la humectabilidad de superficies de la membrana, promete reducir su capacidad de interactuar con especies presente en la solución y por lo tanto reducir su potencial de ensuciar durante la filtración.

Una ventaja potencial de la irradiación UV es la capacidad de controlar en el polímero la ruptura del enlace y disminuir el posible daño a la membrana o estructura de poro, a través de la selección acertada de la intensidad de emisión y la longitud de onda.

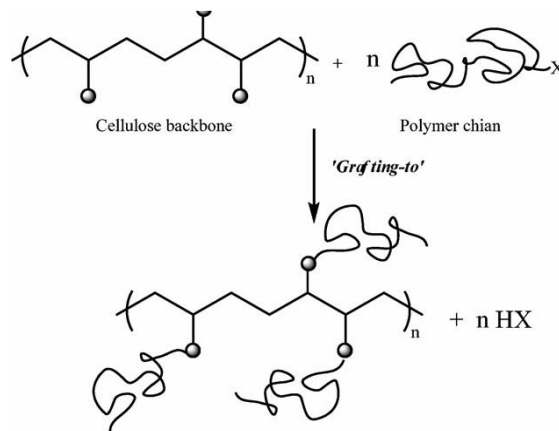
## Copolimerización

Copolimerización por injerto es una técnica bien establecida y usada comúnmente para la modificación de la superficie del polímero, se llevan a cabo la formación de enlaces covalentes en el injerto con las cadenas al esqueleto del polímero.

Un copolímero de injerto generalmente consiste de una larga secuencia de un monómero, referido como el polímero de cadena principal (cadena principal) con uno o más ramas (injertos) de largas secuencias de un diferente monómero. (Roy et al. 2009)

### *Grafting-to*

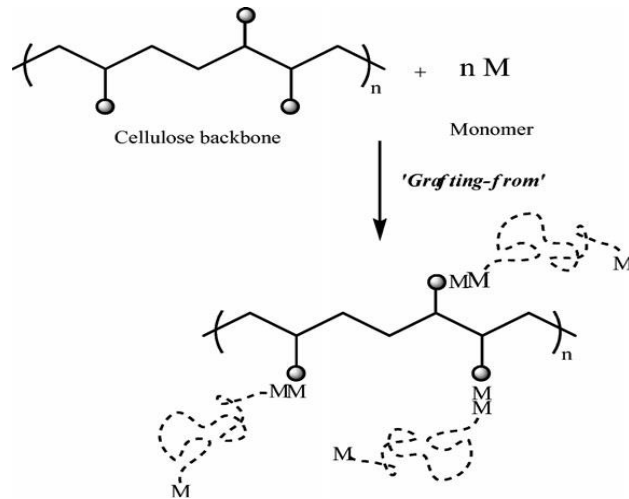
Un polímero pre-formado funcional con su grupo terminal reactivo está acoplado con los grupos funcionales que son ubicados en el esqueleto de celulosa.



**Figura 5: Representación esquemática de "Grafting-to"** (Roy et al. 2009)

### *Grafting-from*

En este tipo de injerto el crecimiento de la cadena polimérica ocurre de los sitios iniciadores del esqueleto de la celulosa.

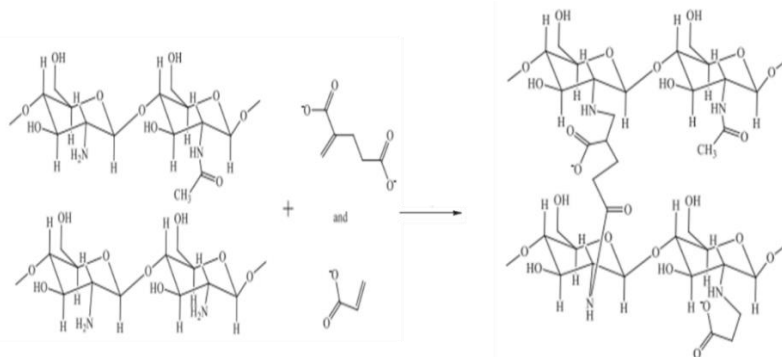


**Figura 6: Representación esquemática de Grafting-from (Roy et al. 2009)**

### Ventajas

1. Amplia gama de monómeros para polimerización.
2. Provee ilimitado número de copolímeros.
3. Amplio rango de grupos funcionales y condiciones de reacción.
4. Tolerancia a agua o a otras impurezas en contraste con polimerización iónica o de coordinación.
5. Gran rango de temperatura para reacción.
6. Sencillo de implementar y barato comparado con otro tipo de tecnologías.

El método de modificación será fotoquímico utilizando un fotoreactor Luzchem, iniciando con la generación del radical en el carbono terciario del polipropileno, el que reaccionara con el ácido acrílico (inicialmente), para posteriormente hacerlos reaccionar con quitosano en solución de ácido acético como lo menciona (Ge & Wang 2014).



**Figura 7: Mecanismo de Injerto de ácido acrílico – quitosano (Ge & Wang 2014)**

## **2.10 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANA**

### **2.10.1 FT-IR-ATR (Fourier-transform Infrared attenuated total-reflectance)**

Para obtener el espectro de infrarrojo (IR) de las membranas de polipropileno modificadas, se emplea la técnica de espectrometría IR por transformada de Fourier utilizando además el fenómeno de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Con esta técnica, FTIR en lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IR policromática (con todas las longitudes de onda correspondientes al IR medio:  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) a través de un interferómetro.

La espectroscopía FT-IR con reflectancia total atenuada (ATR) opera por mediciones de los cambios que ocurren en totalidad de las reflexiones internas del rayo cuando entra en contacto con la muestra. Esta técnica se emplea para el análisis superficial de las muestras. Su funcionamiento se basa en un haz de luz infrarrojo que es direccionado dentro de un cristal óptico denso con un alto índice de refracción a un determinado ángulo, permitiendo así que la radiación se refleje mediante el fenómeno ATR varias veces. (Vanegas 2009)

Se realizará la caracterización de la membrana de polipropileno antes y después de la modificación mediante un equipo de Infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR, se mide desde  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$  ocupándose 5 barridos y una muestra de  $1\text{ x }1\text{ cm}^2$  de muestra.

### **2.10.2 MEB-EDS (Microscopia Electrónica de Barrido -Espectrometría Energía Dispersiva)**

Existe una gran cantidad de técnicas que habitualmente se utilizan en la caracterización de la estructura porosa de los materiales poliméricos. Uno de los métodos más habituales en este tipo de estudios, sobre todo con el fin de obtener la distribución superficial de tamaños de poro de membranas, es la Microscopia Electrónica de Barrido.

En la caracterización superficial de membranas poliméricas normalmente se estudian aspectos como la distribución de tamaños de poro, relacionado con la retención de la membrana; y la rugosidad de la superficie, relacionada con la intensidad y rapidez de ensuciamiento superficial en los procesos de separación. (Arranz et al. 2004)



Se caracterizará la membrana por Microscopia electrónica de barrido utilizando el equipo JEOL JSM-6510LV; filamento de tungsteno, voltaje de aceleración de 20 kV, se ocupa el detector de electrones secundarios y retrodispersos, en modalidad de alto vacío, Acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico semi-cuantitativo por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV, para la preparación de muestras se ocupa una cámara de sputtering marca DENTON Desk IV para recubrir la superficie de la muestra con grafito.

### **2.10.3 XPS (Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X)**

Es una técnica de análisis utilizado para obtener información química sobre las superficies de materiales sólidos. Tanto la composición y el estado químico de los componentes de superficie pueden ser determinadas por XPS. Aislantes y conductores pueden ser fácilmente analizados en áreas de superficie de unas pocas micras a unos pocos milímetros de diámetro. (Webb 2003)

Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, JEOL JPS-9200, fuente estándar de Aluminio y Magnesio, área de análisis de 1 mm<sup>2</sup>, se ocupa con cañón de electrones para neutralizar carga superficial del material aislante polimérico, se recolectarán los datos para realizar mapeo de superficie antes y después de la modificación de la membrana. Utilizar energía de paso máxima de 10 eV.

### **2.10.4 DRX (Difracción de Rayos X) de polvos**

La Difracción de Rayos-X de muestras en polvo se trata de una técnica de caracterización básica de todo tipo de material sólido: metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas, semiconductores. Esta técnica es no destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro y nos indica la estructura del material que estudiamos. En el equipo se pueden determinar estructuras cristalinas tanto de compuestos orgánicos como organometálicos e inorgánicos. (Puga & Parra 2010)

### 3 ESTADO DEL ARTE

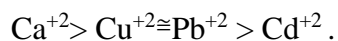
**Tabla 2: Estado del arte**

AUTORES	TRABAJO	AÑO	APORTE
Freger V., <i>et al.</i>	TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study	2002	Se modifica una membrana polimérica utilizando ácido acrílico y se caracteriza mediante técnicas espectroscópicas.
Wang X., <i>et al.</i>	Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan–Zn complex	2003	Se utiliza quitosano para formar un complejo con Zn (II) para mejorar su actividad biológica e indican un mecanismo de interacción metal – ligante.
Llorens J., <i>et al.</i>	Separation of cadmium from aqueous streams by polymer enhanced ultrafiltration: a two-phase model for complexation binding	2004	La membrana de quitosano remueve Cd (II) a pH neutro y demuestra que mientras el pH se vuelve ácido Cd (II) se separa de la membrana permitiendo que la membrana se regenere en pH básico en un paso subsecuente.
Bessbousse H., <i>et al.</i>	Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix	2007	Se modifica una membrana de polietilenimina con polivinil alcohol para mejorar la remoción de Pb (II), Cd (II) y Cu (II).
Xiaoshuai L., <i>et al.</i>	Removal of copper by modified chitosan adsorptive membrane	2009	Modificación de membrana de quitosano para remoción de Cu (II) con pH óptimo en rango 5 – 6.
Grande C., <i>et al.</i>	Síntesis De Quitosano Modificado Con Poli (Ácido Acrílico) Vía Polimerización Por Transferencia Atómica Iniciada Desde La Superficie (Sip-Atrp)	2010	Por medio de la polimerización ATRP, es posible inmovilizar y anclar sobre la superficie del quitosano, poli(ácido acrílico) a temperatura ambiente.
Mora J., <i>et al.</i>	Desarrollo de membranas de quitosano y diseño de un equipo para la eliminación de metales pesados del agua	2012	Se comparó la eficiencia de la filtración con membranas de quitosano 1,75% m/v, entrecruzadas con glutaraldehído (0,08% m/v) y sin entrecruzar, para estimar la capacidad

			de remoción de iones de cadmio, cromo y cobre de disoluciones modelo
Ge H. <i>et al.</i>	Thermal preparation of chitosan–acrylic acid superabsorbent: Optimization, characteristic and water absorbency.	2014	Se sintetizó un polímero superabsorbente éxito mediante una reacción térmica de quitosano con ácido acrílico sin utilizar un iniciador radicalario y agente de entrecruzante en el aire a presión atmosférica.

#### **4 HIPÓTESIS**

Debido a la relación de ácidos y bases duros y blandos de los iones metálicos con los grupos funcionales del quitosano, la eficiencia en la remoción de los metales tendrá la siguiente tendencia:



#### **5 OBJETIVO**

Evaluar la capacidad de remoción de la membrana polipropileno-quitosano de los iones metálicos,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ , variando la concentración de las soluciones metálicas sintéticas.

#### **6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Determinar las condiciones óptimas de modificación de las membranas de polipropileno variando la concentración del quitosano, tiempo de reacción y longitud de irradiación.

Caracterizar las membranas antes y después de ser modificadas por las técnicas de FT-IR-ATR, MEB-EDS, DRX, XPS.

Evaluar la capacidad de las membranas modificadas en la remoción de los iones metálicos filtrando agua sintética de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ , variando la concentración de estos.

Analizar los filtrados de las diferentes membranas modificadas mediante las técnicas analíticas de ICP y Absorción Atómica.

## **7 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **6.1 Materiales**

Membranas de Polipropileno isotáctico Marca 3M, Benzofenona Marca: Sigma Aldrich 99%, Ácido Acrílico Marca: Aldrich Chemistry 99%, Ácido Acético Glacial Marca Sigma Aldrich 99.85%, quitosano Medium Molecular Weight Marca: Aldrich Chemistry 75 – 85% desacetilado, agua deionizada, sulfato de calcio J.T. Baker 99.4%, sulfato de cobre J.T. Baker 99.9%, sulfato de cadmio FERMONT y nitrato de plomo FERMONT. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación previa.

Reactor fotoquímico LUZCHEM, lámparas fluorescentes: longitud de onda 350, 300, 254 nm., equipo Soxhlet, cámara de vacío.

#### **Preparación de Soluciones.**

##### **Solución de Benzofenona 5%**

0.5 g de benzofenona 99% al 5% en acetona.

##### **Solución de Ácido Acrílico 20%**

2 mL de ácido acrílico al 20% en agua destilada.

##### **Solución de Ácido acético 2%**

2 mL de ácido acético al 2% en agua destilada.

##### **Solución de Quitosano 0.15%**

0.015g de quitosano al 0.15% en solución de ácido acético 20%

##### **Solución de Quitosano 0.25%**

0.025g de quitosano al 0.25% en solución de ácido acético 20%

##### **Solución de Quitosano 0.5%**

Pesar 0.05g de quitosano al 0.5% en solución de ácido acético 20%

##### **Solución de Quitosano 1.0%**

Pesar 0.1g de quitosano al 1.0% en solución de ácido acético 20%

### **6.2 Metodología de modificación de membrana.**

1. Cortar membrana de polipropileno (5 x 5 cm) y pesar en balanza analítica.
2. Impregnar la membrana de polipropileno con la solución de benzofenona, 0.5 mL de solución de ácido acrílico y la solución de quitosano (diferentes concentraciones).

3. Colocar la membrana en el reactor fotoquímico variando el tiempo de radiación (20, 40 o 60 minutos) y la longitud de onda (350, 300 o 254 nm).
4. Remover impurezas utilizando equipo Soxhlet durante 24 h.
5. Secar a vacío durante hasta peso constante.

## 6.2 Métodos

### 6.2.1 Caracterización de las membranas modificadas utilizando las diferentes técnicas analíticas.

Microscopia Electrónica de Barrido, para identificar su morfología. FT-IR-ATR, para tener información de los grupos funcionales presentes en la membrana antes y después de haber sido modificadas. XPS para conocer el entorno químico presente en la superficie de la membrana y ángulo de contacto para conocer cambio en la hidrofília de la membrana modificada.

### 6.2.2 Cuantificación de remoción de metales en estudio

Se ocupó la espectrometría por Absorción Atómica con el Equipo Perkin Elmer AAnalyst 200 para cuantificar la remoción de cationes al filtrar a través de la membrana de polipropileno modificada con quitosano.

#### 6.2.1 Determinación de Calcio

Preparación del blanco: HNO<sub>3</sub> 1N y 1 mL de óxido de lantano al 5%.

Preparación de la Curva de calibración: Se realizó la curva de calibración de 5 puntos (mg/L) de acuerdo a la tabla 3.

**Tabla 3: Curva de Calibración de Calcio**

Punto de curva (mg/L)	Masa CaSO <sub>4</sub> (mg)	Aforo (mL)	Alícuota (mL)	Adición de HCl 1N (mL)	Adición de óxido de lantano (mL)	Aforo (mL)
750	75	50	5	1	1	10
647	64.7	50	5	1	1	10
625	62.5	50	5	1	1	10
562.5	56.25	50	5	1	1	10

500	50	50	5	1	1	10
-----	----	----	---	---	---	----

Las soluciones de  $\text{CaSO}_4$  se filtraron en las membranas modificadas y se analizaron por absorción atómica.

### Preparación del equipo:

Se colocó la lámpara de calcio y se procedió a la calibración del equipo obteniendo la máxima ganancia de la lámpara, ajustar óptimamente el quemador, colocar las presiones de salida del acetileno y optimizar la flama.

Condiciones de lectura:

Longitud de onda: 422.7 nm

Bandpass. 0.5 nm

### 6.2.2. Determinación de Cobre.

Blanco: 10 mL de agua deionizada

Curva de Calibración: Realizar Curva de Calibración de 5 puntos (mg/L) como se indica en la siguiente tabla:

**Tabla 4: Curva de Calibración de Cobre**

Punto de curva (mg/L)	Masa $\text{CuSO}_4$ (mg)	Aforo (mL)	Alicuota (mL)	Aforo (mL)
4.0	20	50	0.1	10
3.5	17.5	50	0.1	10
3.0	15	50	0.1	10
2.5	12.5	50	0.1	10
2.0	10	50	0.1	10

Las soluciones de  $\text{CuSO}_4$  se filtraron a través de la membrana de polipropileno modificada con quitosano y se analizaron por absorción atómica.

### Preparación del equipo:

Colocar la lámpara de Cobre y proceder a la calibración del equipo obteniendo la máxima ganancia de la lámpara, ajustar óptimamente el quemador, colocar las presiones de salida del acetileno y optimizar la flama.

Condiciones de lectura:

Longitud de onda: 324.8 nm

Bandpass. 0.5 nm

### 6.2.3. Determinación de Cadmio

Blanco: 10 mL de agua deionizada.

Preparación de la curva de calibración: se realizó una curva de calibración de 5 puntos como se indica en la siguiente tabla:

**Tabla 5: Curva de Calibración de Cadmio**

<b>Punto de curva (mg/L)</b>	<b>Masa CdSO<sub>4</sub> (mg)</b>	<b>Aforo (mL)</b>	<b>Alícuota (mL)</b>	<b>Aforo (mL)</b>	<b>Alícuota (mL)</b>	<b>Aforo (mL)</b>
0.1	20	50	0.25	10	0.1	10
0.05	20	50	0.25	10	0.05	10
0.01	20	50	0.025	10	0.1	10
0.005	20	50	0.025	10	0.05	10
0.001	20	50	0.025	10	0.01	10

Las soluciones de CdSO<sub>4</sub> se filtraron a través de la membrana de polipropileno modificada con quitosano y se analizaron por absorción atómica.

#### **Preparación del equipo:**

Se colocó la lámpara de cadmio y se procedió a la calibración del equipo obteniendo la máxima ganancia de la lámpara, ajustar óptimamente el quemador, colocar las presiones de salida del acetileno y optimizar la flama.

Condiciones de lectura:

Longitud de onda: 228.8 nm



Bandpass. 0.5 nm

#### 6.2.4. Determinación de Plomo

Blanco: 10 mL de agua deionizada

Preparación de curva de calibración: se realizó una curva de calibración de 5 puntos como se indica en la siguiente tabla: 0.2, 0.155, 0.11, 0.065, 0.02.

**Tabla 6: Curva de Calibración de Plomo**

Punto de curva (mg/L)	Masa PbSO <sub>4</sub> (mg)	Aforo (mL)	Alícuota (mL)	Aforo (mL)	Alícuota (mL)	Aforo (mL)
0.2	20	50	0.5	10	0.1	10
0.155	20	50	0.25	10	0.155	10
0.11	20	50	0.125	10	0.22	10
0.065	20	50	0.125	10	0.130	10
0.02	20	50	0.1	10	0.05	10

Las soluciones de PbSO<sub>4</sub> se filtraron a través de la membrana de polipropileno modificada con quitosano y se analizaron por absorción atómica.

#### **Preparación del equipo:**

Se colocó la lámpara de plomo y se procedió a la calibración del equipo obteniendo la máxima ganancia de la lámpara, ajustar óptimamente el quemador, colocar las presiones de salida del acetileno y optimizar la flama.

Condiciones de lectura:

Longitud de onda: 217.0 nm

Bandpass. 0.5 nm

## 8 CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

Actividad /Tiempo en bimestres	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Búsqueda bibliográfica	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■			
Buscar condiciones óptimas para la modificación de las membranas de polipropileno variando la concentración de quitosano, longitud de onda de radiación y tiempos de reacción.	■	■	■	■											
Caracterizar por FT-IR-ATR, MEB-EDS, DRX de polvos, XPS.			■	■	■	■	■	■	■						
Evaluar la eficiencia de la membrana modificada filtrando las soluciones de iones y analizar los filtrados por absorción atómica.								■	■	■	■				
Escritura y envío de artículo										■	■	■			
Escritura de la tesis y obtención del grado										■	■	■	■	■	■

## 9 RESULTADOS

En este apartado se encuentran los resultados que no fueron utilizados para publicación.

### 8.1. Determinación de las condiciones óptimas para la modificación de membrana.

La determinación de las condiciones óptimas de modificación respecto a las variables de tiempo de reacción (20, 40 y 60 min), longitud de onda (254, 300 y 350 nm) y concentración de quitosano (0.15, 0.25, 0.5 y 1.0%) fueron obtenidas por los análisis de porcentaje de injerto, determinadas por medio de análisis elemental por combustión e hinchamiento de membrana. Con estos análisis se eligieron las condiciones que proporcionaron el mayor porcentaje de injerto en la matriz de polipropileno, la mayor cantidad de oxígeno y nitrógeno según el análisis elemental por combustión. Estos análisis nos permiten relacionar el porcentaje de injerto de la membrana modificada con una mayor cantidad de grupos amino e hidroxilo, asumiendo que esto permitirá una mayor remoción de los iones metálicos, sugiriendo una interacción con los iones metálicos en estudio a través de ión–dipolo, o quelación.

### 8.2. Porcentaje de injerto

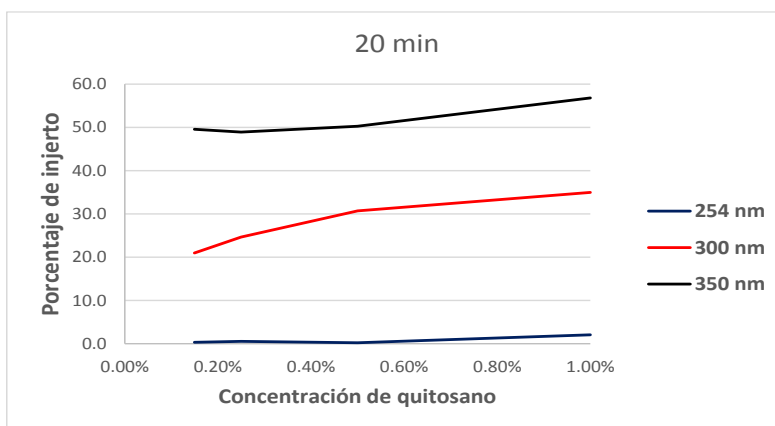
La cantidad de biopolímero injertado en la membrana fue evaluado a través del porcentaje de injerto en la membrana después de la reacción de copolimerización inducida por radiación UV, tomando en cuenta las variables de concentración de quitosano, tiempo de reacción y longitud de onda para la reacción fotoquímica, los resultados se observan en la tabla 7.

**Tabla 7: Porcentaje de injerto**

	254 nm			300 nm			350 nm		
	20 min	40 min	60 min	20 min	40 min	60 min	20 min	40 min	60 min
0.15 %	0.4	3.4	2.2	20.9	28.5	50.2	49.6	49.4	41.4
0.25 %	0.5	6.0	10.2	24.6	33.0	54.8	48.9	45.1	51.2
0.50 %	0.3	10.1	18.5	30.7	47.5	61.8	50.2	55.3	60.2
1.00 %	2.1	19.5	<b>22.6</b>	35.0	52.4	<b>63.3</b>	56.8	58.3	<b>63.8</b>

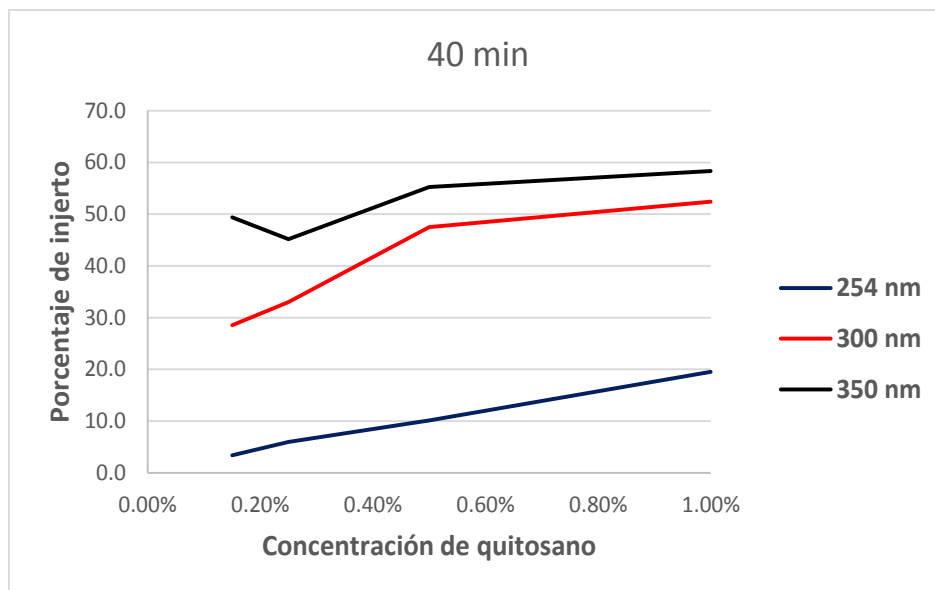
El valor máximo encontrado fue para una longitud de onda de 350 nm, tiempo de reacción de 60 minutos y una concentración de quitosano de 1.0 %.

A continuación, se presenta el comportamiento de porcentaje de injerto respecto al tiempo de reacción.



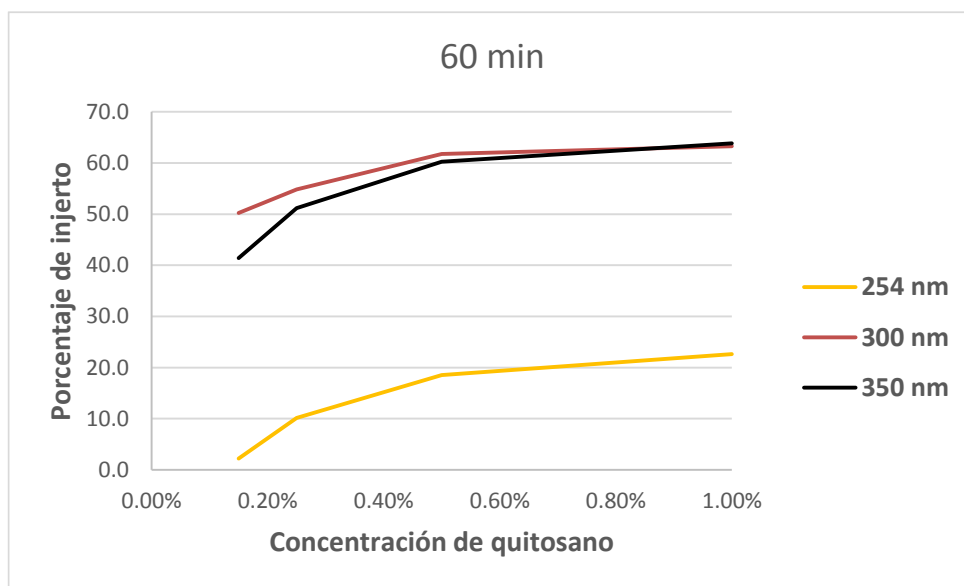
**Grafica 1.** Porcentaje de injerto del biopolímero a 20 minutos variando la longitud de onda.

A un tiempo de reacción de 20 minutos y una longitud de onda de 350 nm la membrana modificada presenta los valores mayores para las cuatro concentraciones de quitosano evaluadas, se observó que la concentración de 1.0% de quitosano es la que presenta el mayor porcentaje de injerto. Es importante mencionar que a una longitud de onda de 254 nm no se observó injerto en la matriz de polipropileno, por tanto el incremento en la longitud de onda mejora la formación del injerto a la concentración de quitosano al 1%.



**Grafica 2.** Porcentaje de injerto del biopolímero a 40 minutos variando la longitud de onda.

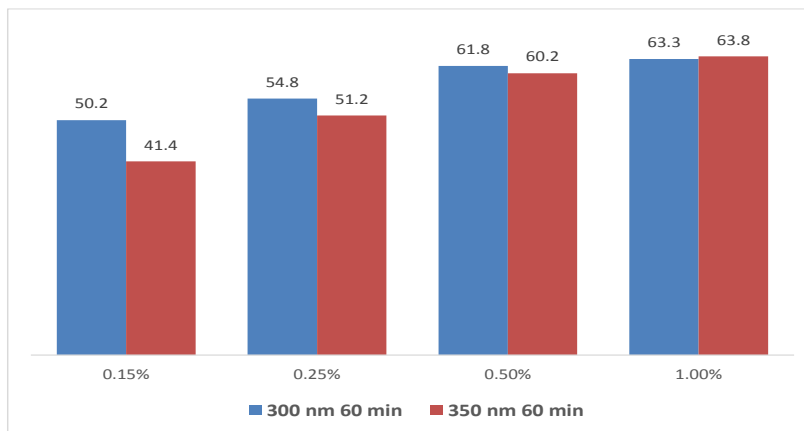
La reacción realizada a 40 minutos muestra una mejora del porcentaje de injerto en todas las variables, incluyendo para longitud de onda de 254 nm, aunque se cumple la premisa de que se mejora el rendimiento de injerto al 1% cuando se emplea una longitud de onda mayor.



**Grafica 3.** Porcentaje de injerto del biopolímero a 60 minutos variando la longitud de onda.

Después de 60 minutos de reacción el comportamiento observado en el porcentaje de injerto a las longitudes de onda de 300 y 350 nm son muy parecidos a las diferentes concentraciones de

quitosano. A la longitud de onda de 254 nm se observó un incremento respecto al tiempo de reacción.



**Grafica 4.** Porcentaje de injerto, valores máximos.

Cuando se realizó la comparación entre longitudes de onda 254 nm con 300 y 350 nm se observa que con ésta energía no se logra una reacción de copolimerización significativa, se observa que al aumentar el tiempo de reacción incrementa también el porcentaje de injerto, de igual manera, cuando aumenta la concentración de quitosano se observa éste comportamiento.

Entre 300 y 350 nm para las 4 concentraciones de quitosano en un tiempo de 60 min se presentan valores muy similares, serán éstas las membranas que seguirán analizándose.

El tiempo óptimo de reacción es de 60 minutos.

### 8.3. Análisis Elemental por Combustión

Se realizó el análisis elemental por combustión para las membranas modificadas a una longitud de onda de 300 y 350 nm, tiempo de reacción de 60 min y concentración de quitosano de 0.15 % a 1.0 %. Los resultados se encuentran en la tabla 7.

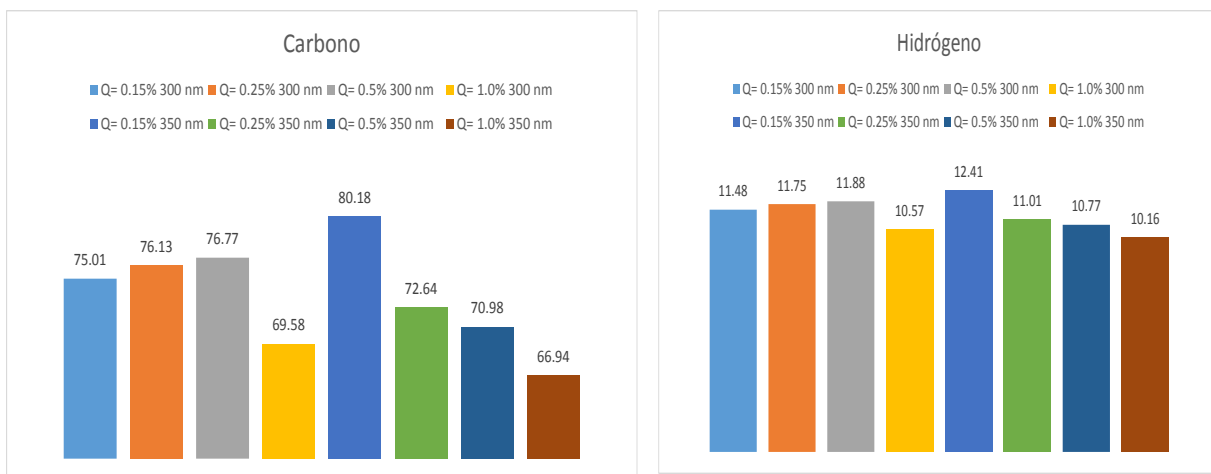
Tabla 8: Análisis elemental a longitud de onda de 300 nm y tiempo de reacción de 60 min.

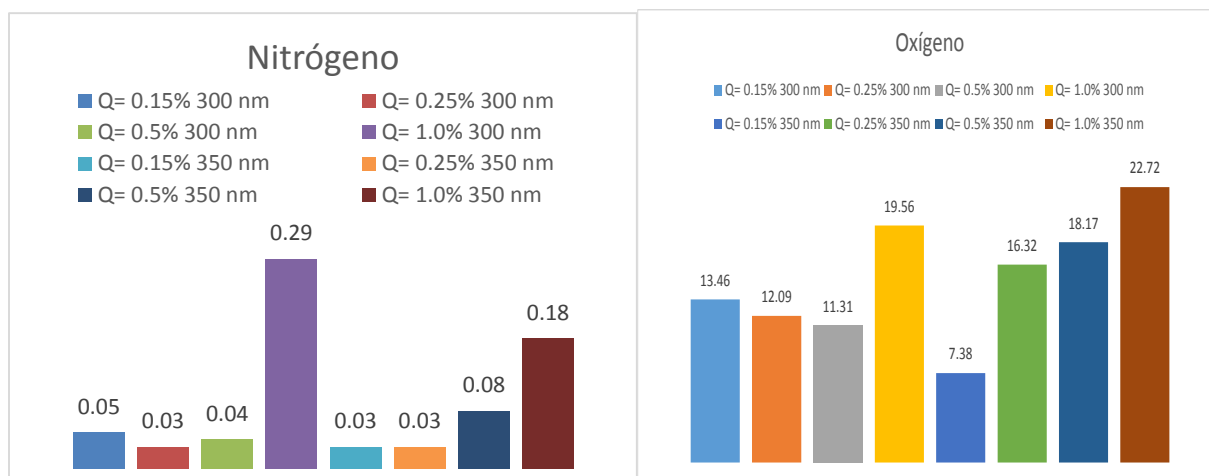
	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
0.15%	0.05	75.01	11.48	13.46
0.25%	0.03	76.13	11.75	12.09
0.50%	0.04	76.77	11.88	11.31
1.00%	0.29	69.58	10.57	19.56

Tabla 9: Análisis elemental a longitud de onda de 350 nm y tiempo de reacción de 60 min.

	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
0.15%	0.03	80.18	12.41	7.38
0.25%	0.03	72.64	11.01	16.32
0.50%	0.08	70.98	10.77	18.17
1.00%	0.18	66.94	10.16	22.72

El análisis elemental proporciona información acerca del efecto de la concentración de quitosano y se observó que conforme aumenta la concentración de quitosano aumenta la cantidad de oxígeno y nitrógeno presente en la membrana, no importando la longitud de onda de trabajo (300 y 350 nm). Por lo que se concluye que la concentración óptima para la modificación de polipropileno es del 1.0 % a un tiempo de reacción de 60 minutos utilizando las longitudes de onda de 300 y 350 nm.





**Gráfica 5:** Comportamiento gráfico de análisis elemental por combustión.

La concentración de oxígeno y nitrógeno después de la modificación es importante ya que nos indica que se está realizando un injerto adecuado del quitosano a la membrana, de la misma forma un aumento en los grupos hidroxilo y amino nos permitirán una mejor coordinación con los metales en estudio, entonces a mayor oxígeno y nitrógeno, mayor será el posible comportamiento para remoción de metales al filtrar a través de esta membrana. .

Conforme aumenta la concentración de quitosano para la reacción de copolimerización inducida por radiación UV con longitud de onda de 300 y 350 nm se observa que aumenta la cantidad de oxígeno y nitrógeno presente en la membrana, éste es un resultado deseado ya que como se ha manejado previamente, éstos elementos son los protagonistas para la remoción de los metales en estudio.

La concentración óptima para modificación de membrana es 1.0 % con un tiempo de reacción de 60 min para longitudes de onda de 300 y 350 nm.

#### 8.4. PRUEBA DE HINCHAMIENTO DE MEMBRANA

Con el fin de determinar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio de absorción de agua en la membrana modificada se evaluó la relación de hinchamiento con respecto al tiempo. La prueba de hinchamiento se realizó por triplicado a las diferentes concentraciones de quitosano (0.15-1.0 % ) a diferentes longitudes de onda (300 nm y 350 nm) y con 60 minutos de reacción.



El hinchamiento de membrana nos indica una relación por puentes de hidrógeno entre los grupos injertados a la superficie de la membrana con los grupos OH del agua, un equilibrio a mayor tiempo, nos indicará que se tiene una mayor presencia de dichos grupos, ya que en el tiempo de equilibrio es cuando podemos suponer que se encuentran coordinados la mayoría de los grupos hidroxilo y amino.

Los resultados de las membranas modificadas a las diferentes longitudes de onda se presentan en la tabla 10 y 11.

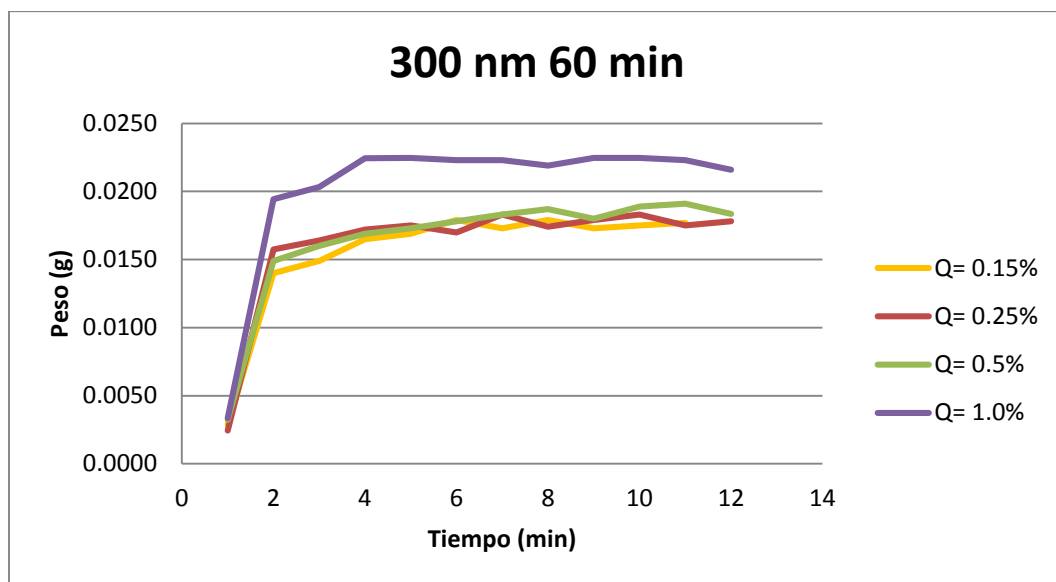
Tabla 10: Hinchamiento de membrana 300 nm 60 min quitosano 0.15 % – 1.0 %.

tiempo/Concentración	Q= 0.15%	Q= 0.25%	Q= 0.5%	Q= 1.0%
Inicial	0.0025	0.0024	0.0032	0.0032
15	0.0051	0.0057	0.0072	0.0094
30	0.0073	0.0081	0.0085	0.0103
45	0.0088	0.0097	0.0093	0.0124
60	0.0095	0.0102	0.0096	0.0125
75	0.0095	0.0106	0.0099	0.0123
90	0.0096	0.0104	0.0100	0.0123
105	0.0099	0.0104	0.0103	0.0119
120	0.0098	0.0105	0.0100	0.0125
135	0.0094	0.0105	0.0100	0.0125
150	0.0099	0.0102	0.0099	0.0123
210	0.0100	0.0091	0.0102	0.0116

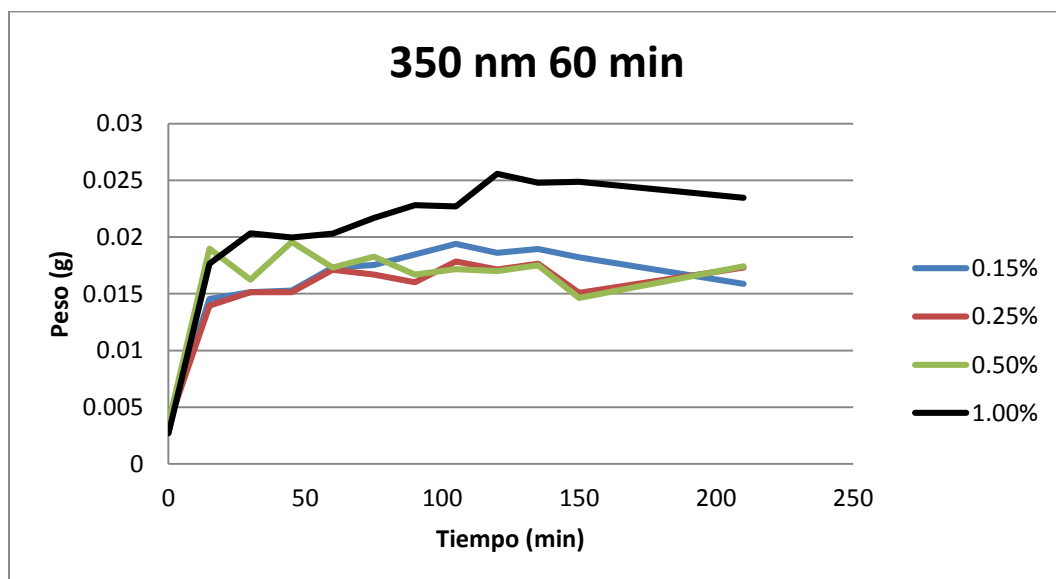
Tabla 11: Hinchamiento de membrana 350 nm 60 min quitosano 0.15 % – 1.0 %.

Tiempo/Concentración	Q= 0.15%	Q= 0.25%	Q= 0.5%	Q= 1.0%
inicial	0.0035	0.0035	0.0036	0.0027
15 min	0.0146	0.0140	0.0190	0.0177
30 min	0.0152	0.0152	0.0163	0.0203
45 min	0.0153	0.0152	0.0196	0.0200
60 min	0.0173	0.0171	0.0173	0.0203
75 min	0.0176	0.0167	0.0183	0.0217
90 min	0.0185	0.0160	0.0167	0.0228
105 min	0.0194	0.0179	0.0172	0.0227
120 min	0.0186	0.0172	0.0170	0.0256
135 min	0.0190	0.0177	0.0175	0.0248
150 min	0.0182	0.0151	0.0146	0.0249
210 min	0.0159	0.0173	0.0174	0.0235

El comportamiento en las pruebas de hinchamiento son más claras al graficar los resultados, se observa que la membrana modificada con una concentración al 1% de quitosano, adsorbe mayor cantidad de agua, aunque es importante mencionar que todas las concentraciones alcanza rápidamente adsorben y se mantiene casi constante con respecto al tiempo (Gráfico 6 y 7).



**Gráfico 6:** Hinchamiento de membrana de diferentes concentraciones a 350 nm y 60 min.



**Gráfico 7:** Hinchamiento de membrana a diferentes concentraciones a 350 nm y 60 min.

Las pruebas de hinchamiento de membrana nos indican el cambio en el carácter hidrofóbico del polipropileno. Se observó que conforme aumenta la concentración de quitosano el carácter hidrofílico aumenta, esto se explica debido a las interacciones puente de hidrógeno que se van formando los grupos hidroxilo y amino de la su superficie con el agua.(Izák et al. 2007)

## 9. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANA

### 9.1FT-IR-ATR

El análisis del infrarrojo apporto información que corrobora el injerto del biopolimero en la matriz de polipropileno, al observar las bandas características de los grupos hidroxilo y amino del quitosano en el material modificado, se comprueba que la reacción de copolimerización es efectiva para modificar la superficie del polipropileno.

La banda en los  $1705\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de estiramiento asignada al enlace C=O, proveniente de la funcionalización con ácido acrílico. La banda en  $1640\text{ cm}^{-1}$  se encontró la banda de flexión del enlace N-H proveniente de los grupos amino del quitosano, desplazados por la reacción con el ácido acrílico. Las vibraciones C-H de los metilos y metilenos del polipropileno se observaron en  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2875\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas señales fueron corroboradas por las bandas de flexión en  $1375\text{ cm}^{-1}$  y  $1426\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Mano *et al.*, 2003).

Las vibraciones observadas fueron corroboradas con las reportadas en la literatura y son enlistadas en la tabla 11. (Marchessault y col., 2006, Xu *et al*, 2005, Darder *et al.*, 2003; Paluszkiwicz *et al*, 2011. Yuan *et al*, 2010, Daniela Che *et al.*, 2005).

Tabla 11. Señales presentes en espectros de Infrarrojo.

<i>Señal aproximada (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Grupo Funcional</i>	<i>Tipo de señal</i>
2950	C-H <sub>3</sub>	Estiramiento asimétrico
2870		Estiramiento simétrico<
1450		Flexión asimétrico
1380		Flexión simétrico
2920	C-H <sub>2</sub>	Estiramiento asimétrico
2840		Estiramiento simétrico
1450		Flexión asimétrico
3350	R-NH-R'	Estiramiento N-H
1640		Flexión N-H

1168		Estiramiento C-N
805		Flexión fuera del plano N-H
3350	O=C-NH-R'	Estiramiento N-H
3000		Estiramiento O-H
1705		Estiramiento C=O
1440 y 1320	O=C-O-H	Torsión y estiramiento del grupo carboxilo
1260		Estiramiento C-O fuera del plano
870		Torsión fuera del plano grupo carboxilo
Banda ancha 3400-3200		Estiramiento O-H
1075	O-H	Estiramiento C-O-H
660		Torsión C-O-H

En la figura 8 se presentan los espectros de las membranas modificadas a las diferentes concentraciones de quitosano (0.15, 0.25, 0.5 y 1.0 %) a 60 minutos de reacción, con una longitud de onda de 350 nm.

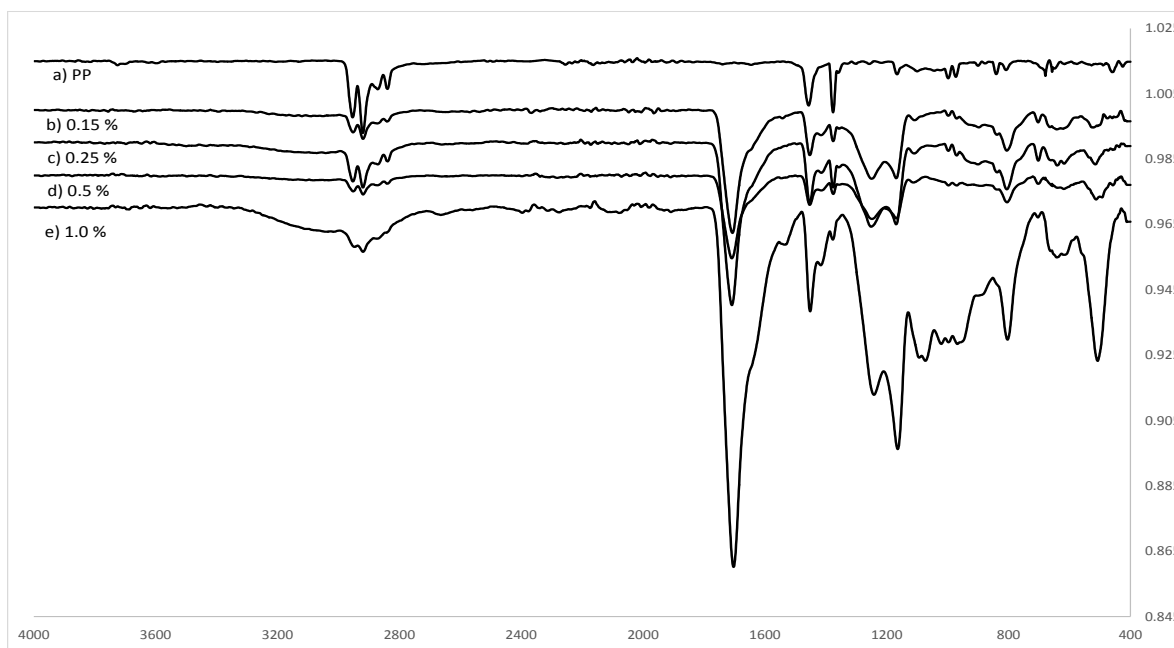


Figura 8: Espectros de TF-IR-ATR de las membranas modificadas a las diferentes concentraciones de quitosano a 350 nm y 60 minutos.

El comportamiento de las membranas modificadas al cambiar la longitud de onda (300 nm) fue similar al observado a 350 nm, de igual manera las bandas del grupo carbonilo aumentan al incrementar la concentración de quitosano, los grupos funcionales utilizados para la modificación

fueron asignados: El enlace C=O en  $1705\text{ cm}^{-1}$ , la flexión del enlace N-H se observó en  $1645\text{ cm}^{-1}$ , los grupos metilos y metilenos en  $2952 - 2870\text{ cm}^{-1}$ , figura 9.

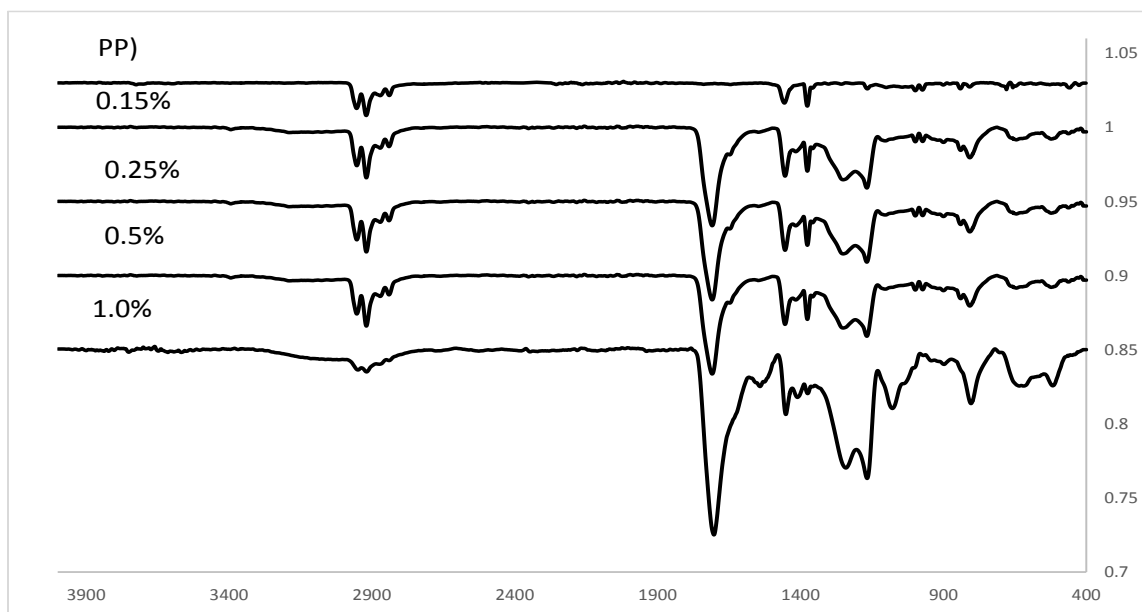


Figura 9: Espectros de TF-IR-ATR de membranas modificadas a diferentes concentraciones de quitosano, a 300 nm y 60 minutos.

En la figura 10 se observa la comparación de los espectros de infrarrojo a las dos longitudes de onda de estudio (350 y 300 nm), usando 1.0% de concentración de quitosano y 60 minutos de reacción. Se aprecia que se logra un mayor injerto a una menor longitud de onda 300 nm, lo cual tiene sentido, debido a que a esta longitud se favorece la ruptura C-H del polipropileno, logrando injertar más grupos funcionales que anclan al biopolímero.

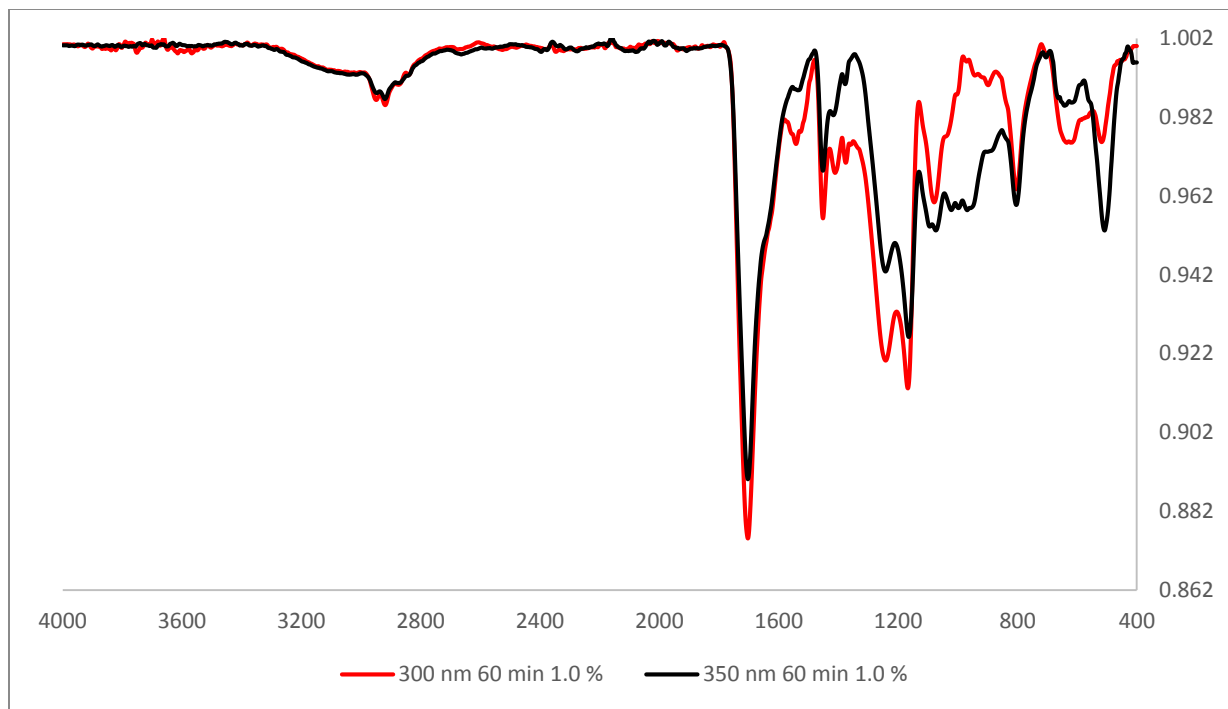
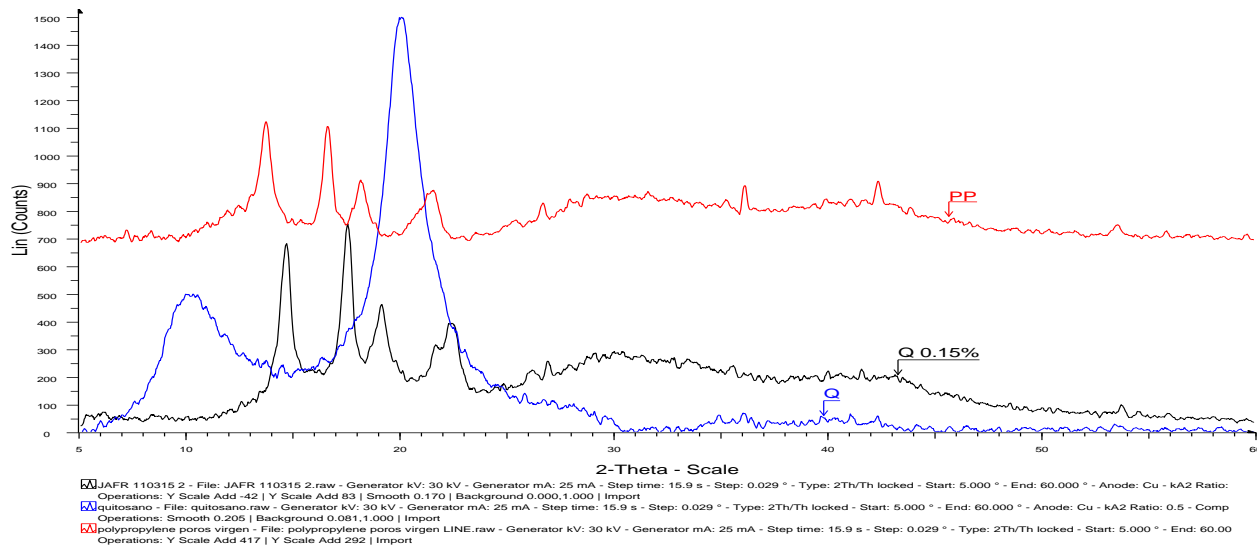


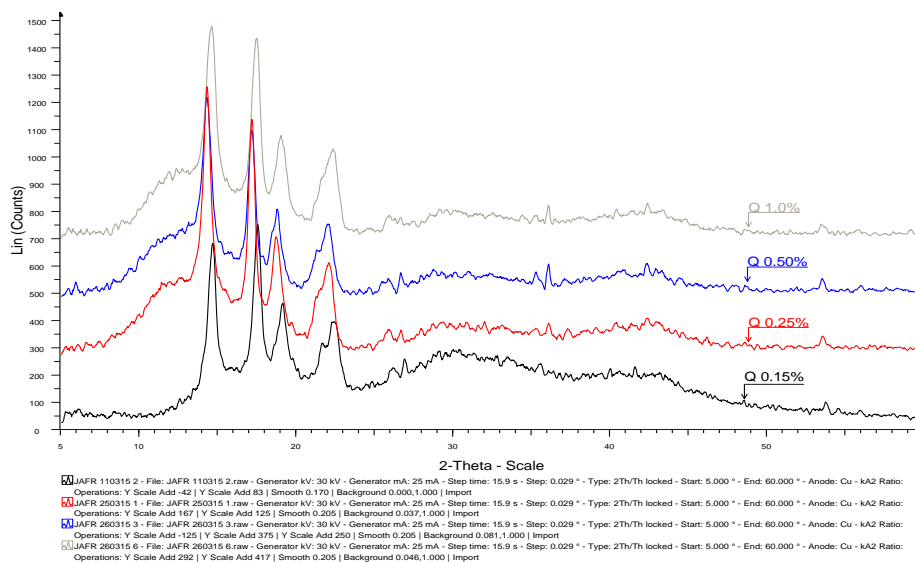
Figura 10: Espectro comparativo de longitud de onda (300 y 350 nm) a 1% de quitosano y 60 minutos de tiempo de reacción.

## 9.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

Con el fin de analizar la cristalinidad de la membrana modificada se realizó la caracterización de polipropileno, quitosano y membrana modificada. Se observó un ligero desplazamiento en los picos de la membrana modificada, lo que corrobora que la reacción de injerto modifica la superficie de la matriz polimérica de polipropileno. Figura 11.



**Figura 11:** Difracción de Rayos X en polvos de polipropileno, quitosano y membrana modificada al 0.15% de quitosano.



**Figura 12:** Difracción de Rayos X de polvos de membranas modificadas a las diferentes concentraciones de quitosano.

En el difractograma se puede observar una región amorfa en el intervalo  $10 < 2\theta < 12$  y corresponde a la región del quitosano, lo que nuevamente, corrobora su injerto en el polipropileno.

### 9.3 SEM-EDS

La caracterización de la superficie de las membranas modificadas se realizó mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido y su análisis elemental semicuantitativo se realizó por espectroscopia de energía dispersiva utilizando 15eV y electrones secundarios.

El análisis de EDS del polipropileno, obviamente, mostró únicamente la presencia de los elementos carbono e hidrogeno, pero las membranas modificadas indicaron la presencia de los elementos carbono, hidrogeno y oxígeno, dato importante que corrobora la modificación de la matriz polimérica.

La microscopia electrónica de barrido mostro un engrosamiento de las fibras del polipropileno. A continuación, se presentan las micrografías para las membranas modificadas a 300 nm 60 minutos, el engrosamiento se observa desde la concentración más baja de 0.15% de quitosano, Figura 17.

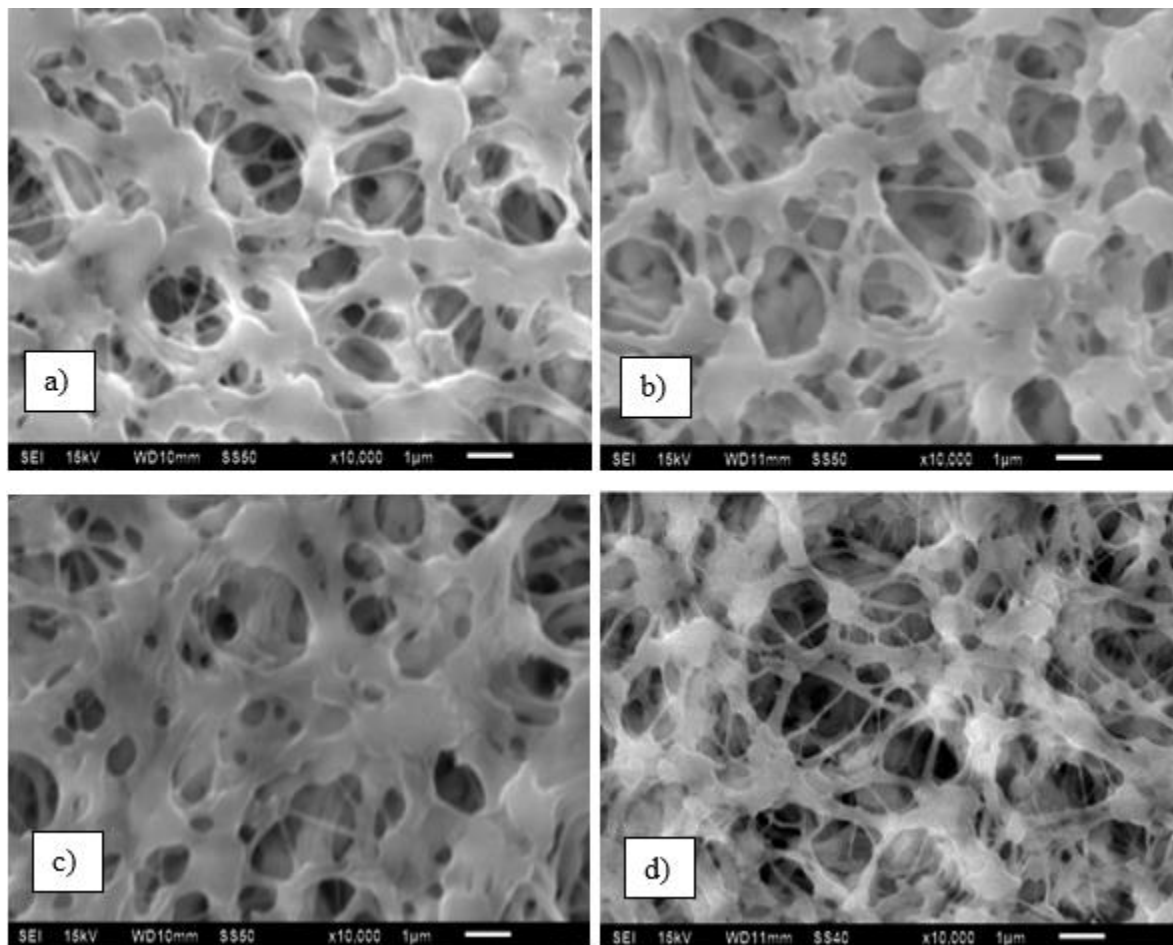


Figura 17. Micrografías a 300 nm, 60 min, concentración de quitosano: a) 0.15%, b) 0.25 %, c) 0.5% y d) 1.0%.



En estas micrografías se pueden observar pocas diferencias, respecto al ensanchamiento de las fibras, al aumentar la concentración de quitosano.(Arranz et al. n.d.) La membrana modificada al 1.0% de quitosano (micrografía 17-d) fue elegida para ser utilizada en la remoción de los iones metálicos en estudio.

De igual manera se observó un engrosamiento de las fibras de polipropileno al incrementar la concentración de quitosano y cambiar de longitud de onda. A continuación se observan micrografías de membranas modificadas a las diferentes concentraciones de quitosano (0.15 – 1.0 %) a 60 minutos de reacción, y 350 nm, Figura 18.

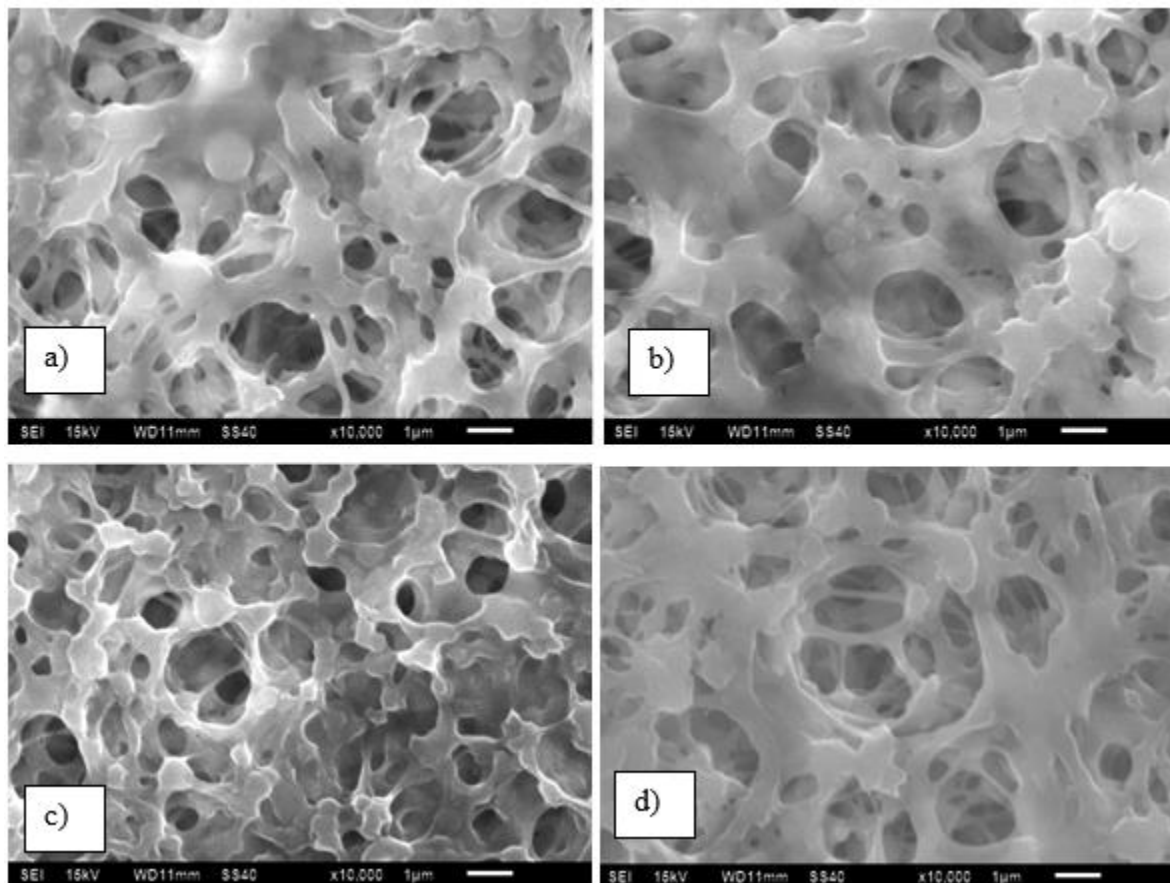


Figura 18: Micrografías-EDS a 350 nm, 60 min, concentración de quitosano: a) 0.15%, b) 0.25 %, c) 0.5% y d) 1.0%.

Es importante observar la morfología de las membranas a las diferentes concentraciones, encontrando que las membranas modificadas al 1% de quitosano, disminuyen el tamaño de poro, aumentando el área superficial lo que facilita la interacción con los iones metálicos, sin dejar de

enfatar que estamos funcionalizando la membrana para que los grupos polares a injertar puedan interactuar con los iones metálicos, removiéndolos de las soluciones acuosas.

## 9.4 XPS

El análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) fue importante para determinar el tipo de enlaces presentes en la superficie de polipropileno modificado, después de la reacción de copolimerización por injerto (Figura 19). El polipropileno sin modificar mostró una banda para el carbono, encontrando deconvoluciones para los enlaces C-C y C-H, coincidiendo con lo reportado en la literatura (Morent, De Geyter, Leys, Gengembre, y Payen , 2007).

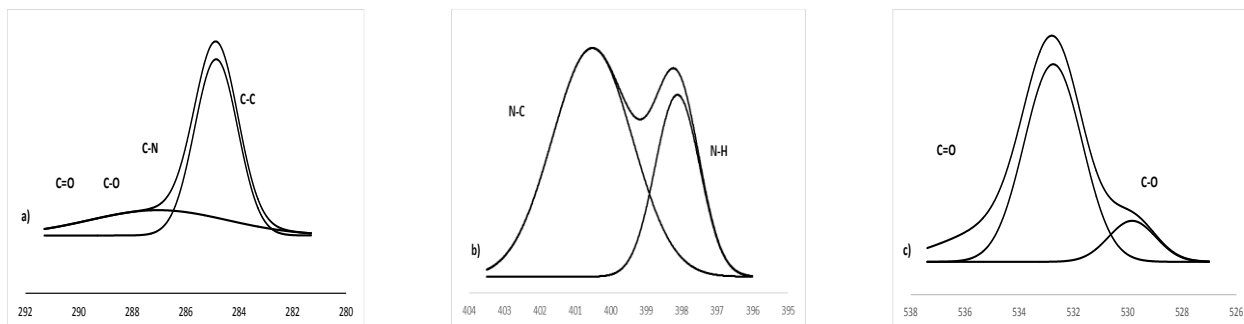


Figura 19: Análisis de XPS a) orbital C1s, b) orbital N1s y c) orbital O1s.

La membrana modificada (polipropileno-quitosano) a través del XPS mostro las señales de la deconvolución para los átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno. Los enlaces C-N, C-O y C=O. El nitrógeno presento los enlaces C-N y N-H. El oxígeno mostro las deconvoluciones con los enlaces C=O y C-O, provienen de los grupos polares presentes en los compuestos injertados. Para el orbital 1s del átomo de carbono se observaron tres señales, la primera a 289 eV correspondiente al enlace doble C=O, encontrado en la funcionalización del polipropileno. La segunda señal a 288 eV, representa la unión C-O-C de la columna vertebral de quitosano injertada en la superficie del polipropileno, y la última a 287 eV un enlace C-N puede atribuirse tanto a la cadena principal de quitosano. El orbital 1s del nitrógeno, muestra deconvolución con dos señales, una a 400 eV para el enlace N-H y otra a 398 eV atribuido a la columna vertebral de quitosano injertada a superficie de polipropileno. Las señales del orbital 1s del oxígeno se muestran a 533 eV asociadas al carbono

doblemente C=O y a 531 eV del enlace C-O, ambas señales presentes en los compuestos injertados. (Zhao et al. 2010)

## 10 CUANTIFICACIÓN DE METALES

La cuantificación de los iones calcio, cobre, cadmio y plomo, se realizó de acuerdo a lo reportado en la sección de metodología, es importante mencionar que esto se llevó a cabo tomando en cuenta los valores descritos en las Normas de la tabla 13. Las Normas indican la concentración máxima permitida en aguas de desecho de metales pesados para el sector industrial; así como la cantidad permitida para la ingesta diaria de agua con metales pesados.

Tabla 13: Normatividad mexicana para desecho de metales pesados e ingesta diaria.

Metal en estudio	NOM-001-ECOL-1996 (mg/L)	NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
Ca <sup>+2</sup>	750	500
Cu <sup>+2</sup>	4.0	2.0
Cd <sup>+2</sup>	0.1	0.001
Pb <sup>+2</sup>	0.2	0.02

Los iones cadmio y plomo se analizaron mediante la técnica de ICP. La espectrometría de absorción atómica fue utilizada para cuantificar los iones calcio y cobre. Los resultados de la cuantificación de la filtración a través de la membrana polipropileno-quitosano, mostraron que la membrana es eficiente para la remoción de los iones calcio, cobre y plomo, logrando porcentajes de remoción en un intervalo de 80 al 100% , por lo que cumplen con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 para ingesta diaria, pero no cumplió para la remoción de cadmio.

Adicionalmente, se evaluó la eficiencia de la membrana modificada a diferentes concentraciones y los resultados fueron analizados por Absorción atómica, ver tabla 14.

Tabla 14. Remoción de iones metálicos a concentraciones más bajas

Ión filtrado	Concentración inicial (mg/L)	Concentración removida (mg/L)	Final concentración (mg/L)	Porcentaje removido (%)
Calcio	50	45.9	4.1	92.2
	30	28.4	1.6	94.9
	10	9.5	0.5	95.2

Cobre	50	40.3	9.7	80.6
	30	24.7	5.3	82.3
	10	8.5	1.5	85.0
Cadmio	50	18.8	31.2	37.6
	30	14.0	16.0	46.6
	10	5.6	4.4	55.7
Plomo	50	32.4	17.6	64.6
	30	26.8	3.2	89.3
	10	8.7	1.3	87.4

El análisis de la tabla 14 mostró de manera general que la membrana modificada remueve los iones metálicos eficientemente a todas las concentraciones en estudio, obteniendo los mejores resultados a una concentración inicial de 10 ppm. Los grupos hidroxilo y amino injertados en polipropileno remueven de manera eficiente los iones metálicos en estudio.

Es importante mencionar que la teoría ácidos duros y blandos (HSAB), reportado por Ralph Pearson ayudo en la predicción de la afinidad de los grupos polares (-NH y -OH, bases duros) con los iones metálicos, los cuales son considerados como ácidos: duro ( $\text{Ca}^{+2}$ ), límite ( $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ ) y suave ( $\text{Cd}^{+2}$ ). La teoría HSAB se corrobora con los resultados obtenidos la capacidad de remoción de los iones en el siguiente orden:  $\text{Ca}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$ .

## 11 CONCLUSIONES

La membrana de polipropileno-quitosano resulto ser un material híbrido eficiente en la remoción de iones metálicos ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ ). El comportamiento en la afinidad de la membrana modificada por los iones metálicos se observó de la siguiente manera  $\text{Ca} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ , los resultados tiene relación con la predicción propuesta por Pearson de ácidos y bases duros y blandos, siendo los iones calcio los que se remueven de una manera más eficiente.

De manera general, se concluye que se obtuvo una mejor remoción de los iones metálicos cuando la reacción de fotopolimerización se lleva a cabo a una longitud de onda de 350 nm, sin importar a las diferentes concentraciones del biopolímero (0.15, 0.25, 0.5, 1.0%).

Las membranas polipropileno-quitosano removió iones metálicos  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$  hasta niveles permitidos para agua potable, eliminando calcio, cobre y plomo tomando en cuenta las normas mexicanas, es importante mencionar que los niveles de cadmio son aceptables para agua de uso común.

## 12 REFERENCIAS

- American Water Works Association, 1998. *Tratamiento del agua por procesos de membrana: principios, procesos y aplicaciones* P. E. O. American Water Works Association, Joël Mallevalle, ed., McGraw-Hill.
- Amor, L., Kennes, C. & Veiga, M.C., 2001. Kinetics of inhibition in the biodegradation of monoaromatic hydrocarbons in presence of heavy metals. *Bioresource Technology*, 78(2), pp.181–185.
- Arranz, G. et al., Cerámica y Vidrio porosos por metalización mediante STM y AFM. , 66(c), pp.337–339.
- Arranz, G. et al., 2004. Estudio de la modificación de la microestructura de polimeros porosos por metalización mediante STM y AFM.pdf. *Boletín de la Sociedad Española de Vidrio y Cerámica*, 43(2), pp.1–3.
- Balboa-Benavente, S., 2007. *Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II, derivados de [Alfa]-hidroxicarboxilatos*. Universidad de Santiago de Compostela. Available at: <https://books.google.com.mx/books?id=aUZ5dzV8GN4C>.
- Barakat, M.A. & Schmidt, E., 2010. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. *Desalination*, 256(1-3), pp.90–93.
- Bell, C.F., 1978. Principles and applications of metal chelation. , (1).
- Bessbousse, H. et al., 2008. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix. *Journal of Membrane Science*, 307(2), pp.249–259.
- Cárdenas, T.G., 2010. Anti-fouling paint composition based on a chitosan/copper (i) complex and method for preparing same. , (c), pp.1–10. Available at: <https://www.google.co.in/patents/WO2010032197A1?cl=en&dq=chitosan&hl=en&sa=X&ei=Y3DhVJC-OqO8mgX01oLgDg&ved=0CE8Q6AEwBjjMAw>.
- Chang, R. & Goldsby, K.A., 2015. *Chemistry* 12th ed., McGraw-Hill.
- Chantal, G. & Saavedra, V., 2014. Proceso de separación de surfactantes naturales mediante membranas de ultrafiltración y nanofiltración. *Natural Response*, pp.10–12.
- Chen, J.P., Kim, S.L. & Ting, Y.P., 2003. Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach. *Journal of Membrane Science*, 219(1-2), pp.27–45.
- Cowan F. et al., 1992. Membrane treatment strategies for red meat abattoir effluents. *Water Science and Technology*, 25(10), pp.10–12.
- Crabtree, P., Ellis, R., 1997. *The organometallic chemistry of the transition metals* 3rd Editio. Castello de la Plana, ed., Publicaciones de la Universitat Jaume I.
- Douglas, B.E. & Alexander, J.J., 1994. *Conceptos y modelos de química inorgánica*, Editorial Reverle. Available at: [https://books.google.com.co/books?id=x4N0NPso\\_GIC](https://books.google.com.co/books?id=x4N0NPso_GIC).
- Fatin-Rouge, N. et al., 2006. Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration assisted with alginate. *Water Research*, 40(6), pp.1303–1309.
- Gámez Pérez, J., 2006. *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y*

*copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*. Universitat Politècnica de Catalunya. Available at: <http://hdl.handle.net/10803/6049>.

- Ge, H. & Wang, S., 2014. Thermal preparation of chitosan–acrylic acid superabsorbent: Optimization, characteristic and water absorbency. *Carbohydrate Polymers*, 113, pp.296–303.
- Gotor, A.G. et al., 2001. Membrane processes for the recovery and reuse of wastewater in agriculture. *Desalination*, 137(1-3), pp.187–192.
- Guibal, E., 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Separation and Purification Technology*, 38(1), pp.43–74.
- INECC, 2009. *Metales Pesados*, Available at: <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>.
- Izák, P. et al., 2007. Swelling of polymeric membranes in room temperature ionic liquids. *Journal of Membrane Science*, 296(1-2), pp.131–138.
- Kroll, J., 1987. *Ultrafiltration Handbook* Wiley, ed., Technomic Publusing. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/food.19870311006>.
- Kumar, R., Isloor, A.M. & Ismail, A.F., 2014. Preparation and evaluation of heavy metal rejection properties of polysulfone-chitosan.pdf. *Desalination*, 350, pp.102–108.
- Liu, X., Cheng, Z. & Ma, W., 2009. Removal of copper by modified chitosan adsorptive membrane. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 3(1 SPEC. ISS.), pp.102–106.
- Llorens, J., Pujolà, M. & Sabaté, J., 2004. Separation of cadmium from aqueous streams by polymer enhanced ultrafiltration: A two-phase model for complexation binding. *Journal of Membrane Science*, 239(2), pp.173–181.
- Maedani, S., 1999. The application of membrane technology for water disinfection. *Wat. Res.*, 33(2), pp.301–308.
- Maximous, N.N., Nakhla, G.F. & Wan, W.K., 2010. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes : a comparative study. *International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*, 4(4), pp.125–130.
- Moeller, T., 1981. *Química inorgánica*, Reverte.
- Molina, J.M. et al., 2012. Desarrollo de membranas de quitosano y diseño de un equipo para la eliminación de metales pesados del agua. *Tecnología en Marcha*, 25(3), pp.1–16.
- Moreno-Bonett, C. et al., 2012. Determinación de metales pesados en el agua de un canal de xochimilco (méxico, D.F.) como proyecto de servicio social. *Educacion Quimica*, 23(3), pp.375–382.
- Muzzarelli, R. & Tanfani, F., 1982. N-o-carboxybenzyl chitosan N-carboxymethyl chitosan and dithiocarbamate chitosan.pdf. *Pure & App. Chem*, 54(11), pp.2141–2150.
- NMX-AA-072-SCFI-2001, 2000. *ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE P RUEBA*,
- NOM-001-ECOL-1996, 1997. *NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece*

- los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*, Available at:  
[http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5240668&fecha=23/03/2012](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5240668&fecha=23/03/2012)  
[http://dof.gob.mx/nota\\_detalle\\_popup.php?codigo=5240668](http://dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5240668).
- NOM-127-SSA1-1994, 1995. *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano.*,
- Perez, P.E. & Azcona, M.I., 2012. Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico Quirúrgicas*, 17(3), pp.199–205.
- Puga, M. & Parra, W., 2010. Estudio de la cristalografía y cuantificación por difracción de rayos x en materiales tipo hidrotalcita procedentes de la química del cemento. *Química Central*, 1, pp.6–7.
- Roy, D. et al., 2009. Cellulose modification by polymer grafting: a review. *Chemical Society reviews*, 38(7), pp.2046–64. Available at:  
<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleHTML/2009/CS/B808639G>.
- Sánchez, M.P. et al., 2010. Preparación De Membranas Mixtas De Psf / Esmectitas Aplicación Al Proceso De Filtración De Emulsiones. , p.9000.
- Trejo, R., 2008. *Investigación sobre eliminación de sales metálicas por procedimientos avanzados*. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID.
- Vanegas, M.E., 2009. *Preparación de Membranas a partir de Polopropileno Sindiotáctico y sus Copolímeros sintetizados por catalysis Metalcénica y su Evaluación en la Separación de Gases*. Universidad de Chile.
- Wang, X., Du, Y. & Liu, H., 2004. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan-Zn complex. *Carbohydrate Polymers*, 56(1), pp.21–26.
- Webb, P.A., 2003. Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their application to catalysis. *Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia*, (January).
- WHO, 2011. *Cadmium in Drinking-water*,
- Wozniak, E.M. & Martineau, J.R., 2007. Quelatos / Complejos Derivados Naturales de Cytozyme. , 10(2), pp.1–8.
- Zhao, Y.H. et al., 2010. Achieving highly effective non-biofouling performance for polypropylene membranes modified by UV-induced surface graft polymerization of two oppositely charged monomers. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(7), pp.2422–2429.