



División de Ciencias Biológicas y de la Salud

“Estudio de los efectos de la composición y dispersión de un composito extrudido de biopolímeros sobre los procesos de adsorción de metales pesados y contaminantes persistentes en agua”

TESIS

Que presenta:

M.B. Manuel Eduardo Martínez López

Matrícula: 2163803309

Para obtener el grado de:

Doctor en Biotecnología

Directora de Tesis: Dra. Concepción Keiko Shirai Matsumoto

Jurado:

Presidente: Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Vocal: Dr. Miquel Gimeno Seco

Vocal: Dr. Sergio Huerta Ochoa

Secretaria: Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez

“El Doctorado en Biotecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana está incluido en el Sistema Nacional de Posgrados (SNP) del CONAHCyT, con la referencia 001466”

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Biopolímeros y Planta Piloto de Bioprocesamiento de Subproductos Agroindustriales y Alimentarios (Planta Piloto 10) del Departamento de Biotecnología de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, bajo la dirección de la Dra. Concepción Keiko Shirai Matsumoto.

México, Ciudad de México a 16 de agosto del 2023

El jurado designado por la
División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la Unidad Iztapalapa aprobó la
tesis

**Estudio de los efectos de la composición y dispersión de un composito
extrudido de biopolímeros sobre los procesos de adsorción de metales
pesados y contaminantes persistentes del agua**

que presentó

M.en B. Manuel Eduardo Martínez López

Comité de tutores:

Director: Dra. Concepción Keiko Shirai Matsumoto

UAM Unidad Iztapalapa, DCBS, Departamento de Biotecnología

Asesor: Dr. Miquel Gimeno Seco

UNAM, Facultad de Química, Departamento de Alimentos y Biotecnología

Asesor: Dr. José René Rangel Méndez

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICyT),

División de Ciencias Ambientales

Jurado:

Presidente:

Secretario:

Vocal:

Vocal:

Para mi familia

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología por el apoyo económico que sirvió como sustento propio durante el desarrollo de este proyecto.

Agradezco a la Dra. Keiko Shirai, por quien tengo un profundo cariño, admiración y respeto, y quien desde el primer día que me permitió ser parte de su equipo de trabajo me brindó todo su apoyo, consideración y oportunidades y por lo cual siempre estaré agradecido.

Al Dr. Miquel Gimeno y al Dr. René Rangel por su paciencia, asesoramiento y apoyo en la realización de esta tesis.

A la Dra. Ariadna Morales y el Dr. Marcos Esparza por todo su apoyo y valiosos comentarios que enriquecieron este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros de la planta piloto 10 por su apoyo y consejos durante todos los años que he compartido con ustedes.

Resumen

La actividad humana genera una gran cantidad de efluentes y estos contienen una gran cantidad de sustancias tóxicas que al ser liberadas al medio ambiente representan un alto riesgo para diferentes sistemas biológicos. Existen múltiples tecnologías aplicadas en la remoción de estos contaminantes de entre las cuales destaca la adsorción.

En la primera etapa de este proyecto se llevó a cabo la caracterización del composito de quitosano (CS) y policaprolactona (PCL) por FTIR, SEM y porosidad por adsorción de nitrógeno. Por medio de una tinción con blanco de calcofluor se demostró que el CS se dispersa en la PCL en el proceso de extrusión lo que resulta en un material con 5.10 ± 1.12 % de porosidad. Este composito es capaz de retener 85.77% de agua en masa y la pérdida de masa por erosión después de 120h es nula. Una vez que los metales pesados fueron adsorbidos se utilizó una solución de EDTA 15% m/v con NaOH 0.5N para desorberlos. Se probó que este composito puede ser adsorbido y desorbido por al menos 5 veces sin perder la capacidad de remover metales pesados.

Como una segunda etapa se probó la capacidad del composito para remover metales pesados en un proceso en continuo. El tiempo de retención hidráulica (TRH) en el que se obtuvo la mayor capacidad fue de 1h utilizando una solución problema de metales pesados Al (0.2 mg L^{-1}), Cd (0.4 mg L^{-1}), Cu (6 mg L^{-1}), Fe (0.3 mg L^{-1}), Pb (0.4 mg L^{-1}) y Zn (20 mg L^{-1}). Una vez determinado este tiempo se probó la capacidad del composito al trabajar con muestras reales de aguas contaminadas con metales pesados. El composito fue capaz de remover metales pesados en muestras con un rango de pH desde 4 hasta 12. Esta capacidad aumenta cuando el pH de la muestra es cercano a 6. Se probó que el composito tiene una alta capacidad de remover Cd(II) y Pb(II) (4573.44 y $1980.25 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente) al ajustar los datos experimentales al modelo cinético de columna de Thomas y trabajando con soluciones problema.

Como una tercera etapa se probó la remoción de azul índigo utilizando el composito de CS y PCL en un proceso en continuo resultando en una capacidad máxima de 3.4 mg g^{-1} al trabajar con soluciones de colorante con un pH de 7 logrando remover el 71% de colorante de una muestra real.

Por último, se probó la biodegradabilidad por compostaje del composito de CS y PCL. Se realizaron pruebas a escala laboratorio y escala piloto resultando en un porcentaje de biodegradación de 100%.

Abstract

Human activity generates a great number of effluents that contains toxic compounds which are dangerous for different biologic systems. Nowadays multiple technologies are applied in order to remove these pollutants among which can be highlighted adsorption process.

Initially, the characterization of the CS and PCL composite by FTIR, SEM and porosity by nitrogen adsorption was carried out. Using calcofluor white staining. It was shown that CS is dispersed in PCL in the extrusion process, resulting in a material with $5.10 \pm 1.12\%$ porosity. This composite can retain 85.77 wt% of water and with no loss of mass due to erosion after 120h is nil. EDTA solution (15%) with NaOH (0.5N) desorbed the retained heavy metals. It was proved that this composite can be adsorbed and desorbed for at least 5 times without losing the capacity to remove heavy metals.

Further on, the capacity of the composite to remove heavy metals in a continuous process was tested. The HRT at the highest capacity was 1h using a heavy metal test solution. Once this time was determined, the capacity of the composite was tested with samples of residual water contaminated with heavy metals. The composite was able to remove heavy metals in samples with a 4 to 12 pH range. This capacity is maximum at pH near 6. It was proved that the composite has a high capacity to remove Cd and Pb (4573.44 and 1980.25 mg g⁻¹, respectively) by fitting the experimental data to the Thomas column kinetic model and with a residual water contaminated sample.

Additionally, the removal of indigo blue was tested using the CS and PCL composite in a continuous process, resulting in a maximum capacity of 3.4 mg g⁻¹ when dye solutions at pH 7, thus achieving 71% removal of dye from a residual water contaminated sample.

Finally, the biodegradability by composting of CS and PCL composite was tested. Laboratory scale and pilot scale tests were carried out, resulting in a biodegradation percentage of 100%.

Índice

Resumen	7
Abstract.....	8
1. Introducción	18
2. Antecedentes	24
3. Justificación	27
4. Hipótesis	27
5. Objetivo General	28
6. Objetivos particulares.....	28
7. Etapa I: Compósito MCP	29
7.1. Metodología	30
7.1.1. Preparación del compósito de CS y PCL (MCP)	30
7.1.2. Tinción con blanco de calcofluor	30
7.1.3. Erosión.....	30
7.1.4. Hinchamiento	31
7.1.5. Morfología y Porosidad	31
7.1.6. Desorción y reutilización	32
7.2. Resultados y discusión.....	33
7.2.1. Caracterización MCP	33
7.2.2. Desorción y reutilización	40
1.1. Conclusiones parciales	43
8. Etapa II: Adsorción de metales pesados en un sistema en continuo	45
8.1. Metodología	45
8.1.1. Adsorción de Cd y Pb.....	45
8.1.2. Muestras de efluentes industriales reales.....	45
8.1.3. Experimentos de adsorción en columna.....	45

8.1.3.1.	Determinación del Tiempo de Retención Hidráulica (TRH)	46
8.1.3.2.	Tratamiento de los efluentes de la industria minera	46
8.1.3.3.	Análisis de los datos de columna	47
8.1.4.	Modelamiento de curvas de ruptura	48
8.1.4.1.	Modelo de Adams-Bohart.....	48
8.1.4.2.	Modelo de Yoon-Nelson.....	49
8.1.4.3.	Modelo de Thomas	49
8.1.5.	Desorción y reutilización	49
8.2.	Resultados y discusión.....	50
8.2.1.	Caracterización de efluentes industriales reales.....	50
8.2.2.	Adsorción de Cd y Pb.....	51
8.2.3.	Determinación del TRH	53
8.2.4.	Análisis de los datos de columna	53
8.2.5.	Modelos de curvas de ruptura	60
8.2.6.	Desorción y reutilización	64
8.3.	Conclusión parcial.....	65
9.	Etapas III: Remoción de colorante Azul Índigo (CAI).....	66
9.1.	Metodología	67
9.1.1.	Cuantificación de CAI.....	67
9.1.2.	Remoción de CAI	67
9.1.2.1.	Efecto del grado de acetilación en el proceso de remoción de CAI	67
9.1.2.2.	Efecto de la concentración inicial de CAI en un proceso en continuo	68
9.1.2.3.	Remoción de CAI de una muestra real.....	68
9.2.	Resultados y discusión.....	68
9.2.1.	Efecto del grado de acetilación	68
9.2.2.	Efecto de la concentración inicial de CAI en un proceso en continuo	69

9.2.3.	Remoción de CAI de una muestra real.....	70
9.3.	Conclusiones parciales	71
10.	Etapa IV: Compostabilidad	72
10.1.	Metodología	72
10.1.1.	Caracterización de la composta	72
10.1.1.1.	pH	72
10.1.1.2.	Humedad	72
10.1.1.3.	Cenizas.....	73
10.1.1.4.	Capacidad de retención de agua.....	73
10.1.1.5.	Microbiología de la composta.....	74
10.1.2.	Prueba de biodegradabilidad de MCP a escala laboratorio	76
10.1.3.	Prueba de biodegradabilidad de MCP a escala piloto	78
10.2.	Resultados	78
10.2.1.	Caracterización de la composta	78
10.2.2.	Biodegradabilidad de MCP en escala laboratorio	79
10.2.3.	Prueba de biodegradabilidad de MCP en escala piloto	81
10.3.	Microbiología de composta.....	84
10.4.	Conclusiones	85
11.	Conclusiones generales	86
12.	Referencias.....	87
13.	Anexos.....	96

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de tecnologías aplicadas a la remoción de metales pesados	19
Tabla 2. Materiales naturales adsorbentes de metales pesados.....	20
Tabla 3. Métodos de remoción de CAI	23
Tabla 4. Comparación de adsorción de diferentes metales sobre CS.....	25
Tabla 5. Contaminantes principales en muestras de efluentes reales	51
Tabla 6. Resumen de ajuste de modelos para las curvas de ruptura de Cd y Pb	52
Tabla 7. Datos y parámetros de columna de lecho fijo.....	58
Tabla 8. Resumen de ajustes a modelos para columnas de lecho fijo.....	61
Tabla 9. Comparación con adsorbentes de origen natural	63
Tabla 10. Caracterización de composta utilizada	79

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de la estructura del CS (Shahidi, 1999).....	21
Figura 2. Mecanismo de interacción del CS con iones metálicos divalentes (Rangel-Mendez et al., 2009).....	21
Figura 3. Micrografía electrónica de barrido de la compósito extrudida (x500). Las flechas rojas y amarillas señalan CS y poliéster, respectivamente.....	27
Figura 4. MCP teñido con CW en campo claro (a, c) e iluminados con lampara de fluorescencia (b, d). Flechas señalan CS.....	34
Figura 5. Isoterma de fisisorción de N ₂ de MCP	35
Figura 6. Micrografía SEM de MCP (a), imagen binaria de MCP (b), análisis de partículas usando ImageJ (c) y distribución del tamaño de poro promedio (d).	37
Figura 7. Hinchamiento de MCP a 25°C y RH de 45% (a) y erosión en una solución ácida (pH 4) (b).	38
Figura 8. Espectros FTIR del CS y MCP antes y después del tratamiento de adsorción (MCPA) (a), acercamiento a las regiones 1650-1400 cm ⁻¹ (b) y 650-550 cm ⁻¹ (c) y mecanismo de adsorción propuesto (d). El recuadro punteado gris representa las vibraciones debidas a la flexión N-H. El recuadro punteado negro muestra las vibraciones por estiramiento del complejo ion metálico-MCP.	39
Figura 9. ϵ_{des} de Fe, Zn y Al con 10 mL de soluciones HCl (a) y HNO ₃ (b) después de 120 min en agitación a 50 rpm. Letras diferentes muestran diferencia significativa de acuerdo con la prueba de comparación múltiple de Tukey-Kramer (p < 0.05).	41
Figura 10. Eficiencia de adsorción (a) y eficiencia de desorción (b) de Cu (negro), Pb (rojo), Zn (verde), Fe (amarillo), Cd (azul) y Al (rosa).	43
Figura 11. Capacidad de adsorción de Cu, Fe y Zn a los diferentes TRH	53
Figura 12. Curvas de ruptura de las muestras ARQ pH 12.24 (a), pH 6 (b); ARZ pH 6.32 (c); ARF pH 7.79 (d), pH 6 (e); ARS pH 4.5 (f) y pH 6 (g).....	55
Figura 13. R(%) (a) y %D (b) de los iones Cu (negro), Pb (rojo), Zn (verde), Fe (amarillo), Cd (azul) y Al (rosa)	64

Figura 14. Capacidad de remoción de CAI para las formulaciones MCP1 (verde), MCP2 (azul) y MCP3 (rojo). Letras diferentes significan diferencia significativa ($p < 0.05$) por la prueba de Tukey-Kramer.	69
Figura 15. Capacidad de adsorción de CAI a diferentes concentraciones iniciales (a). %CR (b) a diferentes concentraciones iniciales	70
Figura 16. Capacidad de adsorción de CAI en una muestra real a diferentes pH (a), %CR a diferentes pH (b)	71
Figura 17. Configuración del sistema de compostaje aerobio con captura de CO ₂	77
Figura 18. Producción acumulativa de CO ₂ en g (a) y mg de CO ₂ por cada gramo de muestra (b) debida a la degradación de MCPE (●), CS (○), MCPQ (▼), MCPQES (■) y la temperatura a la que se mantuvieron las columnas a lo largo del proceso (□).....	80
Figura 19. Pérdida de masa de muestra MCPE y MCPQ en pilas de composta (a) y perfiles de temperatura del proceso de compostaje (b)	82
Figura 20. Deterioro y disminución de tamaño de MCP	82
Figura 21. Micrográficas SEM de MCP antes (a) y después (b) del proceso de compostaje..	83
Figura 22. Espectros FTIR de muestras MCPE (a) y MCPQ (b) antes y después del proceso de compostaje	84
Figura 23. Imagen obtenida por microscopio óptico de campo claro de muestra de composta teñida con rosa de bengala.....	85

Glosario

CS	quitosano
CAI	colorante azul índigo
PCL	poli- ϵ -caprolactona
MCP	composito de CS y PCL
CW	Blanco de calcofluor
E%	porcentaje de erosión
X_0	masa seca de MCP
X_E	masa húmeda de MCP después de contacto con agua acidificada
S%	porcentaje de hinchamiento
X_S	masa húmeda de MCP después de contacto con agua desionizada
APS	tamaño de poro promedio
V_m^a	capacidad de adsorción de monocapa
a_s	área superficial específica
L	número de Avogadro
σ_m	área molecular ocupada por una molécula de N_2
ϵ_{des}	eficiencia de desorción
C_{ads}	concentración de metales pesados retenida de MCP
C_{des}	concentración de metales en la solución de desorción
ϵ_{ads}	eficiencia de adsorción
C_0	concentración inicial de metales en muestra problema
MCPA	composito de CS y PCL después del proceso de adsorción

TRH	tiempo de retención hidráulica
PS	solución de metales pesados sintética a pH 6
q_t	capacidad de adsorción
C_t	concentración de contaminante en la muestra problema en el tiempo t
m	masa de adsorbente
v	volumen de muestra tratada
t_b	tiempo de rompimiento
t_e	tiempo de agotamiento
MTZ	zona de transferencia de masa
Z	altura del lecho
V_{eff}	volumen de efluente tratado en columna
Q	flujo volumétrico
t_{total}	tiempo total de tratamiento
m_{total}	masa total de metal alimentada en la columna
R%	porcentaje de remoción
q_{total}	cantidad de metal retenido en la columna
q_{eq}	capacidad máxima de la columna
N_0	concentración de saturación
K_{AB}	constante de velocidad de Adams-Bohart
U_0	velocidad superficial
K_T	constante de velocidad de Thomas
q_0	capacidad en el equilibrio de adsorción de Thomas

K_{YN}	constante de velocidad de Yoon-Nelson
τ	tiempo requerido para retener el 50% de la concentración inicial de adsorbato
A	área bajo la curva de rompimiento
%D	porcentaje de desorción en continuo
%CR	porcentaje de colorante removido
AWCD	desarrollo de color promedio
OD _i	valor de densidad óptica
H'	índice de diversidad metabólica de Shannon y Weaver
%D _t	porcentaje de biodegradación

1. Introducción

La actividad humana genera una gran cantidad de efluentes y éstos contienen una gran cantidad de sustancias tóxicas que al ser liberadas al medio ambiente se corre el riesgo de que entren en contacto con diferentes sistemas biológicos. Algunas de estas sustancias son los elementos químicos metálicos o metales pesados como el hierro, cromo y plomo, entre otros, así como los colorantes sintéticos. Según el Departamento de Salud de los Estados Unidos, a largo plazo, la exposición a estos químicos como el plomo ha resultado en una disminución de las funciones del sistema nervioso. En pruebas de toxicidad se mostraron que la mayoría de colorantes de la industria textil no son particularmente tóxicos, pero su persistencia y largos tiempos de exposición son de particular preocupación por posibles efectos crónicos que incluyen daño mutagénico y carcinogenicidad hacia la biota (Dellamatrice *et al.*, 2016).

Los métodos físicos, químicos y biológicos para remover metales han sido ampliamente investigados y/o aplicados, como la oxidación convencional, precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración por membrana, coagulación y floculación, flotación, y métodos electroquímicos (Wang *et al.*, 2009). La oxidación convencional consiste en la adición de un oxidante al agua que reacciona directamente con el contaminante deseado formando especies insolubles que precipitan y pueden extraerse por sedimentación o filtración, lo cual implica la combinación de dos métodos diferentes, la reacción puede ser relativamente lenta (Howe *et al.*, 2017). La precipitación química a pesar de ser un método económico y simple no funciona a concentraciones de metales muy bajas. Por otro lado, el intercambio iónico ha sido ampliamente utilizado, sin embargo, las resinas que se utilizan requieren ser regeneradas por agentes químicos los cuales podrían ocasionar contaminación secundaria. La filtración por membrana es una tecnología bastante costosa y compleja pero capaz de remover metales pesados con alta eficiencia con un flujo de operación bajo. La coagulación y floculación implica el

consumo de sustancias químicas y la producción de una gran cantidad de lodos que posteriormente son difíciles de tratar. El método de flotación ofrece una gran cantidad de ventajas como alta selectividad, alta eficiencia de remoción y baja producción de lodos, todo esto a un muy alto costo tanto de inversión inicial como de mantenimiento y de operación. Los métodos electroquímicos son reconocidos por ser métodos rápidos y fáciles de controlar que producen excelentes rendimientos, pero, al igual que la flotación, requieren de gran inversión sin contar con el costo de suministro de energía. Alternativamente, el proceso de adsorción es uno de los métodos más efectivos para remover metales pesados del agua (Crini, 2005) (Tabla 1).

Tabla 1. Comparación de tecnologías aplicadas a la remoción de metales pesados

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Precipitación química	• Coagulantes de bajo costo • Tecnología fácil de manejar	• Grandes requerimientos de coagulantes • Genera gran cantidad de residuos difíciles de procesar
Intercambio iónico	• Alta selectividad • Los materiales pueden ser regenerados	• Materiales no biodegradables
Filtración por membrana	• Alta eficiencia • Requerimiento de poco espacio para operar	• Alto costo
Métodos electroquímicos	• Fácil aplicación • Menor producción de residuos	• Alto costo energético
Adsorción	• Materiales biodegradables que se pueden regenerar • Alta selectividad	• Obtención de materiales puede suponer un alto costo

Los métodos de adsorción llevados a cabo por materiales de relativamente bajo costo y de origen natural son reconocidos como una alternativa económica y ecoeficiente para el tratamiento de aguas con bajas concentraciones de metales pesados (Fu & Wang, 2011) (Tabla 2).

A pesar de que todos estos métodos funcionan como tratamiento para remover metales pesados del agua, poseen ventajas y desventajas. Por lo que recientemente se ha tratado de desarrollar tecnologías más eficientes y económicos, tal es el caso de los adsorbentes que contengan polímeros biodegradables.

Tabla 2. Materiales naturales adsorbentes de metales pesados

Adsorbente, ión metálico	Capacidad (mg g⁻¹)	Remoción (%)	Referencia
Cáscara de papa, Co(II)	405	92	(Kyzas <i>et al.</i> , 2016)
Cáscara de trigo, Cu(II)	0.83	99	(Basci <i>et al.</i> , 2004)
Biocarbón de cáscara de cacahuete, Cd(II)	28.99	99.9	(Cheng <i>et al.</i> , 2016)
Grano de arroz, Pb(II)	416.61	74.54	(Fatima <i>et al.</i> , 2013)
Café agotado, Pb(II)	9.7	96	(Azouaou <i>et al.</i> , 2010)

Dentro de estos la quitina y sus derivados como el quitosano (CS) merecen particular atención. Estos biopolímeros representan una interesante alternativa como adsorbentes debido a su particular estructura, características fisicoquímicas, estabilidad química, alta reactividad y excelente selectividad a metales (Crini, 2005).

CS es un copolímero natural formado por 2-amino- β (1-4)-2-desoxy-D-glucopiranososa y 2-acetamida- β (1-4)-2-desoxy-D-glucopiranososa. Se obtiene por la desacetilación de la quitina, comúnmente encontrada en el exoesqueleto de crustáceos y en hongos (Figura 1).

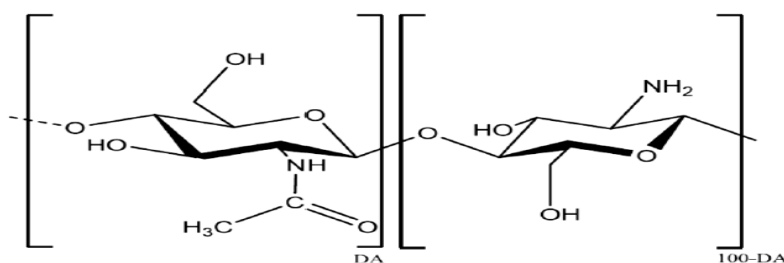


Figura 1. Esquema de la estructura del CS (DA=grado de actilación) (Shahidi, 1999)

La presencia de grupos amino e hidroxilos, distribuidos entre sus cadenas poliméricas, otorga al CS la capacidad de remover diferentes iones metálicos provenientes de efluentes ácidos como los provenientes de la industria minera así como de plantas hidrolíticas (Laus *et al.*, 2007). Esto es debido a que el nitrógeno de los grupos amino y el oxígeno de los grupos hidroxilo tienen un par de electrones que pueden formar enlaces de coordinación con los iones metálicos (Figura 2) (Rangel-Mendez *et al.*, 2009).

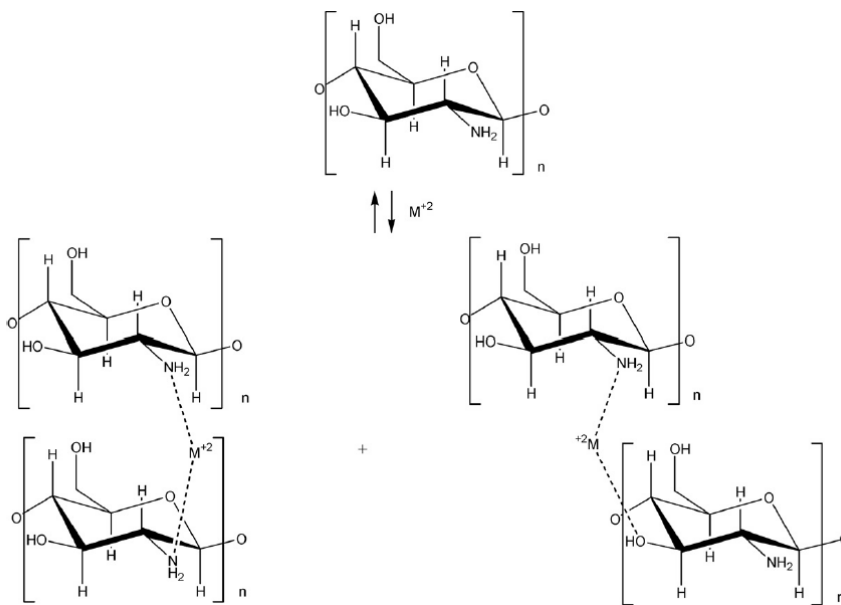


Figura 2. Mecanismo de interacción del CS con iones metálicos divalentes (Rangel-Mendez *et al.*, 2009).

Otro ejemplo de un contaminante muy común presente en los efluentes industriales es el colorante azul índigo (CAI), como uno de los colorantes naturales más importantes. CAI puede ser extraído de las hojas y tallos de las plantas de la especie *Indigofera tinctoria*, la cual es cultivada en África, India y al sureste de Asia (Saikhao *et al.*, 2018). Dicho colorante se caracteriza por poseer grupos cetónicos en su estructura química los cuales lo hacen insoluble en agua y poco soluble en solventes orgánicos como el tetracloruro de carbono, cloroformo (0.001 g L^{-1}) y el etanol (Jiwalak *et al.*, 2018).

El CAI ha sido ampliamente usado como un colorante en la industria textil, debido a ello es la materia prima principal para el teñido de fibras celulósicas; sin embargo, su uso genera aguas residuales que al contener dicho colorante se caracterizan por ser de color azul oscuro por lo que dicho efluente debe ser tratado empleando métodos fisicoquímicos para la eliminación de partículas de éste (Albuquerque *et al.*, 2013). Los métodos tradicionales de eliminación del colorante son los métodos físicos, químicos y biológicos de tratamiento (Tabla 3). Por ejemplo, coagulación con lodos, adsorción con carbón activado, oxidación y descomposición con hongos han sido utilizados para el tratamiento de agua contaminada. Sin embargo, existen varias deficiencias que acompañan a estos materiales, tales como lento consumo del contaminante, baja capacidad de remoción o dificultad para reciclar el material (Zhu *et al.*, 2016).

Tabla 3. Métodos de remoción de CAI

Tecnología	Condiciones	Colorante removido (%)	Referencia
Electrooxidación	Ánodo: TiO ₂ Cátodo: Grafito Volumen: 120 mL pH: 7 Tiempo: 120 min Voltaje: 20.3 V	92.9	(Bakaraki Turan et al., 2021)
Degradación por hongos	<i>Aspergillus</i> HIT 100 rpm pH : 7.0 T (° C): 28 48 h	96	(Valdez-Vazquez et al., 2020)
Lodo activado en SBR Anaerobio/Aerobio	Anaerobio: 48h Aerobio: 6h pH: 6.8-7.2 Volumen operacional: 6L	78.4	(Shoukat et al., 2019)
Adsorción con carbón activado	Flujo: 0.5 mL min ⁻¹ C ₀ : 100 mg L ⁻¹ T (° C) : 15 – 40 pH : 7.8	76.5	(Khadhri et al., 2019)

Recientemente el uso de materiales biodegradables en diferentes áreas industriales ha aumentado de manera acelerada. Existen reportes de la completa degradación del CS y la poli-ε-caprolactona (PCL) en condiciones de compostaje industrial (Funabashi & Ninomiya, 2007; Oberlintner et al., 2021). La biodegradabilidad de dichos materiales no solo depende de su composición y distribución sino también de las condiciones del ambiente donde se lleva a cabo la degradación gracias a la acción de los microorganismos (Ruggero et al., 2020).

El compostaje es un proceso biológico por medio del cual la materia orgánica es degradada debido a la actividad enzimática de microorganismos, principalmente termófilos, obteniendo como productos finales biomasa y CO₂. Las fases

características de dicho proceso son: (1) pretratamiento mecánico en el cual se reduce el tamaño de partícula y se remueve todo el material no compostable, (2) la fase de adaptación de los microorganismos de al menos una semana de duración en la que inicia el proceso biológico, (3) la fase termofílica en la que la degradación se lleva a cabo a una mayor velocidad y se alcanzan temperaturas de entre 60-70°C, (4) la fase de maduración en la que la actividad microbiana disminuye y con ella la temperatura hasta temperatura ambiente y (5) una fase de tamizado con el fin de remover la materia orgánica que no alcanzó a ser degradada y así aumentar la calidad de la composta (Ruggero *et al.*, 2020).

2. Antecedentes

Laus *et al.* (2007) y Rangel *et al.* (2009) comprobaron que por sí solo, en diferentes tipos de morfologías, el CS tiene una gran capacidad de adsorber iones metálicos como el Al(III) y Cu(II). Laus y colaboradores emplearon CS para remover Cu(II), mientras que Rangel y colaboradores lo emplearon para Cd(II) y Pb(II). Sin embargo, estos autores informaron que la capacidad se ve afectada a pHs menores a 5 y mayores a 7. Otra observación de interés que hacen Rangel *et al.* es el efecto que tiene la materia orgánica, la cual al ser rica en átomos de oxígeno pueden unirse covalentemente con los iones metálicos. Además, estudiaron la afinidad que tiene el CS por ciertos metales resultando Cu(II)>Cd(II)>Pb(II).

Se han realizado diversos estudios empleando compósitos de CS, Monier & Ayad (2012), Wan *et al.* (2013) y Jiang *et al.* (2014) quienes utilizaron sistemas batch con materiales cubiertos de CS, los cuales presentaron una eficiencia alta de remoción. Popuri *et al.* (2009) realizó trabajos en continuo en una columna de vidrio y determinando el tiempo de contacto o de residencia a aproximadamente 100min.

Otros derivados de CS consistieron en copolímeros, como lo informaron Zhu *et al.* (2016) que sintetizaron carboximetil celulosa-CS por amidación y utilizaron este

producto para la remoción de azul índigo. Observaron que utilizando la proporción de 1:1 de ambos materiales se alcanzó la mayor capacidad de adsorción de 23.8mg/g a los 20 min de tratamiento. Logrando una eficiencia del 88.2%. De igual manera, reportan que además de la adsorción física, los enlaces de hidrógeno que se forman entre los grupos funcionales del adsorbente y el adsorbato juegan un papel muy importante en la remoción.

Tabla 4. Comparación de adsorción de diferentes metales sobre CS

Contaminante	% Remoción	Concentración inicial (mg L⁻¹)	Capacidad de adsorción (mg g⁻¹)	Referencia
Fe (III)	100	112		Laus et al. 2007
Al(III)	100	66		
Cu(II)	100	0.2		
Pb(II)		100	7.45	Rangel et al. 2009
Cd(II)		100	1.79	
Cu(II)		100	0.63	
Cu(II)	98.4	100	124	Monier et al. 2012
Cd(II)	70.7	100	1.84	
Ni(II)	51.6	100	67	
Cu(II)		2000	18.83	Wan et al. 2013
Cr(VI)	100	200	106.5	Jiang et al. 2013
Cu(II)	94	500	87.9	Popuri et al. 2009
Ni(II)	96	500	120.5	
CAI	88.2	50	23.8	Zhu et al. 2016

El empleo de compósitos de CS con polímeros termoplásticos ha sido poco estudiado en remoción de metales, aunque si se han realizado estudios de

dispositivos de liberación controlada de fármacos hechos a base de CS y PCL en función del pH (Sahoo *et al.*, 2010).

Como antecedentes directos de este estudio doctoral se tiene a Velasco-Garduño *et al.* (2020), quienes evaluaron el compósito PCL-CS en la adsorción de iones de Cu(II) en soluciones modelo, determinándose una capacidad de remoción de 62.5 mg g^{-1} ; de igual manera fue posible determinar las propiedades mecánicas del material lo que permitió mostrar la capacidad de reúso del material.

Asimismo, como parte del trabajo para obtener el grado de maestría (Martínez, 2018) se determinó la capacidad de remoción Fe(III), Zn(II) y Cu(II) en soluciones problema en procesos batch y en continuo por un compuesto extrudido de CS mezclado con PCL que actuó como fase continua de esta mezcla. La capacidad máxima de adsorber estos iones resultó ser mayor para el ion Zn(II) (165 mg/g) seguida por el ion Fe(III) (10.72 mg/g) y por último el ion Cu(II) (4 mg/g). Cabe recalcar que estos iones se encontraban en una misma solución. Al realizar observaciones por SEM (Figura 3) se determinó que el CS se aglomeró en agregados más grandes lo que disminuyó el área de contacto con el agua contaminada. De igual manera se observó que este compuesto fue muy poco poroso y los pocos poros presentes no se encontraban interconectados.

Debido a que en la actualidad se busca producir materiales biodegradables que no generen residuos se propone para el estudio doctoral, determinar su desempeño en aguas reales, así como evaluar la capacidad de adsorción de otros compuestos contaminantes del ambiente, así como la biodegradabilidad de los materiales utilizados.

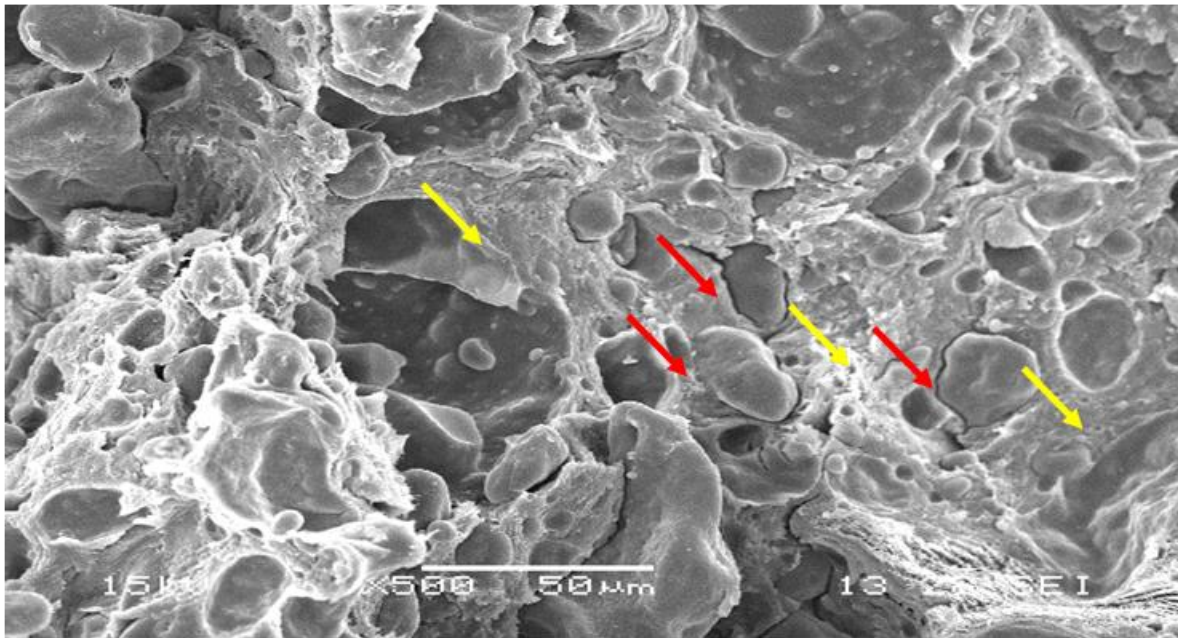


Figura 3. Micrografía electrónica de barrido del compuesto extrudido (x500). Las flechas rojas y amarillas señalan CS y PCL, respectivamente.

3. Justificación

El agua es uno de los recursos naturales esenciales para satisfacer necesidades vitales. Las industrias minera y textil aportan la mayoría de los efluentes que contaminan los cuerpos de agua nacionales. Estos efluentes contienen una alta concentración de colorantes y metales pesados que representan un riesgo potencial para el medio ambiente y la salud humana. En la actualidad existen pocos estudios estructurales de bioadsorbentes hechos a base de CS que operen en sistema continuo y como factores cómo la porosidad, capacidad de retención de agua y el pH afectan su capacidad de adsorción de los contaminantes.

4. Hipótesis

La composición y pH de la muestra afectan la capacidad de adsorción de un compuesto extrudido de contaminantes persistentes del agua.

5. Objetivo General

Estudiar los efectos que tienen la composición, estructura y pH de la muestra en la capacidad de adsorción de contaminantes persistentes del agua de un compósito extrudido.

6. Objetivos particulares

- Determinar el porcentaje de hinchamiento, porcentaje de erosión, área superficial específica y estructura química por FTIR del compósito.
- Establecer las condiciones del proceso de adsorción de acuerdo con las características del agua tratada.
- Establecer el mecanismo de adsorción de metales pesados Cu, Zn y Fe.
- Establecer las condiciones del proceso de desorción de acuerdo con el mecanismo propuesto
- Determinar el porcentaje de degradación del compósito durante el proceso de compostaje
- Determinar el porcentaje de remoción de CAI en una muestra real y en una solución problema.

7. Etapa I: Compósito MCP

En este capítulo se presenta la metodología empleada para la preparación y caracterización del compuesto de CS y PCL (MCP). Los datos de isoterma y cinética se ajustaron con modelos de Freundlich y de pseudo-segundo orden, respectivamente. Las capacidades de equilibrio de adsorción a pH 6 de Zn (II), Cu (II), Fe (II) y Al (III) fueron $159.25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $4.19 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $10.88 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, y $1.846 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. El material adsorbente perdió aproximadamente un 6% de la masa inicial en los procesos de adsorción-desorción. El adsorbente mantuvo una buena capacidad de adsorción de Cu después de tres ciclos.

7.1. Metodología

7.1.1. Preparación del compuesto de CS y PCL (MCP)

Por medio de un molino de aspas se redujo el tamaño de partícula del CS, $< 177\mu\text{m}$, se secó en un horno a 35°C por 24h. En un baño de temperatura controlada a 69°C se mezcló con PCL en relación 2:1 (CS:PCL) y se adicionó una solución de acetato de sodio (2%) y ácido acético (0.2M) (Martínez *et al.*, 2022). Posteriormente esta mezcla se hizo pasar por un extrusor (LE-075, Custom Scientific Instruments) con cabezal de tubo firme. Las condiciones de trabajo del extrusor fueron: Temperatura del rotor = 65°C ; Temperatura del cabezal = 75°C y una separación entre el rotor y el cabezal de 0.05in. Se obtuvieron pellets de forma cilíndrica de 1cm de largo y 0.2 cm de diámetro.

7.1.2. Tinción con blanco de calcofluor

Cortes transversales de MCP (0.5mm) se suspendieron en 3mL de buffer de fosfatos (pH 7.2) con 30 μL de reactivo de blanco de calcofluor (CW) y se agitaron en vórtex por 20s. Después de 2h de reacción, las muestras se separaron por decantación y fueron observadas en microscopio con luz fluorescente en un microscopio Axiostar plus (Carl Zeiss, Jena, Alemania). Con esta prueba se evaluará la distribución de los polímeros en el material extrudido.

7.1.3. Erosión

Debido a que el CS es soluble en soluciones ácidas la erosión (E%) es un parámetro de importancia en la aplicación de tratamiento de efluentes contaminados. La erosión se determinó colocando 29 ± 9 mg de MCP en 10 mL de agua desionizada en un frasco de vidrio adicionando HCl (1N) hasta alcanzar el pH de 4. Las muestras se recuperaron por decantación y se llevaron a peso constante. El proceso se repitió cada 24h para determinar la pérdida de masa usando la Ecuación (1):

$$E\% = \frac{X_0 - X_E}{X_0} \times 100 \quad (1)$$

donde X_0 es la masa de pellet seco antes del contacto con el agua acidificada y X_E es la masa después de estar en contacto con el agua acidificada. Todas las mediciones se llevaron a cabo por triplicado.

7.1.4. Hinchamiento

El porcentaje de hinchamiento de MCP (S%) es un parámetro de importancia debido a que la capacidad de retener agua del material puede influir en la capacidad de adsorber contaminantes. Este se determinó colocando la muestra (29 ± 2 mg) en tubos de rosca, se adicionaron 10 mL de agua desionizada y se colocaron en una cámara bioclimática HPP260 (Mettler, Schwabach, Alemania) a 25°C y una humedad relativa (RH) de 45%. La muestra se recuperó cada 24h, se colocó en un filtro de papel Whatman para remover el agua superficial y se pesó (X_S). Todas las mediciones se llevaron a cabo por triplicado. Se utilizó la Ecuación 2 para calcular la cantidad de agua retenida en los pellets:

$$S\% = \frac{X_S - X_0}{X_0} \times 100 \quad (2)$$

7.1.5. Morfología y Porosidad

Se obtuvieron micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de MCP por medio de un microscopio JSM-5900 1v (JEOL, Tokio, Japón). Estas micrografías fueron convertidas en imágenes blanco y negro de 8-bits en donde las áreas blancas representan los espacios vacíos y las áreas negras representan la superficie sólida. Estas imágenes binarias fueron analizadas como partículas utilizando el software ImageJ 1.53^a (Instituto Nacional de la Salud, Bethesda, MD, USA) para determinar la porosidad superficial y el tamaño de poro promedio (APS) (AlMarzooqi *et al.*, 2016). De igual manera se determinó el área superficial específica y el volumen de poro de MCP por medio de la técnica de la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K utilizando un equipo Micro 200 (3P Instruments, Leipzig, Alemania). La desgasificación de MCP se llevó a cabo por 12h a 313.5 K. El área superficial específica se calculó utilizando la

Ecuación (3) (Steele, 1983), de la capacidad de monocapa, V_m^a , expresado en unidades cm^3 (STP)/g,

$$a_s = \frac{V_m^a L \sigma_m}{2.24 \times 10^{22}} \quad (3)$$

donde L es el número de Avogadro y σ_m es el área ocupada por una molécula de N_2 adsorbida en la monocapa que comúnmente tiene un valor de 0.162 nm^2 . La capacidad de monocapa, V_m^a , y el parámetro energético C , se determinaron por medio de la linealización de la Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (4) (Steele, 1983):

$$\frac{p/p^0}{V(1-p/p^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (4)$$

donde V es la cantidad específica de N_2 adsorbido a la presión relativa (p/p_0) por gramo de adsorbente. (unidades de volumen a la -1)

7.1.6. Desorción y reutilización

Se probaron soluciones ácidas para llevar a cabo la desorción de iones metálicos. Para esto, muestras de MCP (0.01g) fueron colocadas en 10 mL de soluciones de Fe, Zn y Al (90, 420 y 80 mg L^{-1} respectivamente) por 120 min en agitación a 50 rpm (Martínez, 2018). Los diagramas de distribución de especies de estos iones se encuentran en el **Anexo I**. Los ensayos en condiciones ácidas se llevaron a cabo utilizando HNO_3 o HCl en concentraciones de 0.05, 0.1 y 0.5 N (Abdolali *et al.*, 2017; Futralan *et al.*, 2020; Guibal, 2004; Upadhyay *et al.*, 2021). Las muestras contaminadas previamente fueron colocadas en contenedores de vidrio con 10 mL de las diferentes soluciones de desorción y se dejaron en agitación a 50 rpm por 120 min a 25°C . La concentración de metales pesados en las soluciones de desorción se determinó por espectroscopía de absorción atómica (AAS) (Varían 200Fs) una vez transcurridos los 120 min y la eficiencia de desorción (ϵ_{des}) se calculó utilizando la Ecuación (5):

$$\epsilon_{des} = \left(\frac{C_{des}}{C_{ads}} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$C_{ads} = C_0 - C_t \quad (6)$$

donde C_{ads} es la concentración de metales pesados retenida en MCP al equilibrio, C_{des} es la concentración de metales pesados en las soluciones de desorción, C_0 es la concentración inicial de metales pesados y C_t es la concentración de metales pesados en el tiempo. Los resultados de estos ensayos se compararon con los resultados obtenidos al desorber los iones metálicos con soluciones de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (15 g L⁻¹) con NaOH 0.25 N (pH 12.8) y 0.5 N (pH 13.6) (Martínez, 2018).

Con el fin de evaluar la reutilización de MCP se realizaron seis ciclos de adsorción-desorción a las mismas condiciones antes mencionadas solo que en este caso se utilizó una solución sintética de metales pesados que contenía Cu (II), Pb (II), Zn (II), Fe (II), Cd (II) y Al (III) a una concentración de 10 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹, 334 mg L⁻¹, 22 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹ y 4 mg L⁻¹, respectivamente (en el Anexo I se muestran los DZP de esta solución). En el caso del proceso de desorción se utilizaron las soluciones tanto de ácido como de EDTA que resultaron en una mayor ϵ_{des} . La eficiencia de adsorción (ϵ_{ads}) de cada uno de los ciclos se calculó utilizando la Ecuación (7):

$$\epsilon_{ads} = \left(\frac{C_{ads}}{C_0} \right) \times 100 \quad (7)$$

7.2. Resultados y discusión

7.2.1. Caracterización MCP

La tinción con CW sobre la superficie y la sección transversal reveló la distribución de los polímeros en el material extruido. El CW se une a los enlaces glucosídicos β -1,4 presentes en el CS emitiendo fluorescencia. En la Figura 4b y 4d podemos observar cómo el CS (parte fluorescente señalada con flechas) forma aglomerados de aproximadamente 100 μ m y se encuentra disperso en la red de PCL (parte no fluorescente) resultado de la mezcla de ambos a una temperatura por encima del punto de fusión de este último.

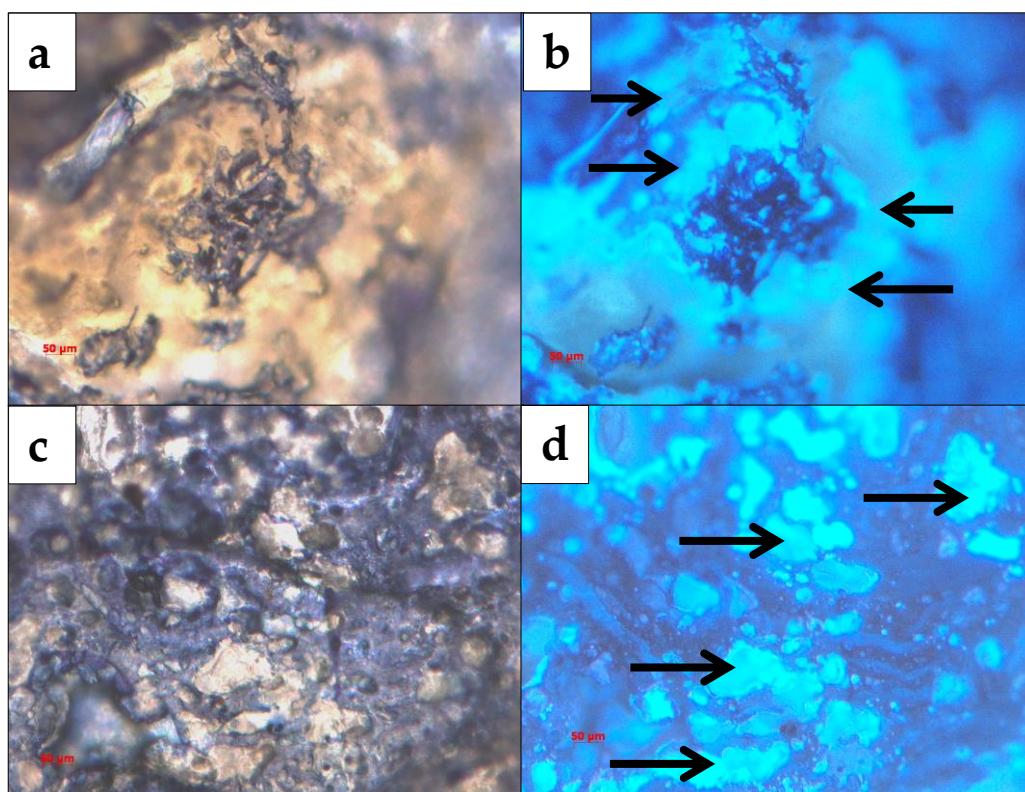


Figura 4. MCP teñido con CW en campo claro (a, c) e iluminados con lampara de fluorescencia (b, d). Flechas señalan CS.

La isoterma de fisisorción (Figura 5) mostró un bajo volumen de N₂ adsorbido y no muestran evidencia de que haya ocurrido histéresis asociada a la presencia de poros en el intervalo de 2 a 50 nm. El volumen de poro, V_p , fue de 0.004 cm³ g⁻¹ y se determinó leyendo de la isoterma a una presión relativa cercana a uno (e.g., $p/p_0 = 0.98$), y el área superficial específica mediante el método BET resultó ser de 2.09 m² g⁻¹. El ajuste del modelo BET se llevó a cabo en el intervalo de presión de 0.4 a 0.6 de acuerdo con el criterio de consistencia.

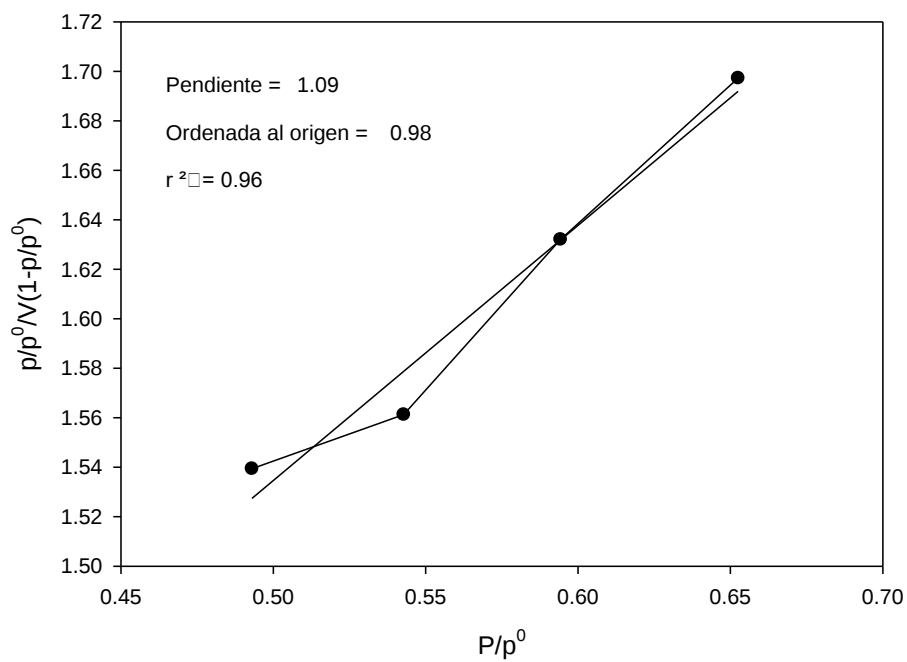
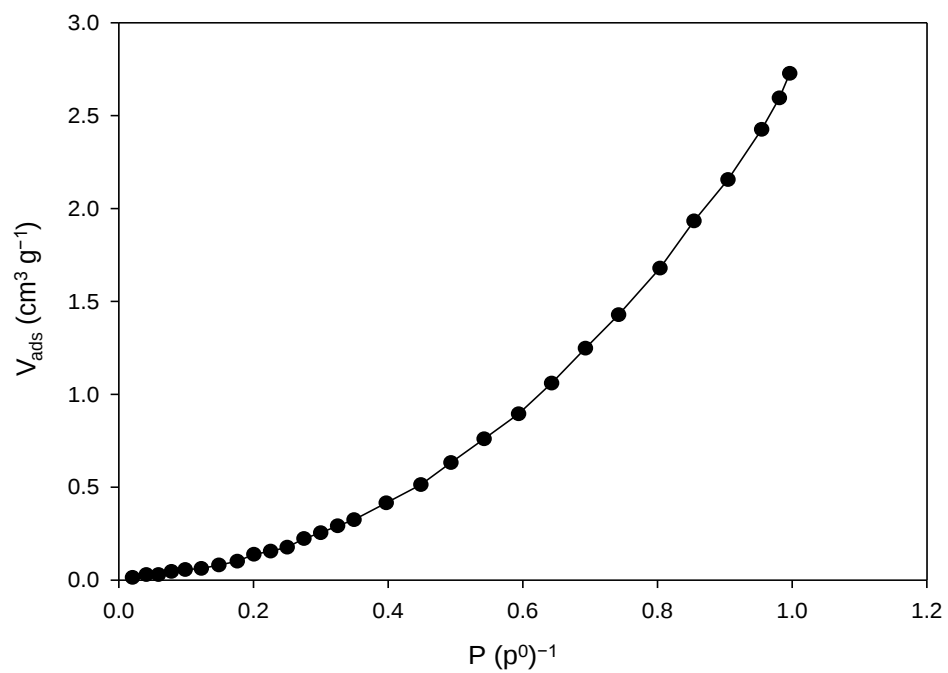


Figura 5. Isoterma de fisisorción de N_2 de MCP y ajuste BET

Como podemos observar en la figura 6a, MCP mostró poros abiertos con forma de hendiduras y canales curvos, algunos de estos con aperturas en ambos extremos mucho más largos que aquellos que se encontraban cerrados. Se estimó un tamaño de poro promedio de $4.68 \pm 3.27 \mu\text{m}$ y una porosidad aparente de $5.10 \pm 1.12 \%$ por medio de procesamiento de imágenes de micrografías SEM de la sección transversal (Figura 6a-d)

El S% alcanzó un equilibrio de 85.77% después de 24h, después de ese tiempo la cantidad de agua retenida permaneció constante (probabilidad muestral (p) > 0.05) (Figura 7a). Previamente, Wu (2005) y Bikiaris *et al.* (1998), reportaron que un alto contenido de CS en mezclas con poliésteres fundidos tendrían a incrementar la absorción de agua. Esto debido principalmente a la presencia de grupos amino e hidroxilo en el CS que son capaces de formar enlaces con moléculas de agua reteniéndola. Por la tanto una buena capacidad de absorción de agua puede

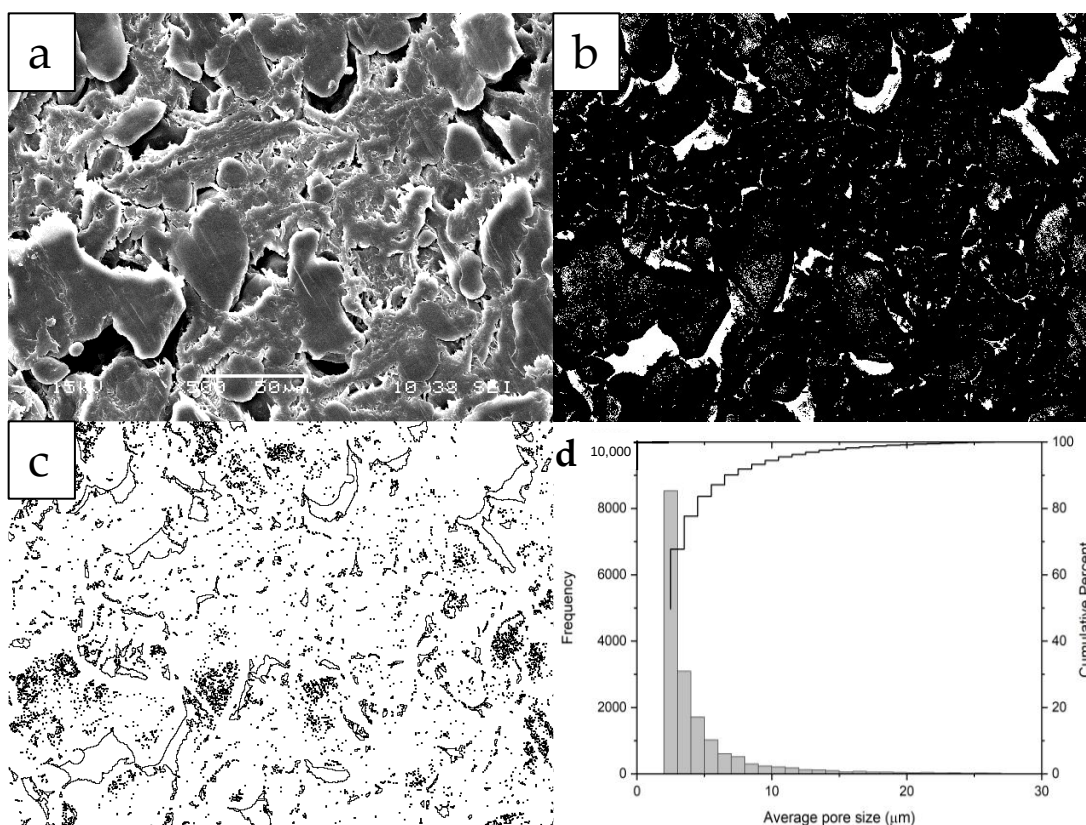


Figura 6. Micrografía SEM de MCP (a), imagen binaria de MCP (b), análisis de partículas usando ImageJ (c) y distribución del tamaño de poro promedio (d).

estar relacionado con un mayor número de grupos amino disponibles, y al ser estos los responsables de la adsorción de metales pesados, puede estar también relacionado con un incremento en la capacidad de remoción de estos contaminantes (Guibal, 2004). Cabe mencionar que el E% de MCP no cambió significativamente ($p > 0.05$) después de 120 h, incluso a un pH 4 que favorece la solubilidad del CS (Figura 7b).

La estructura química del CS así como de MCP antes y después de los procesos de adsorción (MCPA) se analizó por medio de ATR-FTIR en un equipo Spectrum 100 (Perkin Elmer, Boston, MA, USA).

El espectro FTIR de CS muestra las bandas características a 3260 cm^{-1} asignada al movimiento de estiramiento del grupo amino, el cual está correlacionado con el movimiento de estiramiento del grupo carbonilo en el enlace amida de la quitina, 1578 cm^{-1} , ya que ambos se modifican en el proceso de desacetilación y que coinciden con la vibración debido a la flexión del grupo metilo en el enlace acetamida (Figura 8). Como se puede observar en el espectro FTIR de MCP las bandas asignadas a los grupos amino y amida del CS no disminuyen en intensidad por lo que podemos concluir que estos grupos funcionales no interactúan con la PCL durante el proceso de extrusión y permanecen disponibles para la adsorción de iones metálicos.

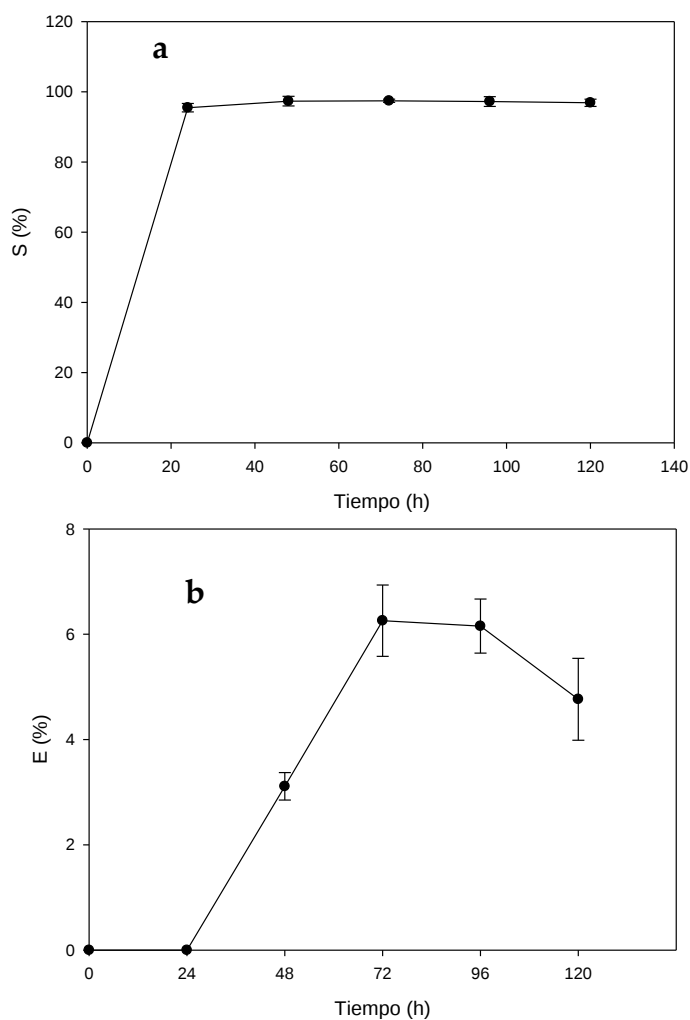


Figura 7. Hinchamiento de MCP a 25°C y RH de 45% (a) y erosión en una solución ácida (pH 4) (b).

El espectro FTIR de MCP y MCPA se muestran en la Figura 8 y en el cual se muestran las interacciones entre los adsorbatos y el adsorbente. El incremento en la intensidad de la banda a 580 cm^{-1} está relacionado a las vibraciones debidas a la interacción Cu-N y Cu-O (Mekahlia & Bouzid, 2009). Adicionalmente, las vibraciones debidas al movimiento de flexión del grupo amino que aparecen a los 1559 cm^{-1} disminuyen y se desplazan $\sim 9\text{ cm}^{-1}$ después del proceso de adsorción, indicando que este grupo funcional está involucrado en la formación del complejo metálico. El grupo hidroxilo secundario del C3 (1076 cm^{-1}) y el hidroxilo primario del C6 (1027 cm^{-1}), relacionados con la interacción Cu-O en MCPA, se encuentran superpuestos por las

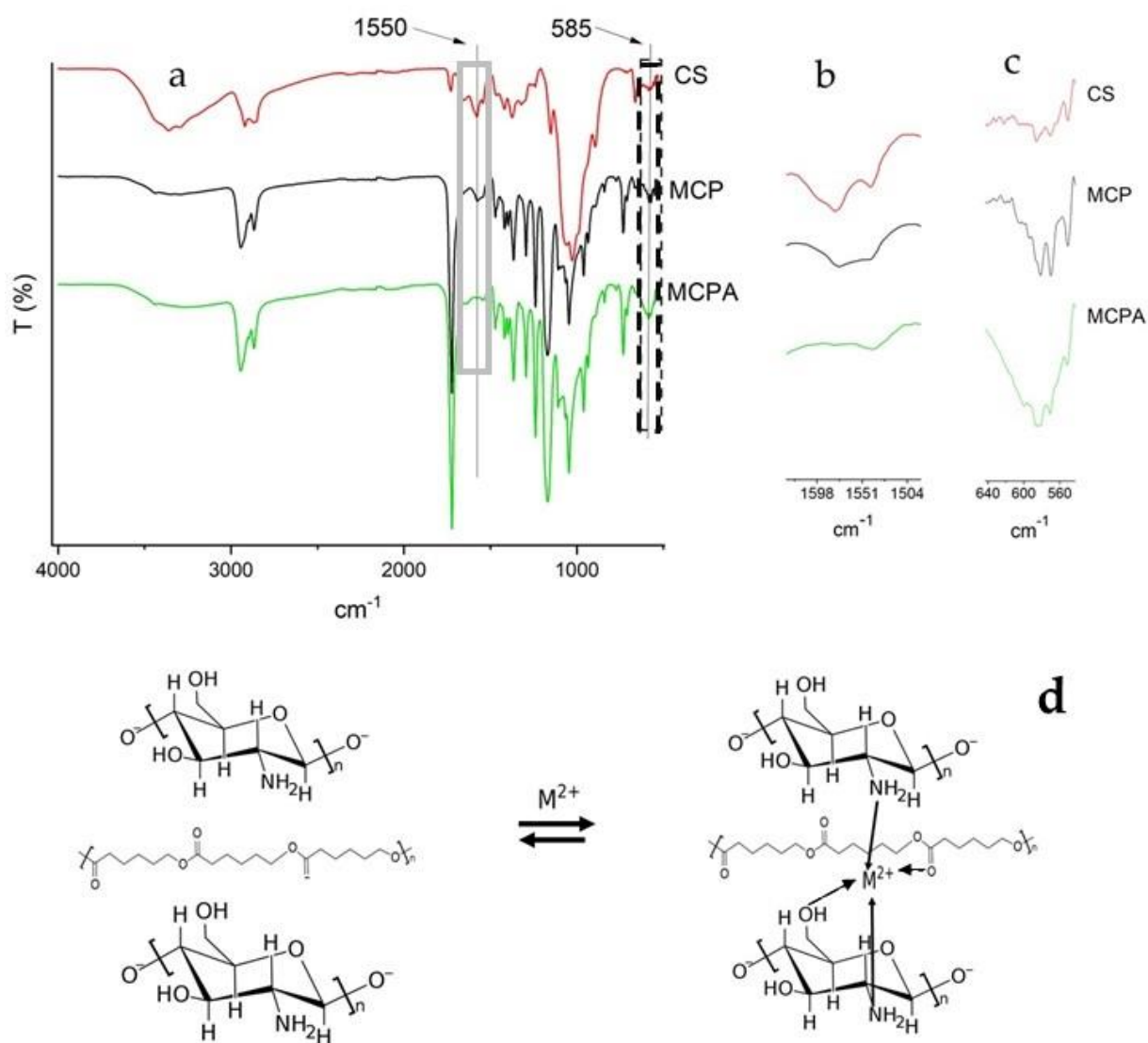


Figura 8. Espectros FTIR del CS y MCP antes y después del tratamiento de adsorción (MCPA) (a), acercamiento a las regiones 1650-1400 cm^{-1} (b) y 650-550 cm^{-1} (c) y mecanismo de adsorción propuesto (d). El recuadro punteado gris representa las vibraciones debidas a la flexión N-H. El recuadro punteado negro muestra las vibraciones por estiramiento del complejo ion metálico-MCP.

bandas correspondientes a la PCL. Cabe destacar que los dos principales mecanismos, puente, en el que el Cu es acomplejado por dos cadenas paralelas de CS, y pendiente, en el cual el Cu es únicamente acomplejado con un átomo de N, descritos para el acomplejamiento CS-Cu involucran dos y un ligandos de nitrógeno, respectivamente (Guibal, 2004; Rex & Schlick, 1985). Rhazi *et al.* (2001)

demonstraron que predominaba la formación del complejo tipo pendiente, lo que significa una mayor estabilidad y menor disociación del complejo. En el caso del complejo CS-Fe un mecanismo similar fue descrito por Bhatia & Ravi (2000), en donde dos ligandos de tipo nitrógeno y dos de tipo oxígeno de diferentes unidades de CS están involucrados en la formación del complejo. Ellos también proponen que dos ligandos más de tipo oxígeno presentes en el medio pueden actuar estabilizando el complejo. La aparición de un hombro alrededor de los 1650 cm^{-1} podría implicar una interacción entre el oxígeno del grupo carbonilo de la PCL y los iones metálicos (Sownthari & Suthanthiraraj, 2013). De acuerdo con la literatura (Cuppett et al., 2006; Krežel & Maret, 2016; Pourbaix *et al.*, 1997; Rabajczyk & Namieśnik, 2014) y considerando que el cobre, cinc y hierro son elementos que se encuentran en forma divalente, el mecanismo de adsorción que se muestra en la Figura 8 propone dos ligandos de tipo nitrógeno de cadenas paralelas de CS y ligandos de tipo oxígeno que pueden provenir de la PCL o de aniones hidroxilo presentes en el medio.

7.2.2. Desorción y reutilización

Martínez *et al.* (2022) reportaron que la solución de EDTA que resultó en una mayor desorción de los iones metálicos fue la solución de EDTA (15%)/ NaOH (0.5N). Sin embargo, únicamente el Cu (II) fue desorbido casi por completo.

La ϵ_{des} con HCL (0.5N) alcanzó los valores máximos de $53.43 \pm 9.72\%$, $11.96 \pm 1.94\%$ y $41.81 \pm 12.05\%$ para Fe(II), Zn(II) y Al(III) respectivamente. Sin embargo, el E% después de proceso de desorción en condiciones ácidas (HCl 0.5N) fue también el más alto, lo que representa una desventaja en la reutilización de MCP. En el caso del proceso de desorción con HNO_3 tanto 0.05N como 0.5N, lograron la desorción completa de Fe (II) sin pérdida de masa de MCP. Sin embargo, el pellet de MCP perdió su forma original lo que lo hace inservible para reutilizarse. Este resultado podría confirmar que el mecanismo de adsorción es principalmente debido a interacciones electrostáticas. Los valores de ϵ_{des} de las soluciones ácidas se muestran en la Figura 9.

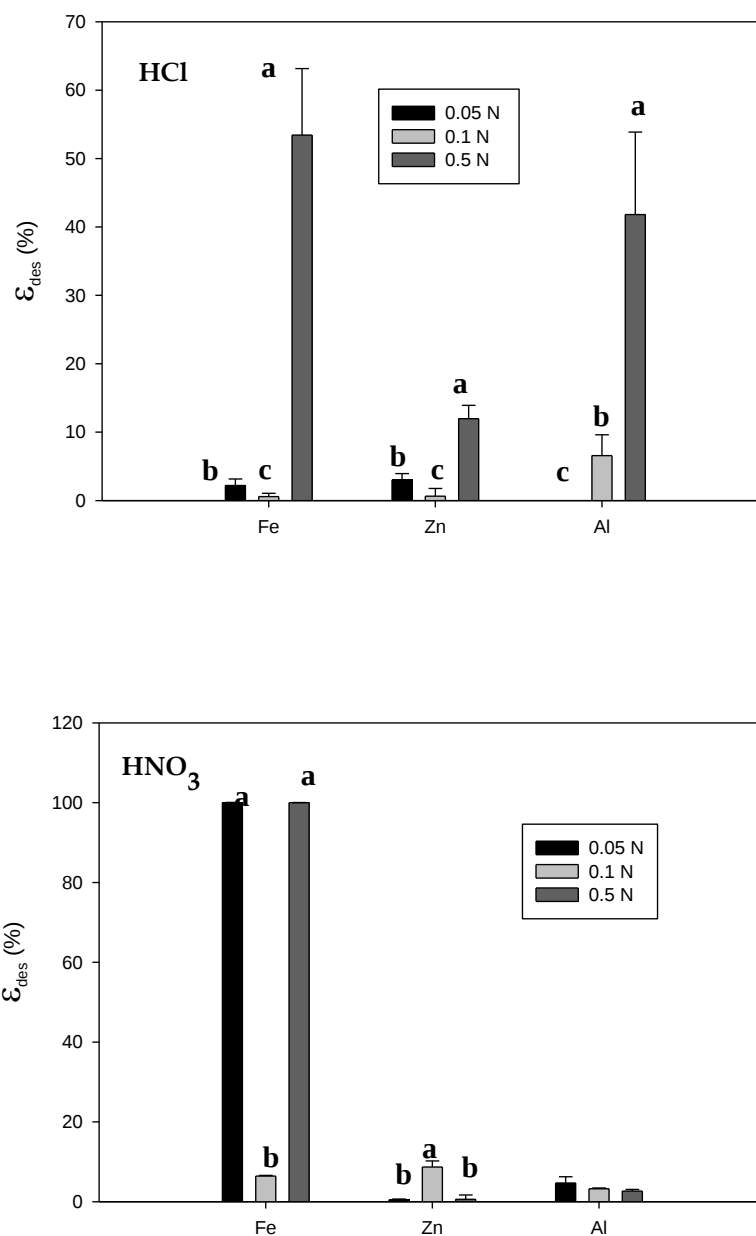


Figura 9. ϵ_{des} de Fe, Zn y Al con 10 mL de soluciones HCl y HNO₃ después de 120 min en agitación a 50 rpm. Letras diferentes muestran diferencia significativa de acuerdo con la prueba de comparación múltiple de Tukey-Kramer ($p < 0.05$).

La reutilización de MCP se probó adicionando muestras de ésta en una solución sintética que contenía diferentes metales por un ciclo de adsorción y, subsecuentemente, se llevó a cabo la desorción con la solución de EDTA/NaOH 0.5

N por un total de seis ciclos (Figura 10). La concentración de metales pesados se determinó por AAS. Se observaron valores altos de ϵ_{ads} en el primer ciclo para iones como Zn(II), Fe(II), Al(II) y Cu(II), lo que concuerda con lo reportado previamente (Martínez *et al.*, 2022). En el primer ciclo de desorción se logró la liberación del 100% de Cu(II) y Al(II) adsorbido en MCP. Zn(II) y Fe(II) solo fueron desorbidos en un 80% y 68%, respectivamente. En los ciclos de reuso posteriores, la ϵ_{ads} de Zn(II), Fe(II) y Cu(II) decrece considerablemente debido quizás la incompleta desorción de MCP en el primer ciclo dada la fuerte afinidad por estos iones. Sorpresivamente, a partir del segundo ciclo los valores de ϵ_{ads} de Pb(II) y Cd(II) aumentaron a $43.3 \pm 6.8\%$ y $62.3 \pm 2.1\%$, respectivamente, y se mantuvieron constantes hasta terminar los seis ciclos. Se ha reportado para el estudio de complejos formados por CS con otros iones metálicos que la eficiencia de adsorción aumenta debido a que el propio complejo CS-metal actúa como una base fuerte con afinidad por ácidos fuertes como lo son el Pb(II) y Cd(II), lo que podría explicar el aumento en la eficiencia una vez que iones como el Zn(II) y Fe(II) fueron adsorbidos (Shinde *et al.*, 2013).

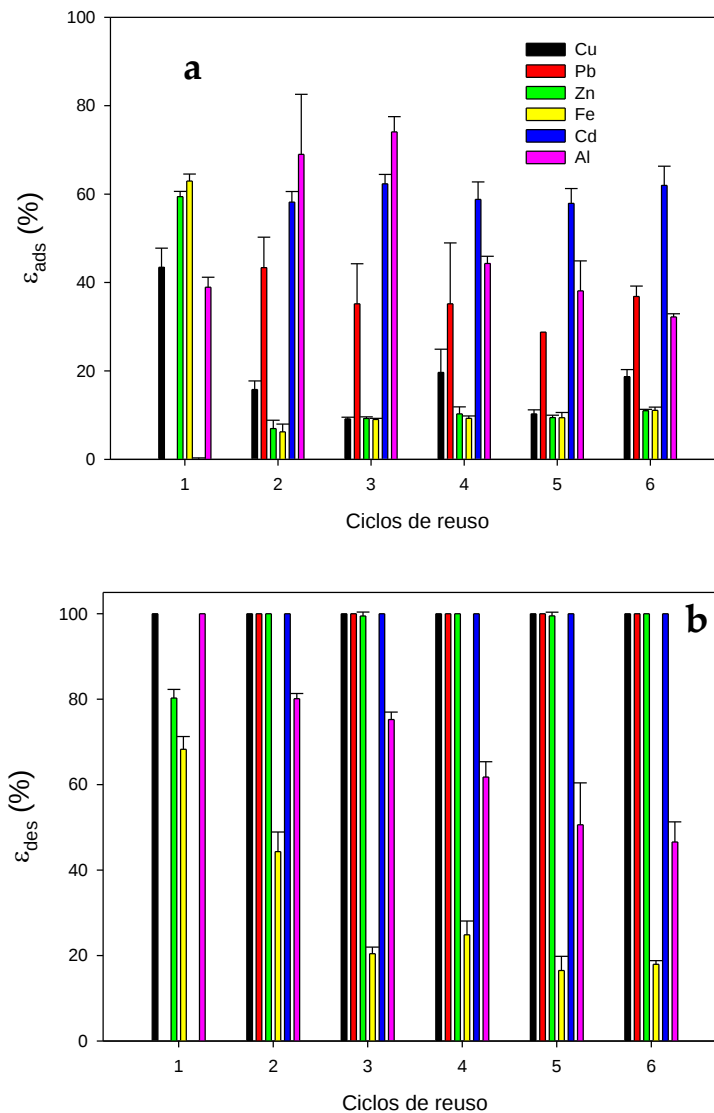


Figura 10. Eficiencia de adsorción (a) y eficiencia de desorción (b) de Cu (negro), Pb (rojo), Zn (verde), Fe (amarillo), Cd (azul) y Al (rosa).

1.1. Conclusiones parciales

MCP fue capaz de remover metales pesados del agua. Los metales adsorbidos fueron desorbidos con éxito y se lograron llevar a cabo seis ciclos de adsorción-desorción. Después de desorber MCP permanecía capaz de adsorber iones metálicos y aumentó la eficiencia de adsorber iones como Pb(II) y Cd(II) después del primer ciclo de adsorción-desorción. Por lo tanto, este compuesto podría ser útil para remover diferentes iones metálicos en un sistema en continuo y posteriormente

desorberlos. La evidencia experimental llevó a la conclusión de que es posible utilizar de manera exitosa MCP en múltiples ciclos para la remoción de contaminantes metálicos.

8. Etapa II: Adsorción de metales pesados en un sistema en continuo

En esta etapa se evaluó el desempeño de MCP en el tratamiento de efluentes contaminados con una variedad de iones metálicos en un proceso de adsorción en continuo. Además, se evaluó en efecto del pH en la adsorción.

8.1. Metodología

8.1.1. Adsorción de Cd y Pb

Al ser elementos bioacumulables tóxicos, su remoción de cuerpos de agua resulta de gran relevancia. Debido a esto, se realizaron experimentos en continuo haciendo uso de soluciones problema de diferentes concentraciones de estos metales pesados (50, 100 y 200 ppm) por separado. Se determinó la concentración de metales en el efluente a determinados tiempos (10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 y 150 min) y se analizaron los datos como se explicará más adelante en la sección 8.1.3.3.

8.1.2. Muestras de efluentes industriales reales

Se obtuvieron cuatro muestras de efluentes contaminados (ARF, ARQ, ARZ y ARS) de cuatro plantas mineras y procesadoras localizadas en la zona centro-norte y noreste de México. La concentración de metales pesados se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS) (Varían SpectraAA 220 FS, USA). Las curvas de calibración se encuentran en el Anexo III.

8.1.3. Experimentos de adsorción en columna

El sistema de adsorción en continuo se llevó a cabo en una columna (1 cm de diámetro interno y 7 cm de longitud) empacada con MCP (1.3 ± 0.03 g) para obtener una altura de lecho de 5.2 cm. Se utilizó una columna de las mismas proporciones

que contenía únicamente CS como blanco. Existen reportes previos de que la participación de la PCL en la adsorción es despreciable (Velasco-Garduño et al., 2020). Las soluciones de metales pesados y las muestras reales se hicieron pasar a través de la columna por medio de una bomba peristáltica (Bio-Rad Econo-Gradient pump, USA). El flujo se ajustó para cumplir los tiempos requeridos en la siguiente sección.

8.1.3.1. Determinación del Tiempo de Retención Hidráulica (TRH)

Diferentes TRH (20, 40, 60, 80, 100 y 120 min) se probaron para determinar el tiempo en el cual se alcanzaba el equilibrio en un sistema en continuo con una solución de metales pesados sintética a pH 6 (PS). PS se preparó disolviendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , FeSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en agua destilada usando como referencia las concentraciones encontradas en la muestra ARQ. Diferentes volúmenes de PS se hicieron pasar a través de la columna empacada a diferentes caudales y el efluente se colectó para determinar la concentración de metales pesados por medio de AAS. La capacidad de adsorción q_t (mg g^{-1}) se calculó por medio de la Ecuación 8.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{m} \quad (8)$$

8.1.3.2. Tratamiento de los efluentes de la industria minera

Las muestras ya caracterizadas (8.1.2) se trataron en el sistema de adsorción en continuo utilizando el TRH que resultó en una mayor capacidad (8.1.3.1). El tratamiento se llevó a cabo al pH original de las muestras, así como modificándolo a un pH de 6. El tratamiento completo de cada muestra se llevó a cabo por 48 h lo que representa 48 volúmenes de cada muestra tratados. El pH de las muestras se ajustó adicionando NaOH (0.1N) o HNO_3 dependiendo del pH de la muestra. La concentración de metales pesados se determinó mediante AAS (Varían 220FS, USA) y la capacidad de adsorción se calculó mediante la Ecuación 8.

La eficiencia de adsorción se calculó utilizando la Ecuación 9:

$$\varepsilon_{ads} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (9)$$

8.1.3.3. Análisis de los datos de columna

La curva de ruptura se trata de un perfil de “concentración en el efluente-tiempo” que describe el comportamiento dinámico de experimentos en columna (Calero *et al.*, 2009). La curva de ruptura se expresa como C_t/C_0 contra el tiempo y su forma se aproxima a la de una curva en S que establece la eficiencia inicial del proceso de sorción ($C_t/C_0 = 0.1$) (punto de rompimiento) y la estabilización del proceso de sorción ($C_t/C_0 = 0.9$) (punto de agotamiento) (Alexander *et al.*, 2017). El tiempo de rompimiento t_b (min) y el tiempo de agotamiento t_e (min) se utilizaron para conocer la zona de transferencia de masa (MTZ) dada como:

$$MTZ = Z \left(1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad (10)$$

donde Z es la altura del lecho (cm).

El volumen de efluente, V_{eff} (mL), puede ser calculado mediante la Ecuación 11:

$$V_{eff} = Q t_{total} \quad (11)$$

donde Q y t_{total} son el flujo volumétrico (mL min^{-1}) y el tiempo total de tratamiento (min), respectivamente.

La masa total de metal pesado alimentado a la columna (m_{total}) (mg) puede ser calculada mediante la Ecuación 12:

$$m_{total} = \frac{C_0 V_{eff}}{1000} \quad (12)$$

El porcentaje total de remoción ($R\%$) con respecto de la masa total puede calcularse de la siguiente manera:

$$\%R = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (13)$$

donde q_{total} es la cantidad de metal retenido en la columna (mg) y puede ser calculado del área bajo la curva del gráfico de la concentración adsorbida de metal

pesado C_{ads} ($C_{ads} = C_0 - C_t$) (mg L^{-1}) contra el tiempo t (min) y se calcula mediante la integración numérica de:

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ads} dt \quad (14)$$

donde t_{total} es el tiempo total de tratamiento (min), Q es el flujo volumétrico (mL min^{-1}) y A es el área bajo la curva de rompimiento.

La capacidad máxima de la columna (q_{eq}) (o adsorción de metal en el equilibrio) está definida por la Ecuación 15 como la cantidad total de metal sorbida (q_{total}) por gramo de sorbente (m) al final del tiempo total de tratamiento.

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (15)$$

8.1.4. Modelamiento de curvas de ruptura

En el diseño de adsorción por lecho fijo existen diferentes modelos que han sido desarrollados para describir y analizar el comportamiento dinámico de la columna así como estimar algunos coeficientes cinéticos. Algunos de los modelos mayormente usados se encuentran descritos a continuación.

8.1.4.1. Modelo de Adams-Bohart

El modelo de Adams-Bohart asume que la velocidad de sorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y la concentración de materia sorbida. Se utiliza comúnmente para describir la parte inicial de la curva de ruptura (Alexander *et al.*, 2017; Calero *et al.*, 2009; Kavianinia *et al.*, 2012). La ecuación de este modelo se expresa a continuación:

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0} \right] = K_{AB} C_0 t - \frac{K_{AB} N_0 Z}{U_0} \quad (16)$$

donde N_0 es la concentración de saturación (mg L^{-1}), K_{AB} es la constante cinética ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) y U_0 es la velocidad superficial (cm min^{-1}) definida como la relación del flujo volumétrico Q y la sección transversal del lecho (cm^2).

8.1.4.2. Modelo de Yoon-Nelson

El modelo de Yoon-Nelson está basado en la suposición de que la velocidad a la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y la probabilidad de rompimiento del adsorbato en el adsorbente (Alexander *et al.*, 2017; Calero *et al.*, 2009; Kavianinia *et al.*, 2012). El modelo se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right] = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (17)$$

donde t es el tiempo de medición (min), K_{YN} es la constante de velocidad (min^{-1}) y τ es el tiempo requerido para retener el 50% de la concentración inicial de adsorbato.

8.1.4.3. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es uno de los más estudiados para analizar curvas de ruptura. Este modelo asume que el equilibrio de adsorción sigue el modelo de Langmuir y la cinética está gobernada por la ecuación reversible de segundo orden. La forma linear del modelo de Thomas se muestra a continuación:

$$\ln \left[\frac{C_0}{C_t} - 1 \right] = \frac{K_T q_0 m}{Q} - K_T C_0 t \quad (18)$$

donde K_T ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) y q_0 (mg g^{-1}) son la constante de velocidad y el equilibrio de adsorción de los iones metálicos respectivamente.

8.1.5. Desorción y reutilización

Una vez que el proceso de adsorción se llevó a cabo, la columna de adsorción se vació y MCP se lavó con agua desionizada y se secó a 45°C por 24h. Posteriormente, la columna de adsorción se llenó de nuevo con la MCP y se le hizo pasar una solución de EDTA 15% con NaOH 0.5N al mismo TRH que el proceso de adsorción. El porcentaje de desorción se calculó con la ecuación 19:

$$\%D = \left(\frac{C_{des}}{q_{total}} \right) \times 100 \quad (19)$$

donde C_{des} es la concentración de metales pesados en la solución de desorción una vez que pasó a través de la columna.

Para evaluar la capacidad de MCP de ser reutilizada en continuo se realizaron cuatro ciclos de adsorción-desorción y se comparó el R(%) y %D al final de cada ciclo.

8.2. Resultados y discusión

8.2.1. Caracterización de efluentes industriales reales

Se determinaron las propiedades fisicoquímicas básicas de cuatro muestras las cuáles se muestran en la Tabla 5. De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana-001-SEMARNAT-2021 las descargas industriales cuyo destino sean ríos y demás cuerpos de agua deberán cumplir con los límites máximos permisibles de parámetros básicos como lo son la demanda química de oxígeno (DQO) (210 mg L^{-1}), concentración de nitrógeno total (35 mg L^{-1}) y sólidos suspendidos totales (SST) (84 mg L^{-1}). Con respecto a la concentración de metales pesados la Norma Oficial Mexicana permite un límite máximo permisible de Al (0.2 mg L^{-1}), Cd (0.4 mg L^{-1}), Cu (6 mg L^{-1}), Fe (0.3 mg L^{-1}), Pb (0.4 mg L^{-1}) y Zn (20 mg L^{-1}). Los elementos aluminio e hierro no se encuentran reportados en la NOM-001, sin embargo, se muestran los límites máximos permisibles reportados en la NOM-127-SSA-2021 para agua de consumo humano. Como se puede observar en la Tabla 1, todas las muestras, excepto ARF en el caso del Zn (15.73 mg L^{-1}) y ARZ en el caso del Cu (4.84 mg L^{-1}), presentan una concentración de todos los metales pesados estudiados por encima de lo dispuesto en la normatividad. De igual manera se determinó el pH en las cuatro muestras observando un amplio rango: ARF pH = 7.79, ARQ pH = 12.24, ARZ pH = 6.32 y ARS pH = 4.5. Como se reportó previamente por Martínez *et al.* (2022), el pH_{zpc} de MCP es de 6.7 por lo que un ajuste en el pH a 6 podría significar un aumento en la capacidad de adsorción. Debido a esto, el tratamiento de todas las muestras se realizó al pH al que se obtuvieron y modificándolo a 6 adicionando HNO_3 (0.1N) o NaOH (0.1N) según sea el caso.

Tabla 5. Contaminantes principales en muestras de efluentes reales

Parámetro (mg mL⁻¹)	Muestra n=2			
	ARF	ARQ	ARZ	ARS
DQO	107.25 ± 3.53	379.75	324.75 ± 3.53	856 ± 1.76
N - NH₄⁺	75.35 ± 1.39	252.67 ± 23.42	259.04 ± 14.42	1.75 ± 0.32
SST	3.27 ± 0.28	8.42 ± 0.10	5.80 ± 0.08	44.66 ± 0.10
pH	7.79	12.24	6.32	4.5
Aluminio	3.42	4.45	4.93	19.46
Cadmio	2.197	1.758	2.197	432.13
Cobre	57.75	10.547	4.848	90.54
Hierro	1.467	22.437	12.695	537.96
Plomo	7.32	4.69	7.91	9.23
Zinc	15.73	334.518	17.911	3908.43

8.2.2. Adsorción de Cd y Pb

En la Figura 11 se muestran las curvas de ruptura a diferentes concentraciones de Cd(II) (Figura 11a) y Pb(II) (Figura 11b). En el caso del Cd(II) el incremento en la concentración inicial desplazó la curva hacia la derecha lo que representa tiempos t_b más prolongados y por lo tanto una mayor cantidad de Cd(II) adsorbido. El caso contrario sucede con el Pb(II) con el cual el aumento en la concentración resultó en una saturación de la columna en un tiempo más corto.

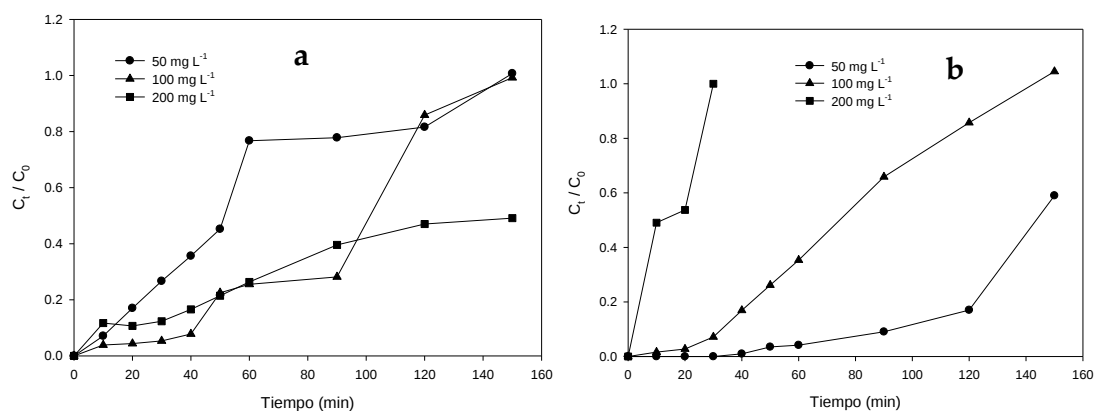


Figura 11. Curvas de ruptura de Cd (a), y Pb (b) a diferentes concentraciones

Al ajustar los datos de columna a los modelos dinámicos (Tabla 6) se observa que el modelo que mejor se ajusta es el modelo de Thomas ($R^2 > 0.9$). En el caso de ambos elementos, el aumento de la concentración resulta en capacidades al equilibrio mayores ($4573.43 \text{ mg g}^{-1}$ y $1980.24 \text{ mg g}^{-1}$ para Cd y Pb respectivamente).

Tabla 6. Resumen de ajuste de modelos para las curvas de ruptura de Cd y Pb

Ion Metálico	Concentración (mg L ⁻¹)	Adams-Bohart			Yoon-Nelson			Thomas		
		K _{AB} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N ₀ (mg L ⁻¹)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²	K _{TH} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	q ₀ (mg g ⁻¹)	R ²
Cd	50	0.0009	49.87	0.9471	0.067	46.82	0.9516	0.0013	450.95	0.9516
	100	0.0002	207.31	0.8981	0.043	90.23	0.9045	0.0004	1738.15	0.9045
	200	0.0001	474.47	0.9588	0.022	108.04	0.9454	0.0001	4573.44	0.9454
Pb	50	0.0006	128.61	0.9179	0.039	148.13	0.9239	0.0007	1980.25	0.9218
	100	0.0007	109.63	0.9612	0.054	78.14	0.9529	0.0005	1505.16	0.9529

8.2.3. Determinación del TRH

Para la determinación del TRH se utilizó la capacidad de adsorción de tres principales iones metálicos (Cu(II), Zn(II) y Fe(II)) presentes en PS ya que son los elementos que se adsorbieron en mayor concentración (Figura 12). MCP alcanzó a máxima capacidad de adsorción ($p>0.05$) de Fe(II) en los primeros 20 min. En el caso de Zn(II) y Cu(II), la capacidad máxima de adsorción ($p>0.05$) se alcanzó a los 60 min y por lo tanto se eligió este tiempo como el TRH para los experimentos subsecuentes.

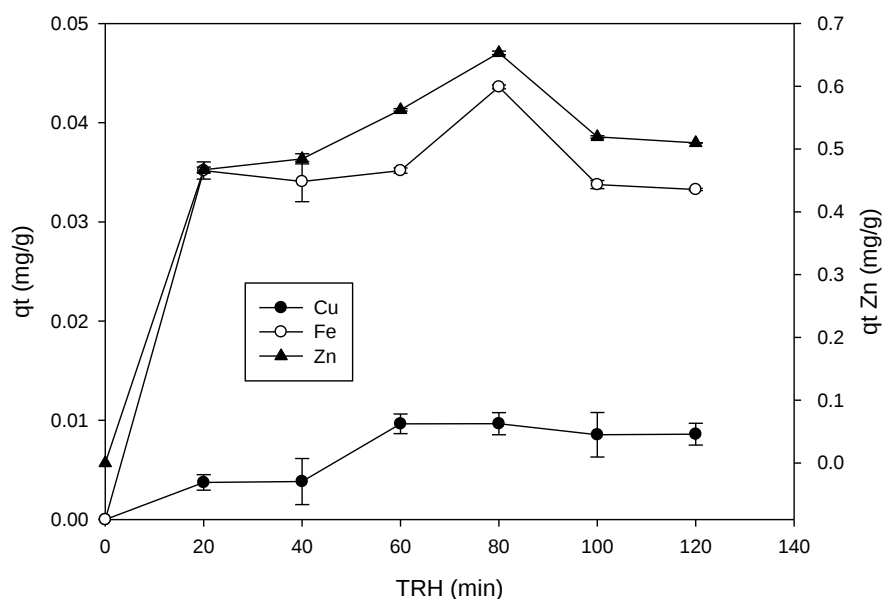
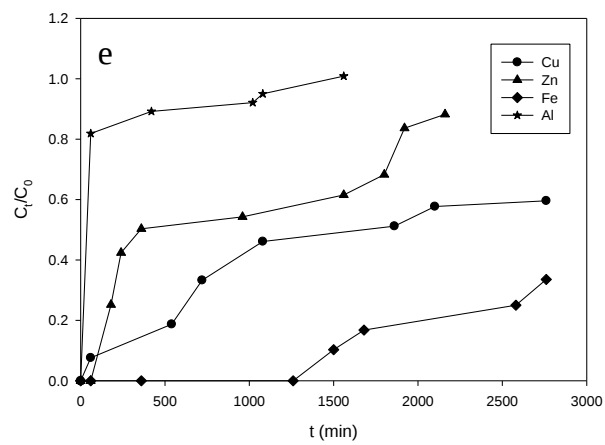
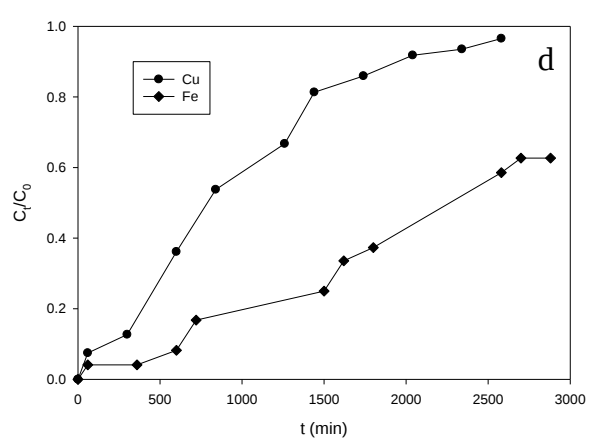
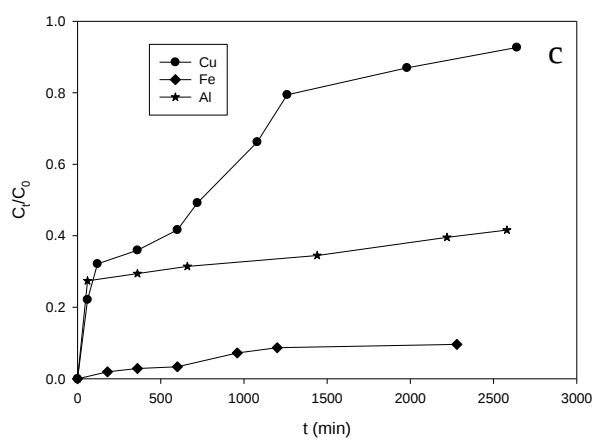
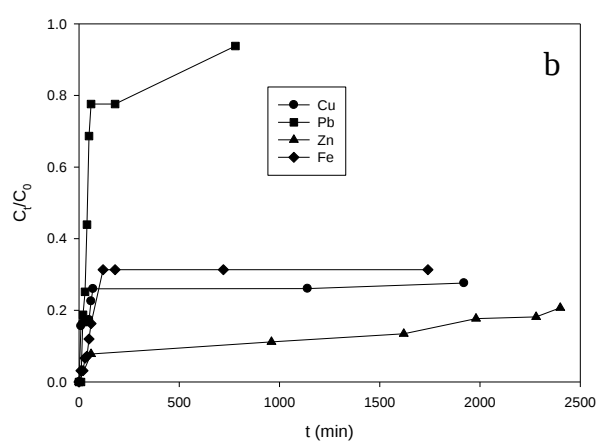
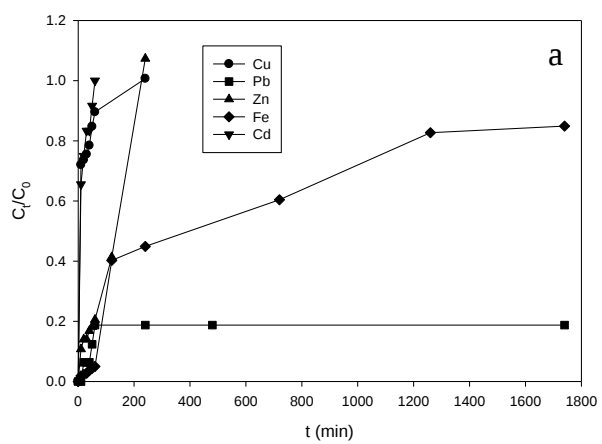


Figura 12. Capacidad de adsorción de Cu, Fe y Zn a los diferentes TRH

8.2.4. Análisis de los datos de columna

Las curvas de ruptura de los diferentes iones metálicos presentes en las cuatro muestras al pH de muestreo y al pH modificado de 6 se muestran en la Figura 13 y el resumen de los parámetros dinámicos se presenta en la Tabla 5. Las muestras de agua residual se hicieron pasar a través del lecho a un flujo de 0.25 mL min^{-1} con el fin de lograr el TRH determinado en la sección 8.2.3. En general, cuando el pH de las muestras es modificado a 6 la formación de curvas más aplanadas se favorece, lo



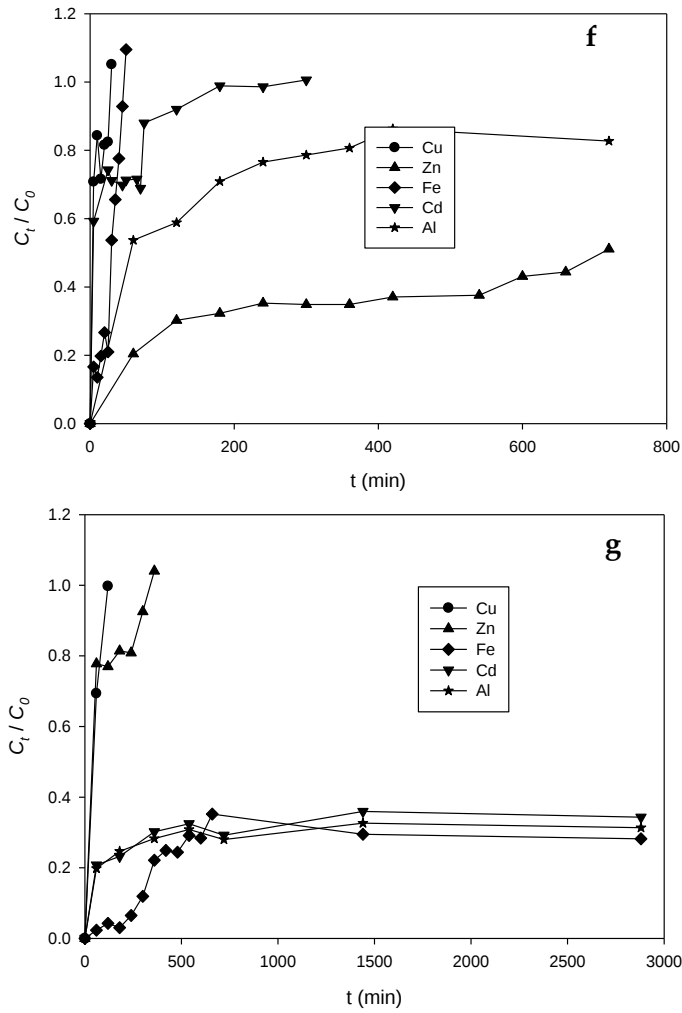


Figura 13. Curvas de ruptura de las muestras ARQ pH 12.24 (a), pH 6 (b); ARZ pH 6.32 (c); ARF pH 7.79 (d), pH 6 (e); ARS pH 4.5 (f) y pH 6 (g).

que podría llevar a un tiempo de saturación de la columna mucho más largo. El pH juega un rol muy importante en la adsorción de metales pesados no solo por la especiación del adsorbato sino también por la distribución de cargas de la superficie del adsorbente. Como podemos ver en la Tabla 3, cuando el pH de la muestra ARQ decrece de 12.24 a 6 el t_b del Cu y Zn aumenta 10 veces en ambos casos. Esto puede ser debido a que la disminución del pH estimula la formación de formas neutras con más capacidad de quelación de metales por los grupos NH_2 desprotonados (Z. Wang *et al.*, 2021). El t_b de otros iones metálicos disminuye (50

min para el Fe y 20 min para el Pb) cuando el pH es 6 posiblemente debido a la competencia por los sitios activos en el adsorbente ya que el t_e del Fe no cambia, lo que significa que este ion permanece adsorbido (Esfandiar *et al.*, 2022). En el caso del Pb se observa un t_b más largo al pH más alto (50 min), lo cual prueba que aunque a ese pH se forman hidróxidos de Pb estos pueden ser removidos por precipitación superficial (Esfandiar *et al.*, 2022). Un comportamiento similar ocurre cuando el pH de la muestra ARF va de 7.79 a 6. El t_b del Cu y Fe aumenta (540 y 1500 min respectivamente) y se favorece la adsorción del Zn la cuál era nula en el pH original. En el caso particular de la muestra ARS, como podemos ver en la Tabla 3, es la muestra en la que se encuentran la mayor concentración de todos los iones metálicos estudiados en este trabajo y, de igual manera, es la muestra en la que se obtuvieron los valores más altos de R(%). Lo anterior podría ser debido a los gradientes de concentración tan grandes en la entrada de la columna que favorecen la transferencia de masa. Al modificar el pH de la muestra a 6 el R(%) de Cd aumenta de 1.22% a 67.6 % lo que podría ser debido a que, aunque en ambos pH la especie predominante de Cd es la especie divalente cargada positivamente (Pourbaix *et al.*, 1997), en el pH de 4 se encuentran en el medio protones que compiten de igual manera por los sitios aun disponibles en MCP disminuyendo su capacidad para adsorber los iones positivos. Previamente se ha demostrado que MCP presenta una marcada afinidad por los iones Zn(II) (Martínez *et al.*, 2022) dando como resultado R(%) altos en las diferentes muestras, sin embargo, es probable que en la muestra ARS al existir un gradiente tan grande la columna de adsorbente se sature de manera más rápida ya que se observa el t_e más corto para este ion (300 min). La saturación tan rápida de Zn(II) permite que otros iones como el Cd(II) se puedan adsorber de manera mucho más eficiente (Abdolali *et al.*, 2017; Futralan *et al.*, 2020; Z. Wang *et al.*, 2021).

La concentración inicial del adsorbato es un factor importante ya que el proceso de difusión depende de la concentración. Una concentración inicial baja genera un gradiente másico pobre entre el adsorbato presente en la solución y en la superficie del adsorbente. A continuación se comparará el proceso de adsorción cuando nos

fijamos únicamente en el pH de 6. Como se puede observar en la Tabla 7 las muestras presentan diferentes C_0 de los diferentes iones metálicos. Para el caso del Fe podríamos ordenar las concentraciones de mayor a menor: 537.96, 22.43, 12.69 y 1.46 ppm (ARS, ARQ, ARZ y ARF respectivamente). A medida que la C_0 disminuye, el t_b aumenta (de 50 a 1500 min) lo que indica una saturación de la columna más lenta debido a que una baja concentración en la entrada genera un gradiente bajo y una transferencia de masas lenta (Abdolali *et al.*, 2017; Futalan *et al.*, 2020; Z. Wang *et al.*, 2021). En contraste, el t_b así como el t_e para el Cu y Zn se vuelve más largo a medida que la concentración en la entrada incrementa (de 10 a 540 min de t_b y de 1920 a 2760 min de t_e para Cu y de 180 a 960 min de t_b y de 2160 a 2400 de t_e para Zn) lo que representa 46 y 40 volúmenes de columna respectivamente, haciendo posible que el tiempo de transferencia de masa (Δt) se vuelve mayor y, como resultado, una mayor cantidad de agua residual tratada. Asimismo, a medida que la C_0 aumenta, también el R(%) y la q_{eq} (54.76% y 17.54 mg g⁻¹ para el Cu y 71.8% y 133.25 mg g⁻¹ para el Zn) en contraste con lo reportado por Igberase *et al.* (2018). A pesar de que se observa un alto R(%) de Fe en las cuatro muestras a pH 6 (73.17, 41.98%, 70.82% y 85.15 para ARS, ARQ, ARZ y ARF respectivamente) la C_0 es considerablemente más pequeña que los otros iones metálicos y cuando en el mismo medio existe una C_0 mayor de Zn, el R(%) de Fe disminuye considerablemente. Esto último puede ser debido a la competencia con otros iones en el medio (Moreira *et al.*, 2015). Como se puede observar en la Tabla 3, se obtuvieron R(%) altos tanto en muestras con un valor alto de DQO como en muestras con un valor bajo. Esto podría implicar que la participación de materia orgánica en la adsorción de metales es relativamente baja similar a lo reportado previamente por Kim & Yi (2000).

Tabla 7. Datos y parámetros de columna de lecho fijo

Sample	pH	Metal	C ₀ (mg L ⁻¹)	t _b (min)	t _e (min)	Δt (min)	m _{total} (mg)	A (mg L ⁻¹)	q _{total} (mg)	R(%)	q _{eq} (mg g ⁻¹)	MTZ (cm)
ARQ	12.24	Cu	10.54	0	60	60	7.59	127.46	0.031	0.41	0.02	5.2
		Pb	4.69	50	1740	1690	3.37	6639.35	1.659	49.15	1.27	5.05
		Zn	334.51	10	240	230	240.85	36500.24	9.125	3.78	7.03	4.98
		Fe	22.43	60	1740	1680	16.15	14077.75	3.519	21.78	2.71	5.02
		Cd	1.75	0	50	50	1.26	17.79	0.004	0.35	0.003	5.2
ARQ	6	Cu	10.54	10	1920	1910	7.59	14924.4	3.731	49.13	2.87	5.17
		Pb	4.69	20	780	760	3.37	694.35	0.173	5.14	0.13	5.06
		Zn	334.51	960	2400	1440	240.85	691730.16	172.93	71.8	133.25	3.12
		Fe	22.43	50	1740	1690	16.15	27128.6	6.782	41.98	5.22	5.05
ARZ	6.32	Cu	4.84	60	2640	2580	3.48	4002.9	1.0007	28.71	0.77	5.08
		Fe	12.69	2280	2880	2280	9.13	25883.6	6.47	70.82	4.98	1.08
		Al	4.93	60	2580	2520	3.54	8250	2.062	58.10	1.58	5.07
ARF	7.79	Cu	57.75	300	2040	1740	41.58	53863.05	13.465	32.38	10.37	4.43
		Fe	1.46	720	2880	2160	1.05	2898.45	0.724	68.93	0.55	3.9
ARF	6	Cu	57.75	540	2760	2220	41.58	91092.5	22.773	54.76	17.54	4.18
		Zn	15.73	180	2160	1980	11.32	14546.5	3.636	32.10	2.80	4.76
		Fe	1.46	1500	2760	1260	1.05	3580.8	0.895	85.15	0.68	2.37

		Al	3.42	0	1020	1020	2.46	402	0.10	4.08	0.07	5.2
ARS	4.5	Cu	90.54	0	25	25	65.19	1832.75	0.34	0.53	0.26	5.2
		Zn	3908.43	60	2880	2820	2814.06	6157581.6	1539.39	54.70	1186.15	5.09
		Fe	537.96	5	45	40	387.33	15036.06	3.75	0.97	2.89	4.62
		Cd	432.13	5	120	115	311.13	15235.27	3.80	1.22	2.93	4.98
		Al	19.46	60	1440	1380	14.01	6364.8	1.59	11.35	1.22	4.98
ARS	6	Cu	90.54	0	60	60	65.19	3548.49	0.88	1.36	0.68	5.2
		Zn	3908.43	60	300	240	2814.06	320534.37	80.13	2.84	61.74	4.16
		Fe	537.96	300	2880	2580	387.33	1133772.9	283.44	73.17	218.4	4.65
		Cd	432.13	60	2880	2820	311.13	841321.35	210.33	67.6	162.06	5.09
		Al	19.46	60	2880	2820	14.01	39205.8	9.8	69.95	7.55	5.09

8.2.5. Modelos de curvas de ruptura

La Tabla 8 muestra los parámetros calculados para los modelos de Adams-Bohart, Yoon-Nelson y Thomas. A pesar de que los tres modelos muestran coeficientes de determinación aceptables, los valores del modelo de Adams-Bohart (0.823-0.992) y de modelo de Thomas (0.796-0.994) demuestran que ambos modelos son más adecuados para describir las curvas de ruptura. Ambos modelos asumen que no existe dispersión axial durante el tránsito de las moléculas de adsorbato a través de la interfase sólido-líquido (Thirunavukkarasu *et al.*, 2021). Como se ha reportado anteriormente (Alexander *et al.*, 2017; Z. Wang *et al.*, 2021) K_{AB} y K_{TH} disminuyen y q_0 incrementa cuando aumenta la concentración inicial de todos los metales estudiados. Valores más bajos de K_{AB} y K_{TH} son representativos de curvas de ruptura más planas y por lo tanto tiempos de saturación más largos debido a que la alta concentración favorece un efecto estérico (Futalan & Wan, 2022; Igberase *et al.*, 2018). Debido que los valores de N_0 resultaron más adecuados para describir el proceso de adsorción se eligió el modelo de Adams-Bohart para ajustar los datos de columna.

Debido a diferencias en parámetros de operación y características de las muestras, una comparación con otros adsorbentes puede no ser tan precisa. Sin embargo, en la Tabla 9 se muestran las capacidades de adsorción de diferentes metales pesados por adsorbentes hechos de materiales naturales. En este caso únicamente Futalan *et al.* (2020) llevaron a cabo experimentos con únicamente un elemento (Cu). Las capacidades de adsorción de Zn(II) y Cu(II) de los demás materiales adsorbentes resultaron más bajas que las observadas en el presente trabajo. La capacidad de adsorción en el equilibrio de Pb(II) es similar a lo reportado por Renu *et al.* (2020) y Alexander *et al.* (2017) a pesar de que en ambos trabajos se utilizaron soluciones que únicamente contenían Pb(II) y no existía otro ion que pudiera competir por los sitios activos. No es el caso del adsorbente hecho a base de pedúnculo de nuez de la india desarrollado por Moreira *et al.* (2015) que presentó una capacidad de adsorción mayor de Pb(II) de 29.83 mg g⁻¹ en una solución que contenía diferentes

Tabla 8. Resumen de ajustes a modelos para columnas de lecho fijo

Muestra	pH	Ion metálico	Adams-Bohart			Yoon-Nelson			Thomas		
			K_{AB} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N_0 (mg L ⁻¹)	R^2	K_{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R^2	K_{TH} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	q_0 (mg g ⁻¹)	R^2
ARQ	12.29	Cu	0.0004	14.36	0.9475	0.2358	-2.33	0.8917	0.0011	14.48	0.9697
		Pb	0.0062	8.83	0.823	0.0316	112.60	0.7967	0.0067	101.73	0.7967
		Zn	2.93×10^{-5}	1150.65	0.9874	0.0155	144.27	0.9894	4.6379×10^{-5}	9296.80	0.9894
		Fe	0.0012	54.23	0.9794	0.0326	139.24	0.9663	0.0015	601.83	0.9663
		Cd	0.0044	1.61	0.954	0.0402	-6.62	0.9392	0.0228	2.24	0.9392
	6	Cu	0.0007	41.23	0.7717	0.0098	190.80	0.7652	0.0002	1309.70	0.8559
		Pb	0.0082	4.55	0.9675	0.0729	42.12	0.9779	0.0155	38.05	0.9779
		Zn	1.21×10^{-6}	32774.01	0.9817	0.0005	5414.97	0.9781	1.39088×10^{-6}	348937.59	0.9781
		Fe	0.0016	38.40	0.952	0.0252	140.64	0.9099	0.0011	607.88	0.9099
ARZ	6.32	Cu	0.0002	111.59	0.9524	0.0015	714.89	0.9596	0.0003	706.78	0.984
		Fe	0.0001	543.49	0.9754	0.0016	2667.72	0.9758	0.0001	6521.31	0.9758
		Al	3.25×10^{-5}	606.32	0.9924	0.0002	3975.43	0.9941	4.95211×10^{-5}	3775.40	0.9941
ARF	7.79	Cu	2.96×10^{-5}	1258.84	0.9023	0.0022	983.75	0.9687	3.8743×10^{-5}	10943.81	0.9687
		Fe	0.0006	70.32	0.928	0.0014	2305.95	0.9593	0.0009	648.54	0.9593
	6	Cu	3.17×10^{-5}	1269.91	0.9658	0.0024	1108.55	0.9762	2.14791×10^{-5}	18453.94	0.841

		Zn	3.19E-05	579.24	0.8694	0.0011	745.56	0.8426	7.24857x10 ⁻⁵	2259.15	0.8426
		Fe	0.0005	94.92	0.904	0.0010	3562.32	0.9119	0.0007	1001.89	0.9119
		Al	3.7x10 ⁻⁵	79.27	0.9485	0.0012	-1277.29	0.9014	0.0003	841.49	0.9014

Continuación Tabla 8.

ARS	4.5	Cu	0.0004	14.36	0.9475	0.2358	-2.33	0.8917	0.0011	14.48	0.9697
		Zn	0.0062	8.83	0.823	0.0316	112.60	0.7967	0.0067	101.73	0.7967
		Fe	2.93x10 ⁻⁵	1150.65	0.9874	0.0155	144.27	0.9894	4.64E-05	9296.80	0.9894
		Cd	0.0012	54.23	0.9794	0.0326	139.24	0.9663	0.0015	601.83	0.9663
		Al	0.0044	1.61	0.954	0.0402	-6.62	0.9392	0.0228	2.24	0.9392
	6	Zn	0.0007	41.23	0.7717	0.0098	190.80	0.7652	0.0002	1309.70	0.8559
		Fe	0.0082	4.55	0.9675	0.0729	42.12	0.9779	0.0155	38.05	0.9779
		Cd	1.21x10 ⁻⁶	32774.01	0.9817	0.0005	5414.97	0.9781	1.39 x10 ⁻⁶	348937.59	0.9781
		Al	0.0016	38.40	0.952	0.0252	140.64	0.9099	0.0011	607.88	0.9099

Tabla 9. Comparación con adsorbentes de origen natural

Adsorbente	Ión metálico	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	q _{eq} (mg g ⁻¹)	N ₀ (mg L ⁻¹)	q ₀ (mg g ⁻¹)	Referencia
Composito extrudido de CS y PCL	Cu(II)	6	57.75	17.54	1269.91	18453	Trabajo actual
	Pb(II)	12.24	4.69	1.27	8.83	101.73	
	Zn(II)	6	334.518	133.25	32774.01	348937.59	
	Fe(II)	6	22.43	5.22	94.92	1001.89	
	Cd(II)	6	90.544	162.06	42.44	8.84 x 10 ⁴	
	Al(III)	6.32	4.93	1.58	606.32	3775.4	
Arcilla:CS:salvado de trigo	Cu(II)	6	100	8.32	N/A	N/A	Renu <i>et al.</i> 2020
	Cd(II)	6	100	1.78	N/A	N/A	
Bentonita recubierta con CS	Cu(II)	3	200	18.75	N/A	34.89	Futalan <i>et al.</i> 2020
Arena recubierta con CS	Cu(II)	3	200	3.08	N/A	9.92	
Kaolinita recubierta con CS	Cu(II)	3	200	7.73	N/A	12.49	
Bentonita del monte Dijah	Pb(II)	5.1	50	1.77	1.22 x 10 ⁵	2.25 x 10 ⁴	Alexander <i>et al.</i> 2017
	Cd(II)	5.1	50	1.65	2.06 x 10 ⁵	3.4 x 10 ⁴	
Pedúnculo de anacardo	Cu(II)	5	100	10.63	N/A	7.37	Moreira <i>et al.</i> 2016
	Pb(II)	5	100	29.83	N/A	1.84	
	Cd(II)	5	100	3.59	N/A	3.23	
	Zn(II)	5	100	4.1	N/A	3.48	

metales. Sin embargo, C_0 de la solución era mayor que la estudiada en el presente trabajo y, en adición, la capacidad de adsorción de MCP por otros metales fue mayor dejando un menor número de sitios activos disponibles para la adsorción de Pb(II).

8.2.6. Desorción y reutilización

La Figura 14 muestra el R(%) y %D por ciclo de reutilización de columnas que trataron la muestra ARS a pH 6. Como se puede observar únicamente los iones Cu(II) y Pb(II) no se removieron en los primeros tres ciclos de adsorción. Por el contrario los iones Zn(II), Fe(II), Cd(II) y Al(III) se adsorbieron de manera eficiente removiendo más del 50% en el primer ciclo de adsorción (56.54 ± 1.11 %, 73.37 ± 0.58 %, 70.37 ± 0.78 % y 72.16 ± 0.14 % respectivamente). En el caso del ion Cd(II) después del primer ciclo de adsorción el R(%) se reduce a poco menos de la mitad (39.06 ± 3.06 %) y a partir de aquí solo 10% más en los dos ciclos subsecuentes. Al ser menor la cantidad adsorbida en estos ciclos el %D aumenta hasta casi una desorción completa en el último ciclo de adsorción. Se observaron valores de %D muy bajos para los iones Zn(II) y Fe(II) ya que como se observó en el proceso de desorción en batch, en secciones anteriores, el material muestra una gran afinidad por estos y debido a que se trata de una atracción electrostática es más difícil desorberlos con la solución de EDTA.

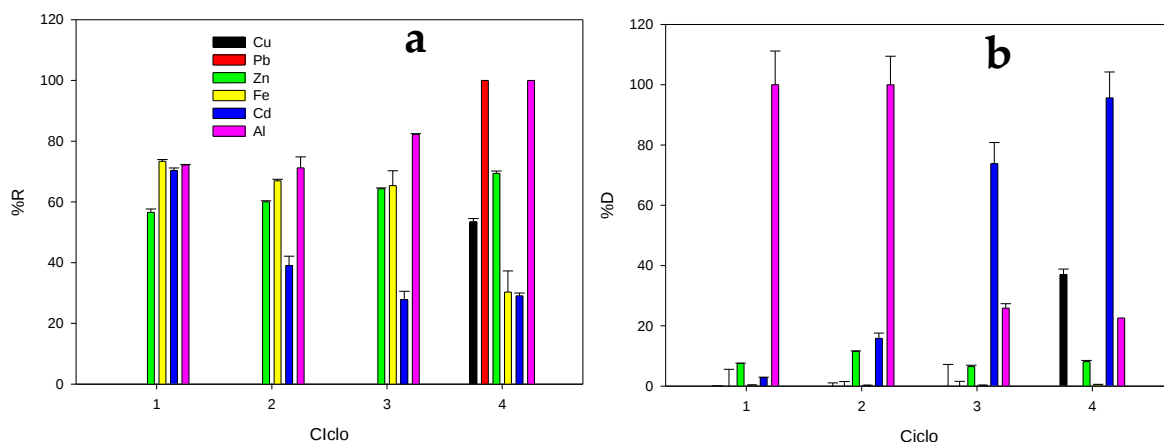


Figura 14. R(%) (a) y %D (b) de los iones Cu (negro), Pb (rojo), Zn (verde), Fe (amarillo), Cd (azul) y Al (rosa)

8.3. Conclusión parcial

Una columna empacada de MCP logró remover metales pesados de efluentes reales de la industria que se encontraban entre un pH de 4.5 a 12.29. La modificación del pH de las muestras a 6 antes de ser tratadas favoreció la formación de curvas de ruptura más aplanadas lo que significa una saturación más tardada de la columna y por lo tanto una mayor remoción de metales pesados. Se logró remover con mayor eficiencia, comparado con otros adsorbentes de origen natural, metales de importancia sanitaria como el Cd de muestras complejas en presencia de iones que compiten por los sitios activos de MCP. Se probó que la columna empacada con MCP sigue siendo capaz de remover metales pesados hasta por 4 ciclos de adsorción y desorción.

9. Etapa III: Remoción de colorante Azul Índigo (CAI)

En esta etapa se estudió la remoción de CAI tanto de soluciones problema en batch como de una muestra real de un proceso de teñido de mezclilla en un proceso en continuo. Se evaluó tanto la concentración inicial de CAI como el efecto que tiene el pH en la remoción de este colorante.

9.1. Metodología

9.1.1. Cuantificación de CAI

Como primer paso se determinó la longitud de onda de máxima absorbancia ($\lambda_{\max}$), para lo cual se preparó una solución 100 mg L⁻¹ de CAI. 50 mg de colorante se adicionaron en 10 mL de etOH puro y se dejó en agitación por 6 h. Una vez pasadas las 6 h se agregó agua suficiente para completar 50 mL los cuales se filtraron para determinar cantidad de CAI solubilizado. La concentración final de esta solución resultó ser de 96 mg L⁻¹. Esta solución se observó por espectroscopía UV-Visible haciendo un barrido 400-800 nm.

Una vez determinada la $\lambda_{\max}$, la cual resultó ser de 708nm y que coincide con lo encontrado en la literatura (Jiwalak *et al.*, 2018), se realizó una curva de calibración partiendo de una solución preparada con una concentración de 136 ppm (Anexo IV)

Se determinó la concentración de una muestra real de un proceso de teñido que contenía el CAI la cual llamaremos en adelante ARA.

9.1.2. Remoción de CAI

9.1.2.1. Efecto del grado de acetilación en el proceso de remoción de CAI

Se formularon tres matrices extrudidas utilizando PCL y CS con tres diferentes grados de acetilación MCP1, MCP2 y MCP3 (0.03%, 7.89% y 23% respectivamente). En un matraz de vidrio se colocaron 0.01g de cada una de las matrices preparadas y se adicionó 10 mL de una solución problema de CAI. Se determinó la concentración de CAI en la solución a tiempos determinados por 120min. Se evaluó el porcentaje de colorante removido utilizando la siguiente ecuación:

$$\%CR = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (20)$$

donde C_0 es la concentración inicial de CAI en la solución y C_t es la concentración de CAI en la solución a los tiempos de muestreo.

9.1.2.2. Efecto de la concentración inicial de CAI en un proceso en continuo

Siguiendo la metodología descrita en la sección 9.1.1 se prepararon tres soluciones de CAI con concentraciones de: 150, 250 y 2000 mg L⁻¹. Estas soluciones se hicieron pasar por una columna empacada de MCP con las mismas dimensiones utilizadas en la Etapa II de este proyecto. Se colectó el efluente de la columna cada tres min por 60 min y se determinó la concentración de CAI por UV-Vis. Los datos obtenidos de las columnas se analizaron de acuerdo con lo descrito en la sección 8.1.3.3.

9.1.2.3. Remoción de CAI de una muestra real

Se determinó la capacidad de MCP de remover CAI de una muestra real de un proceso de tinción en un proceso en continuo. Se comparó el R(%) de un proceso en continuo utilizando la Ecuación 12 previamente desarrollada en la sección 8.1.3.3.

9.2. Resultados y discusión

9.2.1. Efecto del grado de acetilación

En la Figura 15 se muestra el gráfico de la capacidad remoción a los 120 min de las tres formulaciones probadas. Como podemos observar la formulación MCP2 muestra una capacidad promedio mayor que las otras dos formulaciones ($p < 0.05$). Esta capacidad representa un %CR del 45.89 ± 1.97 %. Los resultados muestran que no existe una correlación lineal entre la remoción de colorante y el grado de acetilación lo cual podría sugerir que el grupo amino del CS no tenga una participación primordial en la interacción con el colorante.

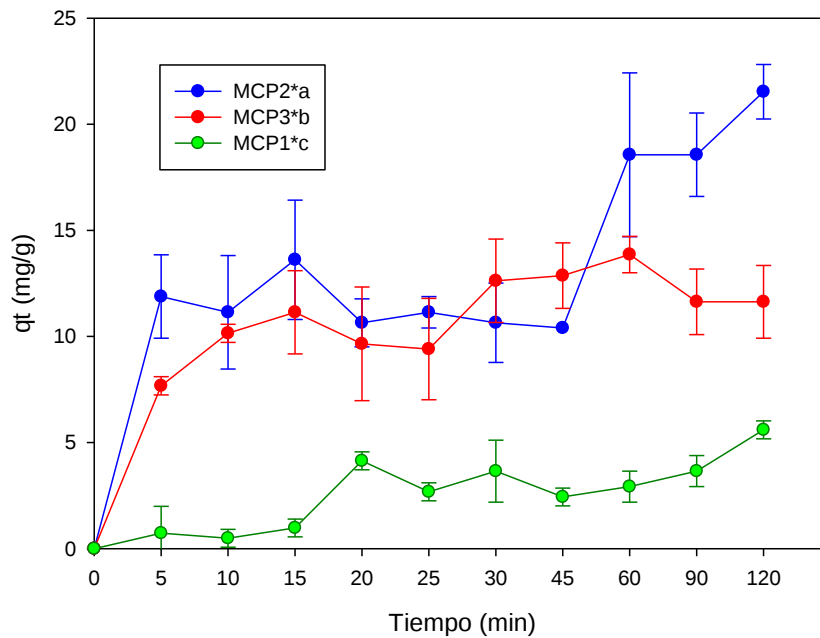


Figura 15. Capacidad de remoción de CAI para las formulaciones MCP1 (verde), MCP2 (azul) y MCP3 (rojo). Letras diferentes significan diferencia significativa ($p < 0.05$) por la prueba de Tukey-Kramer.

9.2.2. Efecto de la concentración inicial de CAI en un proceso en continuo

Como se puede apreciar en la Figura 16a la capacidad de remover CAI aumenta al aumentar la concentración inicial y existe diferencia significativa entre concentraciones ($p < 0.05$). Aumentar la concentración no disminuye la capacidad de retener el material, sin embargo, podría significar una saturación de la columna a un tiempo más corto.

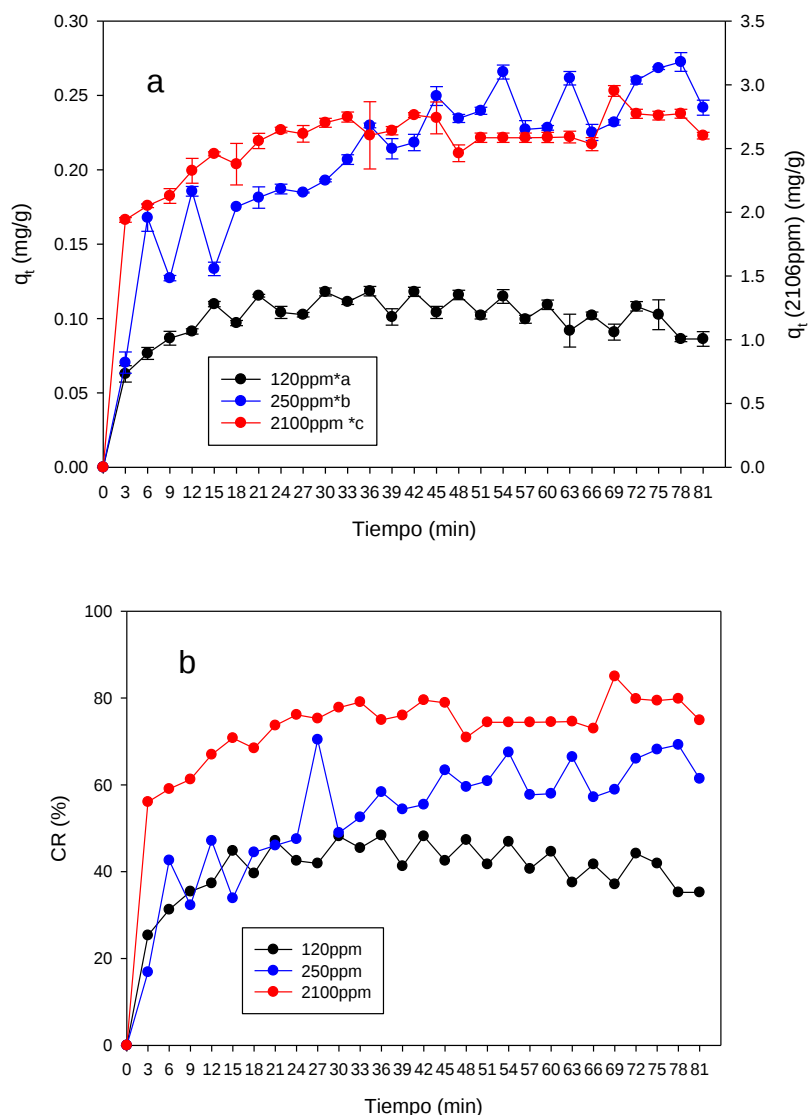


Figura 16. Capacidad de adsorción de CAI a diferentes concentraciones iniciales (a). %CR (b) a diferentes concentraciones iniciales (150, 200 y 2000 ppm)

9.2.3. Remoción de CAI de una muestra real

Con el fin de determinar el efecto que tiene el pH en la remoción de CAI se determinó la capacidad de adsorción del CAI empleando la muestra real ARA al pH original de la muestra (12.51) y modificándolo a pH neutro y pH ácido (4). En la Figura 17 se observa que la compuesto alcanzó su máxima capacidad de adsorción en la primera hora de tratamiento (2.5 mg g^{-1}) y esta comienza a descender hasta reducirse en un

50% y manteniéndose hasta el final de las 48 h de tratamiento. Al modificar el pH a la neutralidad se logró un incremento de la capacidad de adsorción alcanzando una capacidad máxima de 3.4 mg g^{-1} y manteniéndose constante hasta las 48h de tratamiento logrando un %CR del 71%. Al disminuir el pH del colorante a 4 la capacidad disminuye drásticamente. Cuando se determinó la concentración de CAI en el tiempo cero esta había disminuido a la mitad por lo que se cree podrí haber se formado una forma química de CAI que precipitó y no fue posible remover.

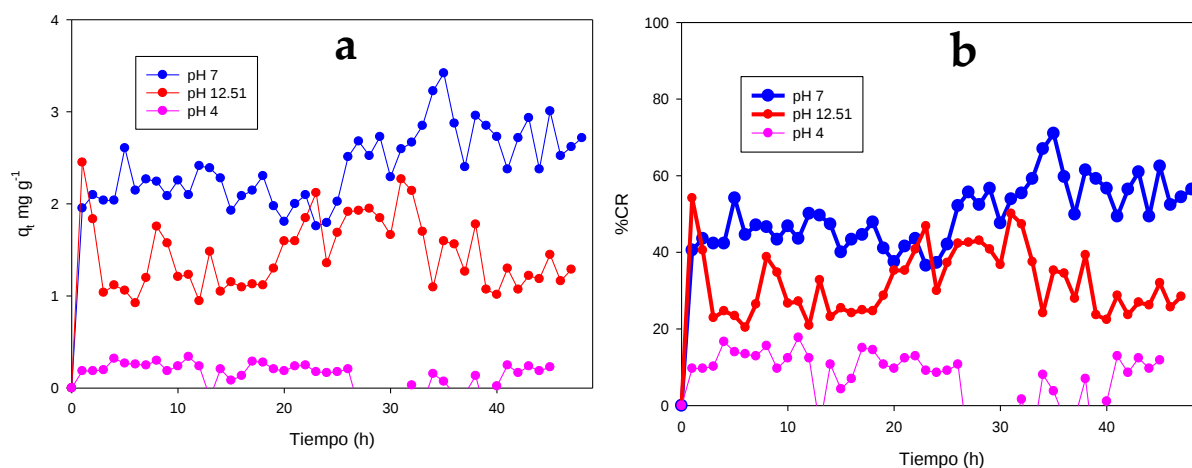


Figura 17. Capacidad de adsorción de CAI en una muestra real a diferentes pH (a), %CR a diferentes pH (b)

9.3. Conclusiones parciales

MCP fabricada con un grado de acetilación de 7.89% fue capaz de remover CAI tanto de soluciones problema como de efluentes reales de procesos de teñido. Al aumentar la concentración inicial la capacidad aumenta de manera proporcional. El pH al cual se removió una mayor cantidad de colorante fue de 7.

10. Etapa IV: Compostabilidad

Dada la importancia de producir materiales amigables con el medio ambiente y con miras a desarrollar procesos apegados a las pautas de la economía circular, se buscó que los materiales utilizados en el presente trabajo cumplieran con las características que los estándares internacionales exigen para ser considerados como compostables. Es por eso que una vez agotada la vida útil de MCP para realizar remoción de metales pesados esta fue expuesta a pruebas de compostabilidad descritas en las normas internacionales ASTM D5338 e ISO 14855, que buscan comprobar la biodegradación aerobia en condiciones de compostabilidad a escala laboratorio, así como la norma internacional ISO 16929 donde se describe la metodología para determinar el grado de desintegración en condiciones de compostabilidad a escala piloto.

10.1. Metodología

10.1.1. Caracterización de la composta

10.1.1.1. pH

Se llevaron 6 g de composta a peso constante. En un vaso de precipitados de 100 mL se agregaron 3g de composta y 50 mL de agua destilada y en otro vaso 3g de composta y 50 mL de una solución 0.01M de CaCl_2 . Ambos vasos se dejaron en agitación por 30 min, posteriormente se registró el pH mediante un potenciómetro (Hanna Instruments).

10.1.1.2. Humedad

Un crisol se llevó a peso constante en una estufa a 105 °C, posteriormente se agregó 1 g de composta seca y triturada (<3 cm de grosor) en el crisol. El crisol con la muestra se secó en una estufa a 105°C hasta su peso constante, se dejó enfriar en

un desecador para su posterior pesaje. El contenido de humedad en la muestra se calculó de acuerdo con la Ecuación 20:

$$\text{Contenido de humedad (\%)} = \frac{[(A-B) \times 100]}{A} \quad (21)$$

Donde A es la masa de muestra húmeda y B es la masa de muestra seca.

10.1.1.3. Cenizas

Se llevó a peso constante un crisol de porcelana en una estufa a 105 °C, siguiendo las instrucciones del apartado 2.3 se agregó la composta seca y triturada (<3 cm de grosor) del ensayo anterior. El crisol con la muestra seca se introdujo en una mufla a 440°C por 10 h, una vez transcurrido dicho periodo el crisol con la muestra incinerada se dejó enfriar en un desecador para su posterior pesaje. El contenido de cenizas en la muestra se calculó de acuerdo con la Ecuación 21:

$$\text{Contenido de cenizas (\%)} = \frac{[C \times 100]}{B} \quad (22)$$

Donde B es la masa de muestras seca y C es la masa de muestra calcinada

10.1.1.4. Capacidad de retención de agua

Se pesó una bureta con capacidad de 250 mL graduada con divisiones de 1 mL equipada con un tubo de plástico, la composta fue previamente tamizada con ayuda de una malla #4. Se empacaron 50 g de composta tamizada en la bureta con 250 mm (10 in), colocando un tapón de goma en el extremo de la salida de la bureta para evitar pérdida de muestra. Se agregaron porciones de 20 mL de composta, golpeando firmemente el tapón de goma 3 veces verticalmente desde una altura de 150 mm, esto aseguró que la altura del volumen húmedo final fuese de 190 a 250 mm. Posteriormente fue retirado el tapón y pesada la bureta. Se colocó una botella de 20 L equipada con un dispositivo de sifón sobre el nivel de la bureta. El sistema de sifón fue conectado a la bureta insertando un tubo de vidrio de aproximadamente 125 mm en el tapón de goma con un orificio ajustado firmemente en la parte superior de la bureta y a su vez el tubo de goma del sifón se conectó a la salida de la bureta, esto para crear un sistema de recirculación de agua.

Se realizó un remojo inicial al pasar agua a la composta en recirculación durante 24 h, manteniendo un depósito de agua sobre la muestra en todo momento. Después de esta etapa, el flujo de agua fue regulado de tal manera que el caudal de entrada fuese lo más parecido al de salida. Una vez saturada con agua la muestra, se detuvo el reflujo permitiendo que se asentara el agua durante 10 minutos.

El tubo de vidrio del sifón en el extremo de la salida fue remplazado con buretas de capacidad de 250 mL, usando el tapón de goma para el ajuste de la conexión. Simultáneamente, al conectar las dos buretas se retiró el sistema de sifón, abriendo las abrazaderas para vaciar el agua del sistema.

Se registró la masa y volumen en mililitros de la composta húmeda, este proceso fue repetido 3 veces hasta la obtención de valores consistentes. La capacidad de retención de agua en porcentaje fue calculada con la Ecuación 22:

$$V (\%) = \frac{[(W_w - W_d) \times 100]}{V_w \times 1.0} \quad (23)$$

Donde W_w es la masa húmeda de la composta, W_d es la masa seca de la composta y V_w es el volumen húmedo de la composta.

10.1.1.5. Microbiología de la composta

Se determinó el índice de diversidad y los perfiles metabólicos de las comunidades microbianas presentes en la composta antes de inocular con MCP y después del periodo de compostaje. Estos perfiles se determinaron mediante el uso de microplacas BiologTM EcoPlates (BIOLOG Inc, Hayward, CA). Se le llama perfil metabólico a la abundancia de sustratos que las comunidades microbianas fueron capaces de metabolizar, medida ya sea cualitativamente (presencia/ausencia) o cuantitativa (abundancia). Cada placa cuenta con 96 pocillos, se divide en tres secciones y cada una cuenta como una repetición, cada sección comprende 31 únicas fuentes de carbono y un blanco de agua destilada estéril.

Las fuentes de carbono están conformadas por 9 ácidos carboxílicos y cetónicos (ácido D-galactónico γ-lactona, ácido D-galacturónico, ácido 2-hidroxi benzoico, ácido

4-hidroxi benzoico, ácido γ -hidroxi butírico, ácido D-glucosaminico, ácido Itaconico, ácido α -ketobutirico, ácido D- α málico), 2 aminas/amidas (fenil etil amina y putrescina), 6 aminoácidos (L-arginina, L-asparagina, L-fenilalanina, L-serina, L-treonina, ácido glicil-L-glutamico), 10 carbohidratos (β -metil-D-glucosida, D-xylosa, i-eritritol, D-manitol, N-acetil-D-alucosamina, D-celobiosa, α -D-lactosa, metil éster ácido piruvico, glucosa-1-fosfato, D,L- α -glicerol fosfato) y 4 polímeros (glucógeno, Tween 40, Tween 80, α -ciclodextrina), contenidas en los pozos, los cuales también contienen cloruro de trifenil-tetrazolio, que es un indicador redox utilizado comúnmente como indicador de la respiración celular. En esta determinación se asume que la reducción del tetrazolio (desarrollo de color violeta) en las placas, está relacionado con el número de células viables en la fase de crecimiento exponencial. Al utilizar la fuente de carbono del pozo, los microorganismos reducen el tetrazolio, debido a la respiración celular, y modifican el color del sustrato (Garland & Mills, 1991).

Para estas determinaciones se pesaron 10 g de muestra seca y se adicionaron a 90 mL de agua destilada estéril. Esta solución se colocó en una incubadora orbital a 50°C, 50 rpm por 30 min. Se realizaron diluciones seriadas y se inoculó 150 μ L de la dilución 10^{-3} en cada pozo. Se incubaron las placas a 28°C por 144h. Las mediciones de absorbancia a 590nm se realizaron cada 24 h por 144h en un lector de microplacas (BioTek Synergy 2).

La actividad metabólica microbiana en cada microplaca se expresó como promedio de desarrollo de color (AWCD) que se determinó con la Ecuación 23:

$$AWCD = \frac{\sum OD_i}{31} \quad (24)$$

Donde OD_i es el valor de densidad óptica de cada pocillo.

Se evaluó el índice de diversidad metabólica utilizando la ecuación de Shannon Weaver (H'), como aparece a continuación:

$$H' = -\sum p_i(\ln p_i) \quad (25)$$

Donde p_i es la relación entre la actividad de cada sustrato (OD_i) y la suma de las actividades en todos los sustratos ($\sum OD_i$).

Se realizó una tinción con rosa de bengala de portaobjetos que fueron depuestos en el sistema de cuantificación de carbono inorgánico el cual contiene composta. Los portaobjetos fueron extraídos de forma inclinada para evitar barrer con la muestra adherida al vidrio. Se realizaron lavados cuidadosos con agua destilada y se dejó secar. El portaobjeto se sumergió en solución de ácido acético 40% por 3 min, se enjuagó con agua y se dejó secar. Se cubrió la superficie del portaobjetos con rosa de bengala fenólico por 7 min. Se enjuagó con agua destilada y se dejó secar al aire (Rossi, 1935).

10.1.2. Prueba de biodegradabilidad de MCP a escala laboratorio

Se montó un sistema de compostaje aerobio en columnas a nivel laboratorio con la intención de identificar la biodegradación de MCP siguiendo el protocolo descrito en la norma ASTM D-5338 en un sistema de columnas (Figura 18) adaptado a trampas de CO_2 con un flujo de aire constante en un intervalo de temperatura alrededor de 40-62 °C para condiciones mesófilas y termófilas respectivamente.

El CO_2 producido por las columnas se hizo reaccionar con NaOH que se encontraba en matraces a la salida del flujo de cada columna, posteriormente se realizaron titulaciones sobre estas muestras. Por otra parte, se realizaron medición directa de CO_2 .

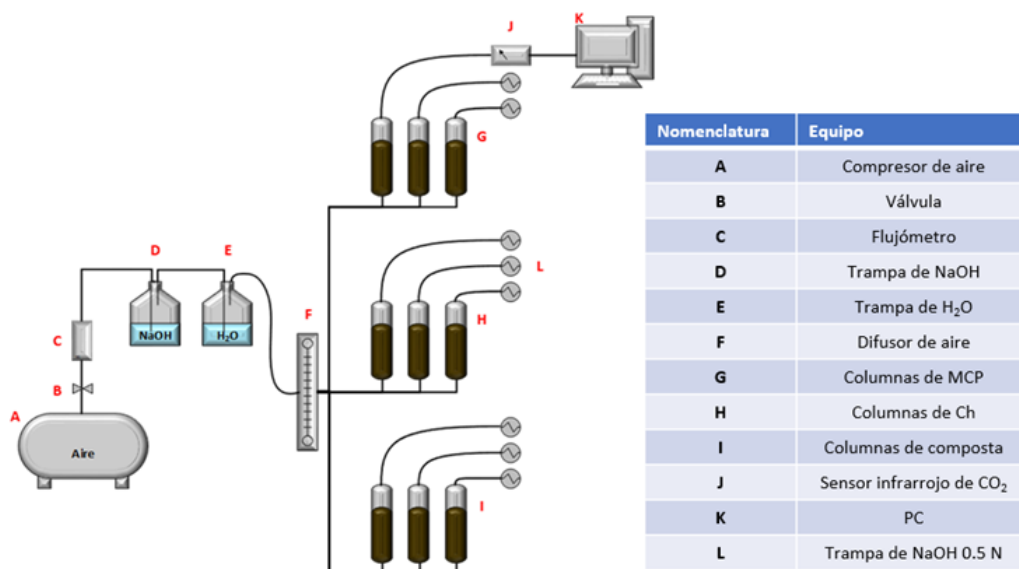
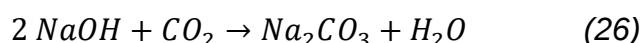


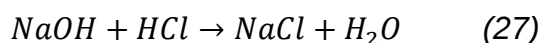
Figura 18. Configuración del sistema de compostaje aerobio con captura de CO₂

Se determinó la producción acumulada de CO₂ (en gramos) a partir de las sustancias de prueba. La cuantificación de CO₂ producido fue llevada a cabo mediante la diferencia, en mililitros de agente titulante, entre la muestra y las trampas de NaOH (Blanco). Fue empleado como agente titulante HCl 0.5 N.

El CO₂ producido entra en las trampas absorbentes. El balance se representa en la ecuación 25



La cantidad de NaOH que queda en la solución fue determinada mediante titulación con HCl valorado utilizando fenolftaleína como indicador de acuerdo con la ecuación 26.



La cantidad de mmol de CO₂ producido es determinada por la ecuación 27

$$\text{mmol de CO}_2 = \text{mmol de NaOH al inicio} - \text{mmol de HCl} \quad (28)$$

Fue extraída la muestra de la columna con composta, esta se lavó con agua desionizada y seco gentilmente para remover por completo la composta. La muestra

fue secada a 30 °C, posteriormente fue observada en un estereoscopio (Stemi DV 4). Se calculó el porcentaje de biodegradación por medio de la siguiente ecuación:

$$\%D_t = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} \times 100 \quad (29)$$

Donde $(CO_2)_T$ (g) es la producción acumulada de CO_2 en la columna con muestra, $(CO_2)_B$ es la producción acumulada de CO_2 en la columna de aire y $ThCO_2$ (g) es la cantidad teórica de CO_2 que puede ser producida de acuerdo con el carbono presente en la muestra.

10.1.3. Prueba de biodegradabilidad de MCP a escala piloto

La muestra MCP fue depositada en redes de polietileno que contenían composta y permitían el paso del aire y estas fueron colocadas dentro de pilas de composta pertenecientes a la planta de producción de composta y viveros del Instituto Politécnico Nacional. Se determinó la pérdida de masa de los materiales en tiempos determinados extrayendo las redes de las pilas y tamizando su contenido para separar la composta del material.

Se calculó el porcentaje de degradación tomando en cuenta el peso registrado en cada extracción y comparándolo con el peso inicial de las muestras.

10.2. Resultados

10.2.1. Caracterización de la composta

La composta utilizada en el estudio fue caracterizada conforme a la metodología previamente descrita (Tabla 10), el %Humedad se encontró por debajo del valor óptimo, por ello se ajustó este parámetro hasta un 50% para su empleo en el sistema de degradación, por el contrario, el porcentaje de cenizas, pH, el porcentaje de retención de agua y la porosidad se encuentran dentro del valor óptimo de acuerdo con la norma ASTM D-5338.

Tabla 10. Caracterización de composta utilizada

Parámetro	Valor
pH	Agua destilada 7.95 ± 0.07
	CaCl ₂ 0.01M 7.60 ± 0.03
Humedad	Composta seca $11.21 \pm 0.34\%$
	Composta húmeda $50 \pm 1.68\%$
Cenizas	$61.44 \pm 3.45\%$
Retención de agua	$50.53 \pm 4.87\%$
Porosidad	$40.23 \pm 5.50\%$

10.2.2. Biodegradabilidad de MCP en escala laboratorio

A continuación, se reporta la cantidad acumulada de dióxido de carbono producido durante 143 días, como respuesta a proceso hidrólisis de Ch y PCL en moléculas de menor tamaño (oligómeros, dímeros y monómeros) para posteriormente ser degradadas en CO₂ y H₂O por los microorganismos presentes en la composta (Urayama *et al.*, 2002).

En la Figura 19a se muestran los gramos de CO₂ producidos acumulados a lo largo de 143 días, en el caso de CS y de MCP. De igual manera se muestra la concentración de CO₂ de la columna conectada al sensor infrarrojo MCPS

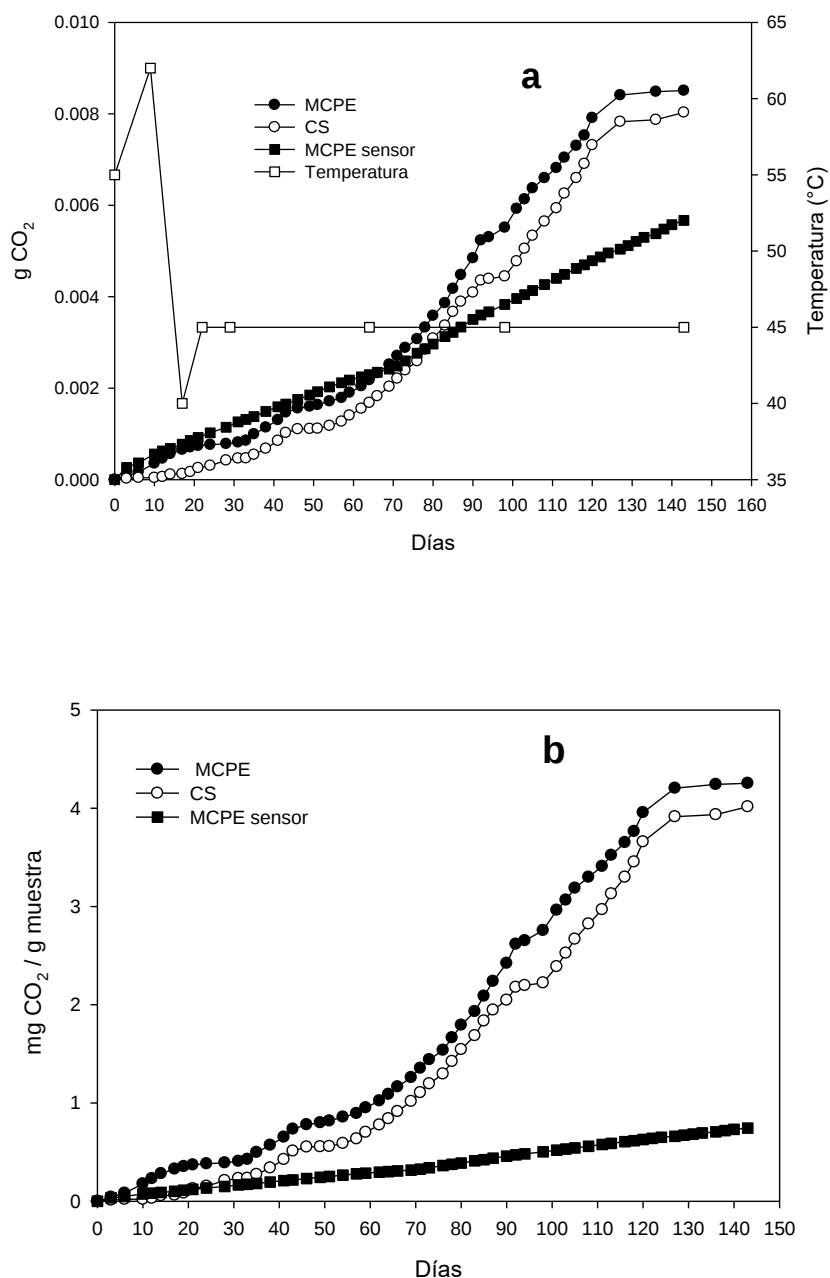


Figura 19. Producción acumulativa de CO₂ en g (a) y mg de CO₂ por cada gramo de muestra (b) debida a la degradación de MCPE (●), CS (○), MCPS (■) y la temperatura a la que se mantuvieron las columnas a lo largo del proceso (□)

Como se observa en la Figura 19 las muestras Ch y MCPE pareciera que comienzan a llegar al máximo de degradación ya que la producción de CO₂ comienza a disminuir y el acumulado comienza a volverse constante a partir de los 120 días, sin embargo,

un comportamiento similar se puede apreciar cerca de los 90 días y posteriormente la degradación continuó.

Las determinaciones de MCPS nos muestran un comportamiento completamente diferente en el que, a pesar de tener una pendiente menos pronunciada, pareciera que la tendencia es a continuar produciendo CO₂ y por lo tanto degradar completamente el material.

Una vez cuantificado el CO₂ producido se determinó el Dt(%) para cada una de las muestras resultando en los valores de 88.89%, 100.57% y 87.13% para CS, MCP y MCPS respectivamente.

Se realizó un ajuste al modelo lineal de la fase exponencial de la producción de CO₂ (**Anexo IV**) para determinar la tasa de biodegradación del material que resultó ser de 0.04 g días⁻¹.

10.2.3. Prueba de biodegradabilidad de MCP en escala piloto

Se determinó la degradación de muestras de MCP dispuestas en pilas de composta por medio de gravimetría a los diferentes tiempos hasta cumplidos 98 días. En la Figura 20a se muestran la disminución de peso de ambos materiales a través del tiempo, así como el perfil de temperatura alcanzado en los sitios de las pilas donde fueron depositados los materiales.

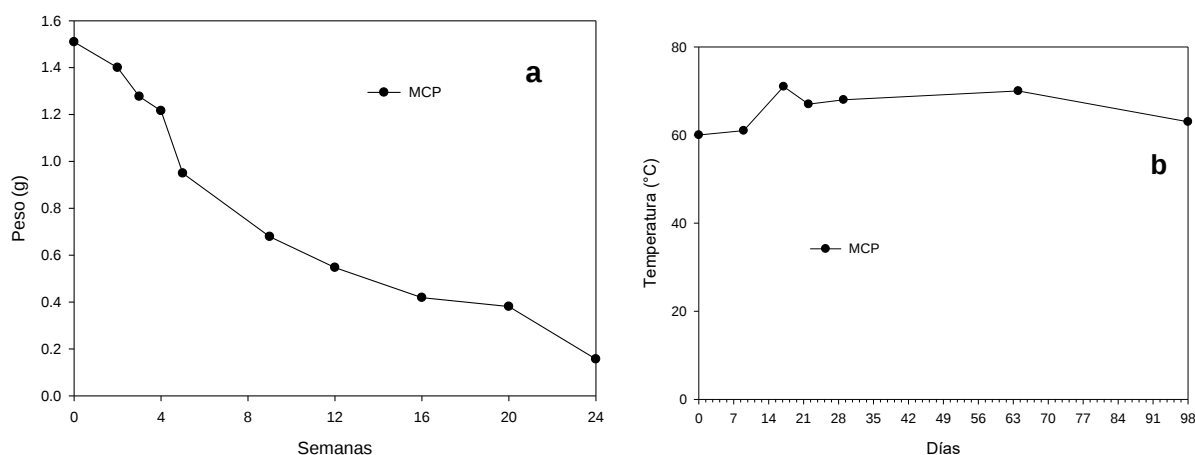


Figura 20. Pérdida de masa de muestra MCP en pilas de composta (a) y perfiles de temperatura del proceso de compostaje (b)

Al paso de 98 días se registró una pérdida de masa del 63.77% en el caso de MCP. Esto coincide con los resultados en escala laboratorio. En la muestra podemos observar que la mayor pérdida de masa se lleva a cabo en los primeros días de compostaje que coincide con el incremento de la temperatura en las pilas debido a que lo último favorece el desarrollo de microorganismos termófilos que están reportados como los responsables de la actividad en este tipo de sistemas.

En la Figura 21 se puede observar el deterioro macroscópico del material luego de 98 días de descomposición. La longitud de los materiales se redujo de 0.7cm a 0.3cm. Es también evidente un cambio en la coloración de los materiales que bien podría ser debido a las altas temperaturas a las que son sometidos en las pilas.

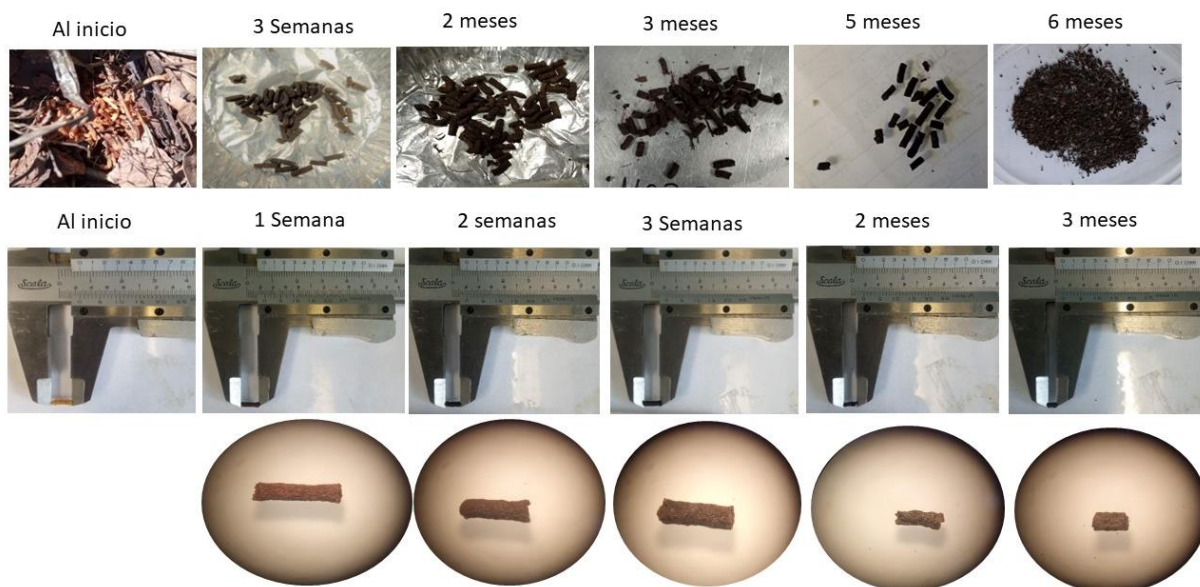


Figura 21. Deterioro y disminución de tamaño de MCP

En las micrografías obtenidas por SEM de MCP antes del proceso de compostaje (Fig. 22a) podemos observar las escamas de CS que son rodeadas de PCL debido al proceso de extrusión mediante el cual son elaborados estos materiales.

Una vez que se lleva a cabo el proceso de compostaje (Fig. 22b) podemos observar que se comienzan a formar grietas en la superficie del material, así como múltiples

orificios dispersos en el corte transversal de la muestra. De igual manera pueden observarse los que podrían ser hongos filamentosos adhiriéndose a la superficie del material y que podrían ser los responsables de la degradación del material.

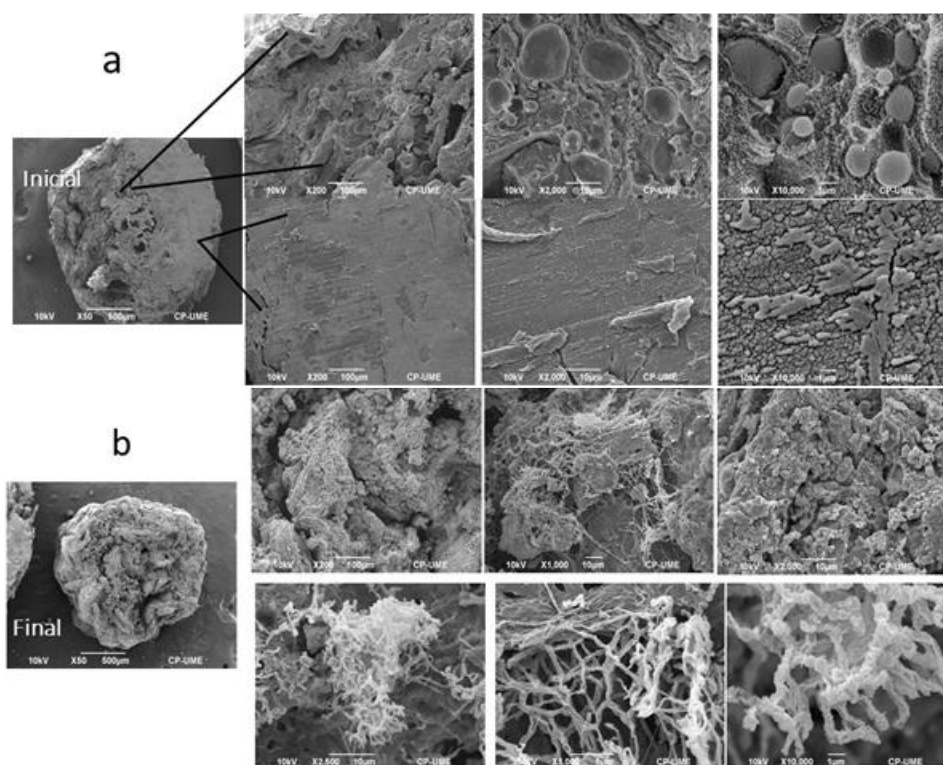


Figura 22. Micrografías SEM de MCP antes (a) y después (b) del proceso de compostaje

Por último, se obtuvieron espectros por FTIR de MCPE antes y después del proceso de compostaje (Fig. 23) observando que hay disminuciones en la intensidad de las bandas correspondientes a grupos característicos del Ch (3284 cm^{-1} y 1558-1) la disminución es mucho mayor en bandas correspondientes a grupos funcionales característicos de la PCL (2867 cm^{-1} , 1723 cm^{-1} , 731 cm^{-1}). Particularmente es de llamar la atención la gran disminución de la banda a 731 cm^{-1} ya que está relacionada al movimiento armónico del esqueleto de carbono de la PCL, lo que podría sugerir que es este material el que se degrada con mayor facilidad.

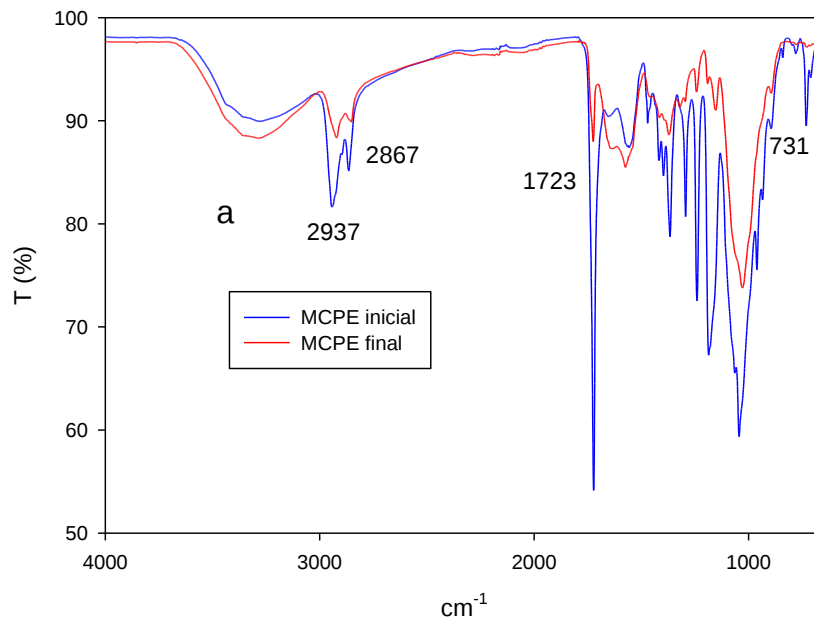


Figura 23. Espectros FTIR de muestras MCP antes y después del proceso de compostaje

10.3. Microbiología de composta

En la Figura 24 se puede observar que mediante tinción de rosa de bengala se pudo diferenciar estructuras propias tanto de bacterias como de algunos hongos filamentosos presentes en la composta utilizada en este trabajo.

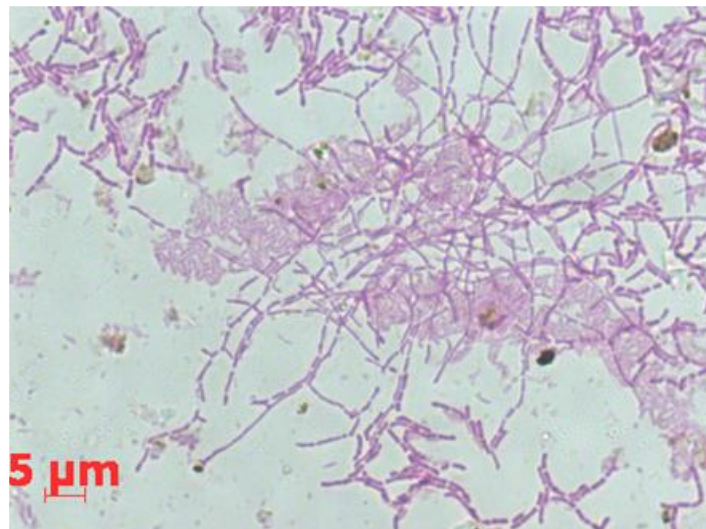


Figura 24. Imagen obtenida por microscopio óptico de campo claro de muestra de composta teñida con rosa de bengala

La AWCD y el índice de Shannon después de 48h de incubación resultó ser de 0.05 y 3.20 respectivamente. Lo anterior demuestra que en la composta antes de ser inoculada existe una alta actividad microbiana y que existe una diversidad tal que se aprovechan diferentes fuentes de carbono presentes en el medio.

10.4. Conclusiones

La caracterización física realizada a la composta demostró que la calidad de esta es apta para llevar a cabo las pruebas a escala laboratorio de biodegradabilidad de acuerdo con lo dispuesto en la norma ASTM D-5338. Del mismo modo las pruebas bioquímicas demostraron que la composta es viable y que en ella se encuentran microorganismos que de acuerdo con lo observado por SEM son capaces de crecer adheridos a la superficie de MCP y degradarla. Al haberse alcanzado el 100% de biodegradabilidad antes de los 180 días, como lo dice la norma, podemos considerar que el compósito formulado es completamente compostable.

11. Conclusiones generales

Se logró formular un compósito con una alta capacidad de retención de agua pero con una baja área superficial lo que disminuye la capacidad de adsorber metales. Los metales que se lograron adsorber fueron desorbidos con éxito y se logró llevar a cabo seis ciclos de adsorción desorción. En el caso de las condiciones a las que se trabajó se favorece la formación de una estructura de puente entre CS y los iones metálicos. Al utilizar el compósito en un sistema en continuo, éste fue capaz de remover metales pesados de efluentes industriales en valores de pH de 4.5 a 12.29. Fueron removidos iones con alta toxicidad como Pb(II) y Cd(II) en muestras complejas en presencia de otros iones. La modificación del pH de las muestras a 6 antes de ser tratadas favoreció la formación de curvas de ruptura más aplanadas lo que significa una saturación más lenta de la columna y por lo tanto una mayor remoción de metales pesados. Fue posible reutilizar hasta por 4 ciclos una columna empacada con MCP. Aunque el mecanismo por el cual el CAI es removido no está del todo claro, podemos decir que MCP tiene una alta capacidad de removerlo tanto de soluciones ácidas como alcalinas. Por último se demostró que se logró formular un compósito completamente compostable con una tasas de biodegradación de 0.04 g días^{-1} que no generará ningún residuo una vez su vida útil haya terminado.

12. Referencias

- Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Zhou, J. L., Zhang, J., Liang, S., Chang, S. W., Nguyen, D. D., & Liu, Y. (2017). Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. *Bioresource Technology*, 229, 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.016>
- Albuquerque, L. F., Salgueiro, A. A., Melo, J. L. D. S., & Chiavone-filho, O. (2013). Coagulation of indigo blue present in dyeing wastewater using a residual bittern. *Separation and Purification Technology*, 104, 246–249. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.12.005>
- Alexander, J. A., Surajudeen, A., Aliyu, E. N. U., Omeiza, A. U., & Zaini, M. A. A. (2017). Multi-metals column adsorption of lead(II), cadmium(II) and manganese(II) onto natural bentonite clay. *Water Science and Technology*, 76(8), 2232–2241. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.391>
- AlMarzooqi, F. A., Bilad, M. R., Mansoor, B., & Arafat, H. A. (2016). A comparative study of image analysis and porometry techniques for characterization of porous membranes. *Journal of Materials Science*, 51(4), 2017–2032. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9512-0>
- Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., & Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.014>
- Bakaraki Turan, N., Sari Erkan, H., İlhan, F., & Onkal Engin, G. (2021). Highlighting the cathodic contribution of an electrooxidation post-treatment study on decolorization of textile wastewater effluent pre-treated with a lab-scale moving

- bed-membrane bioreactor. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(20), 25972–25983. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12409-8>
- Basci, N., Kocadagistan, E., & Kocadagistan, B. (2004). Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination*, 164(2), 135–140. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)00172-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00172-9)
- Bhatia, S. C., & Ravi, N. (2000). A magnetic study of an Fe-chitosan complex and its relevance to other biomolecules. *Biomacromolecules*, 1(3), 413–417. <https://doi.org/10.1021/bm0002959>
- Bikiaris, D., & Panayiotou, C. (1998). LDPE/Starch Blends Compatibilized with PE-g-MA Copolymers. In *J Appl Polym Sci* (Vol. 70).
- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., & Martín-Lara, M. A. (2009). Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 886–893. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.082>
- Cheng, Q., Huang, Q., Khan, S., Liu, Y., Liao, Z., Li, G., & Ok, Y. S. (2016). Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions. *Ecological Engineering*, 87, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.11.045>
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 30(1), 38–70. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>
- Cuppett, J. D., Duncan, S. E., & Dietrich, A. M. (2006). Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. *Chemical Senses*, 31(7), 689–697. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjl010>
- Dellamatrice, M., Silva-stenico, M. E., Alberto, L., Moraes, B. De, Fátima, M., Teresa, R., & Monteiro, R. (2016). Degradation of textile dyes by cyanobacteria. *Brazilian Journal of Microbiology*, 48(1), 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.bjm.2016.09.012>

- Esfandiar, N., Suri, R., & Mckenzie, E. R. (2022). Competitive sorption of Cd , Cr , Cu , Ni , Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents ; Effects of co-contaminants , humic acid , salinity and pH. *Journal of Hazardous Materials*, 423(PA), 126938. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126938>
- Fatima, T., Nadeem, R., Masood, A., Saeed, R., & Ashraf, M. (2013). Sorption of lead by chemically modified rice bran. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(6), 1255–1264. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0228-x>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Funabashi, M., & Ninomiya, Æ. F. (2007). *Biodegradation of Polycaprolactone Powders Proposed as Reference Test Materials for International Standard of Biodegradation Evaluation Method*. 7–17. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0041-4>
- Futalan, C. M., & Wan, M. (2022). *Fixed-Bed Adsorption of Lead from Aqueous Solution Using*.
- Futalan, C. M., Yang, J. H., Phatai, P., Chen, I. P., & Wan, M. W. (2020). Fixed-bed adsorption of copper from aqueous media using chitosan-coated bentonite, chitosan-coated sand, and chitosan-coated kaolinite. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(20), 24659–24670. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06083-0>
- Garland, J. L., & Mills, A. L. (1991). Classification and characterization of heterotrophic microbial communities on the basis of patterns of community-level sole-carbon-source utilization. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(8), 2351–2359. <https://doi.org/10.1128/aem.57.8.2351-2359.1991>
- Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 43–74.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>

Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R. R., & Tchobanoglous, G. (2017). *Principios de tratamiento del agua*.

Igberase, E., Osifo, P., & Ofomaja, A. (2018). *Mathematical modelling of Pb , Cu , Ni , Zn , Cr and Cd ions adsorption from a synthetic acid mine drainage onto chitosan derivative in a packed bed column*. 3330. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1375027>

Jiang, W., Wang, W., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Lv, L. (2014). *Facile Fabrication of Magnetic Chitosan Beads of Fast Kinetics and High Capacity for Copper Removal*. 6–11.

Jiwalak, N., Daengngern, R., & Rungrotmongkol, T. (2018). A spectroscopic study of indigo dye in aqueous solution : A combined experimental and TD-DFT study. *Journal of Luminescence*, 204(March), 568–572. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.060>

Kavianinia, I., Plieger, P. G., Kandile, N. G., & Harding, D. R. K. (2012). Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 875–886. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.014>

Khadhri, N., El Khames Saad, M., Ben Mosbah, M., & Moussaoui, Y. (2019). Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.020>

Kim, J. S., & Yi, J. (2000). Selective removal of copper ions from multi-component aqueous solutions using modified silica impregnated with LIX 84. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75(5), 359–362. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(200005\)75:5<359::AID-JCTB223>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(200005)75:5<359::AID-JCTB223>3.0.CO;2-M)

- Krežel, A., & Maret, W. (2016). *The biological inorganic chemistry of zinc ions* *. 611. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2016.04.010>
- Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Matis, K. A. (2016). Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobaltions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.038>
- Laus, R., Geremias, R., Vasconcelos, H. L., Laranjeira, M. C. M., & Valfredo, T. F. (2007). *Reduction of acidity and removal of metal ions from coal mining effluents using chitosan microspheres*. 149, 471–474. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.012>
- Martínez, M. E. (2018). *Remoción de metales pesados de aguas contaminadas mediante una matriz extrudida de biopolímeros*. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
- Martínez, M. E., Gimeno, M., Tecante, A., Lapidus, G. T., & Shirai, K. (2022). *Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater with*. 1–23.
- Mekahlia, S., & Bouzid, B. (2009). Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study. *Physics Procedia*, 2(3), 1045–1053. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.061>
- Monier, M., & Ayad, D. M. (2012). Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions by cross-linked magnetic chitosan-2-aminopyridine glyoxal Schiff ' s base. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 94, 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.01.051>
- Moreira, S. A., Melo, D. Q., Lima, A. C. A. De, Sousa, F. W., Oliveira, A. G., Oliveira, A. H. B., & Nascimento, R. F. (2015). *Desalination and Water Treatment Removal of Ni , Cu , Zn , Cd and Pb ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent*. June, 37–41.

<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1037355>

- Oberlintner, A., Bajić, M., Kalčíková, G., & Likozar, B. (2021). Environmental Technology & Innovation Biodegradability study of active chitosan biopolymer films enriched with Quercus polyphenol extract in different soil types. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101318. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101318>
- Popuri, S. R., Vijaya, Y., Boddu, V. M., & Abburi, K. (2009). *Bioresource Technology Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads*. 100, 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.041>
- Pourbaix, M., Zhang, H., & Pourbaix, A. (1997). Presentation of an Atlas of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase. *Materials Science Forum*, 251–254, 143–148. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.143>
- Rabajczyk, A., & Namieśnik, J. (2014). Speciation of Iron in the Aquatic Environment. *Water Environment Research*, 86(8), 741–758. <https://doi.org/10.2175/106143014x13975035525906>
- Rangel-Mendez, J. R., Monroy-Zepeda, R., Leyva-Ramos, E., Diaz-Flores, P. E., & Shirai, K. (2009). Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.073>
- Renu, Agarwal, M., Singh, K., Gupta, R., & Dohare, R. K. (2020). Continuous Fixed-Bed Adsorption of Heavy Metals Using Biodegradable Adsorbent: Modeling and Experimental Study. *Journal of Environmental Engineering*, 146(2), 1–14. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0001636](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001636)
- Rex, G. C., & Schlick, S. (1985). Cu^{2+} in Polyacrylamide Gels. *An Electron Spin Resonance Study*. 3, 3601–3604.

- Rhazi, M., Desbrie Áres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., & Alagui, A. (2001). *Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers*. www.elsevier.com/locate/polymer
- Rossi, G. (1935). *Direct Microscopic and Bacteriological Examination of the Soil*.
- Ruggero, F., Carretti, E., Gori, R., Lotti, T., & Lubello, C. (2020). Chemosphere Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions , using TGA , FTIR and SEM analysis . *Chemosphere*, 246, 125770. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125770>
- Sahoo, S., Sasmal, A., Nanda, R., Phani, A. R., & Nayak, P. L. (2010). Synthesis of chitosan – polycaprolactone blend for control delivery of ofloxacin drug. *Carbohydrate Polymers*, 79(1), 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.042>
- Saikhao, L., Setthayanond, J., Karpkird, T., Bechtold, T., & Suwanruji, P. (2018). Green reducing agents for indigo dyeing on cotton fabrics *Glucose*. *Journal of Cleaner Production*, 197, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.199>
- Shahidi, F. (1999). *Food applications of chitin and chitosans*. 10.
- Shinde, R. N., Pandey, A. K., Acharya, R., Guin, R., Das, S. K., Rajurkar, N. S., & Pujari, P. K. (2013). Chitosan-transition metal ions complexes for selective arsenic(V) preconcentration. *Water Research*, 47(10), 3497–3506. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.059>
- Shoukat, R., Khan, S. J., & Jamal, Y. (2019). Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 29(July 2018), 100804. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100804>
- Sownthari, K., & Suthanthiraraj, S. A. (2013). Synthesis and characterization of an electrolyte system based on a biodegradable polymer. *Express Polymer Letters*, 7(6), 495–504. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.46>

- Steele, W. A. (1983). Adsorption surface area and porosity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 94(2), 597–598. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90305-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90305-3)
- Thirunavukkarasu, A., Nithya, R., & Sivashankar, R. (2021). Continuous fixed-bed biosorption process: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100188>
- Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S. A., Patel, C. M., & Anitha, K. L. (2021). Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. *Carbohydrate Polymers*, 251(May 2020), 117000. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117000>
- Urayama, H., Kanamori, T., & Kimura, Y. (2002). Properties and Biodegradability of Polymer Blends of Poly (L-lactide) s with Different Optical Purity of the Lactate Units. *Macromolecular Materials and Engineering*, 116–121.
- Valdez-Vazquez, I., Robledo-Rizo, J. G., Muñoz-Páez, K. M., Pérez-Rangel, M., & de la Luz Ruiz-Aguilar, G. M. (2020). Simultaneous hydrogen production and decolorization of denim textile wastewater: kinetics of decolorizing of indigo dye by bacterial and fungal strains. *Brazilian Journal of Microbiology*, 51(2), 701–709. <https://doi.org/10.1007/s42770-019-00157-4>
- Velasco-Garduño, O., Martínez, M. E., Gimeno, M., Tecante, A., Beristain-Cardoso, R., & Shirai, K. (2020). Copper removal from wastewater by a chitosan-based biodegradable composite. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(23). <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07560-2>
- Wan, M., Wang, C., & Chen, C. (2013). *The Adsorption Study of Copper Removal by Chitosan-Coated Sludge Derived from Water Treatment Plant*. 4(5). <https://doi.org/10.7763/IJESD.2013.V4.411>
- Wang, J., Chen, Y., Yuan, S., Sheng, G., & Yu, H. (2009). Synthesis and characterization of a novel cationic chitosan-based flocculant with a high water-

solubility for pulp mill wastewater treatment. *Water Research*, 43(20), 5267–5275. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.08.040>

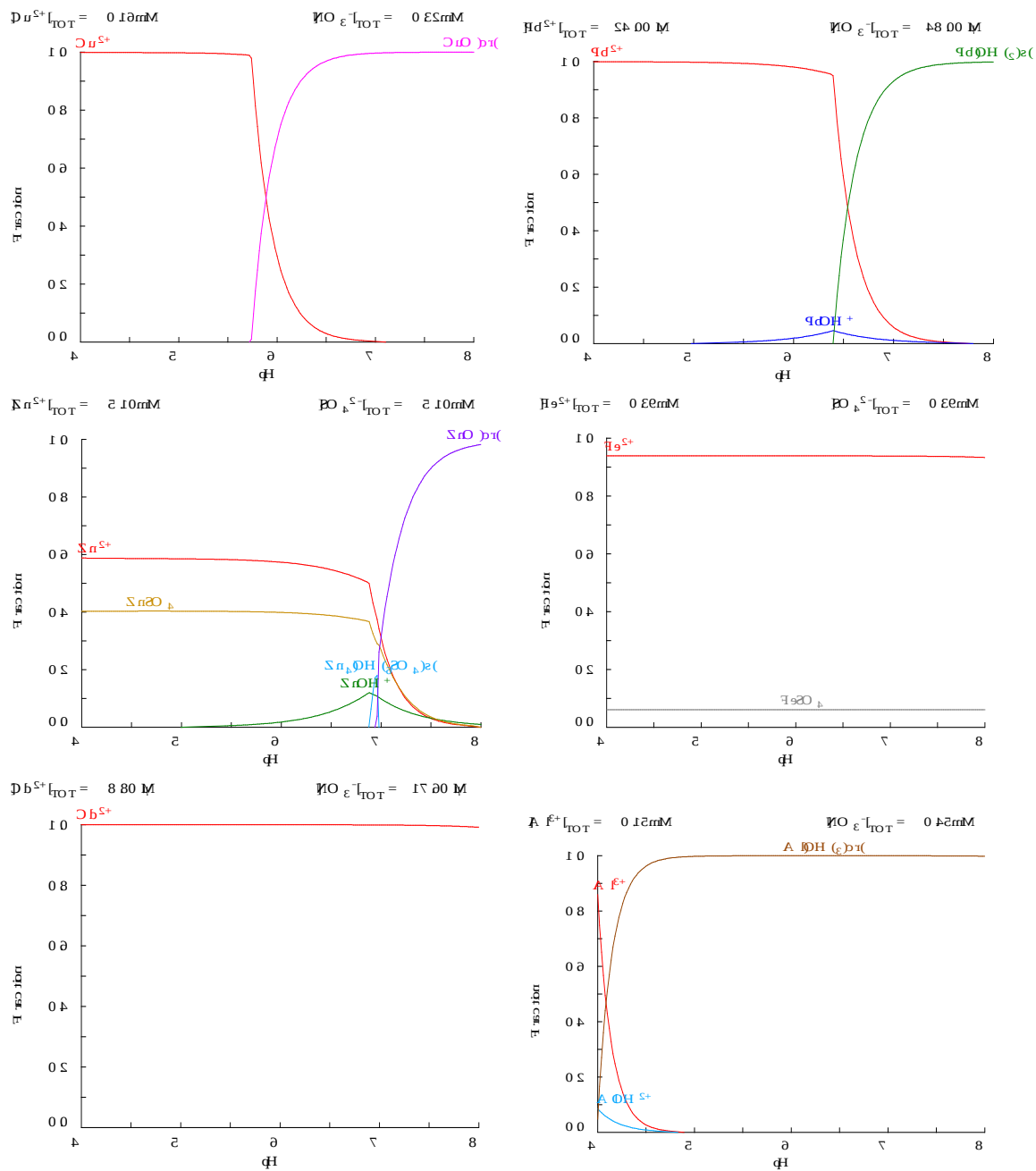
Wang, Z., Bin, S., & Wook, S. (2021). Journal of Environmental Chemical Engineering Selective adsorption of palladium (II) from aqueous solution using epichlorohydrin crosslinked polyethylenimine-chitin adsorbent : Batch and column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105058. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105058>

Wu, C. S. (2005). A comparison of the structure, thermal properties, and biodegradability of polycaprolactone/chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone/chitosan. *Polymer*, 46(1), 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.013>

Zhu, X., Bao, L., Wei, Y., Ma, J., & Kong, Y. (2016). International Journal of Biological Macromolecules Removal of toxic indigo blue with integrated biomaterials of sodium carboxymethyl cellulose and chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 91, 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.097>

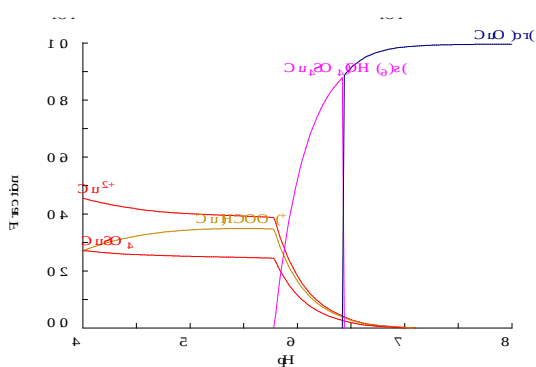
13. Anexos

Anexo I Diagramas de distribución de especies de soluciones mono metálicas

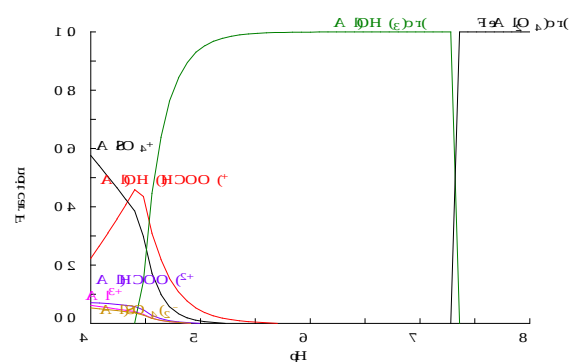
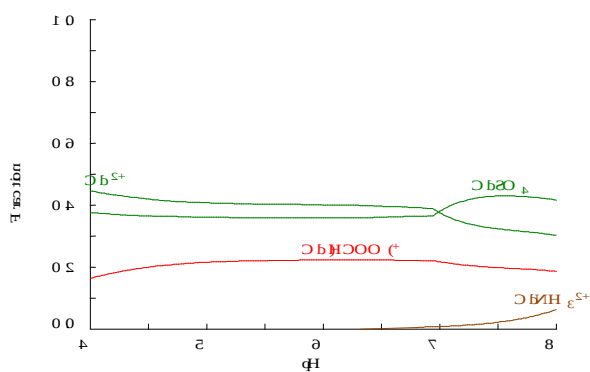
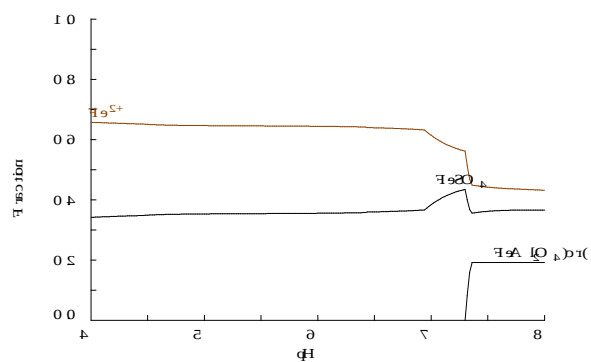
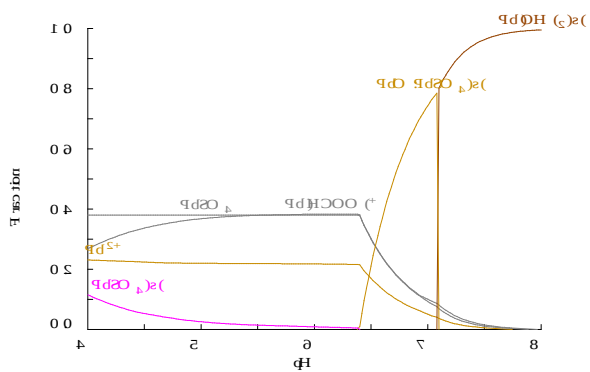
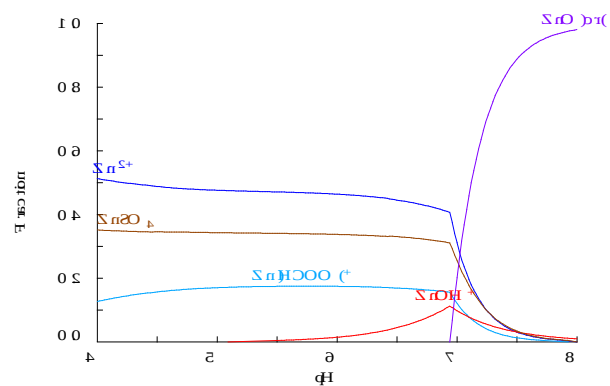


Anexo II. Diagramas de distribución de especies de solución SP6

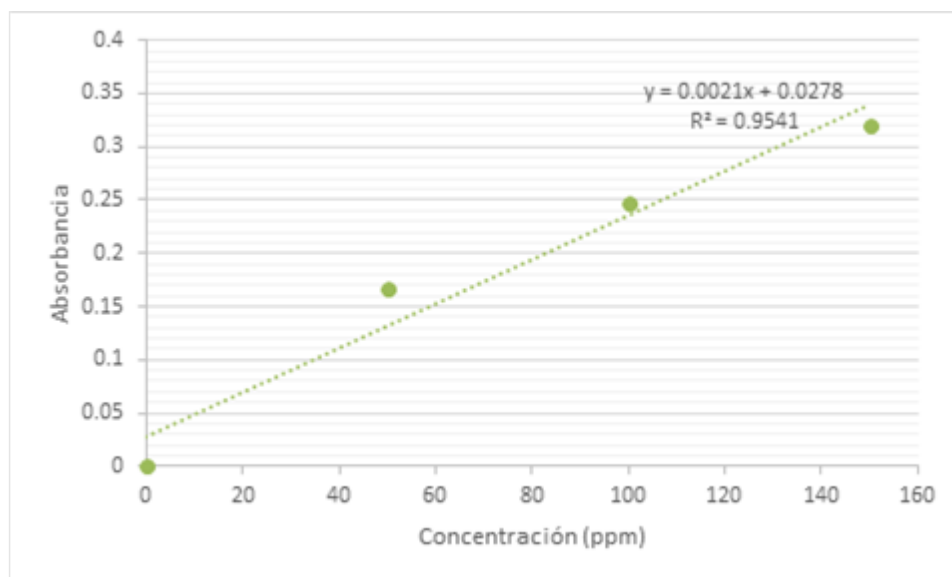
$\text{Hd}^{3+} [\text{TOT}] = 24.00 \text{ M}$
 $\text{Db}^{3+} [\text{TOT}] = 8.80 \text{ M}$
 $\text{An}^{3+} [\text{TOT}] = 2.10 \text{ mM}$
 $\text{He}^{3+} [\text{TOT}] = 0.90 \text{ mM}$
 $\text{Du}^{3+} [\text{TOT}] = 0.10 \text{ mM}$



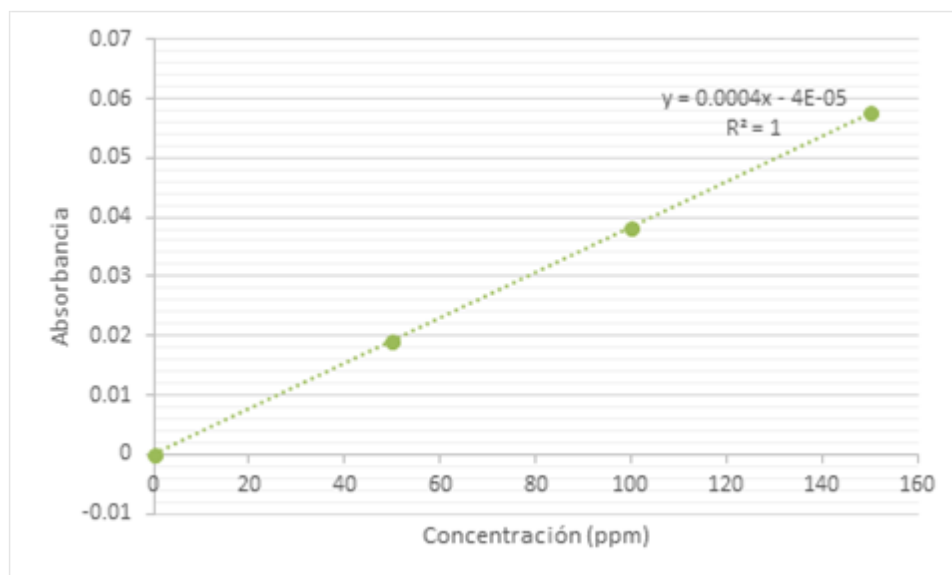
$\text{HCOO}^- [\text{TOT}] = 10.00 \text{ mM}$
 $\text{NH}_4^+ [\text{TOT}] = 10.00 \text{ mM}$
 $\text{BO}_4^{3-} [\text{TOT}] = 2.20 \text{ mM}$
 $\text{Al}^{3+} [\text{TOT}] = 0.12 \text{ mM}$



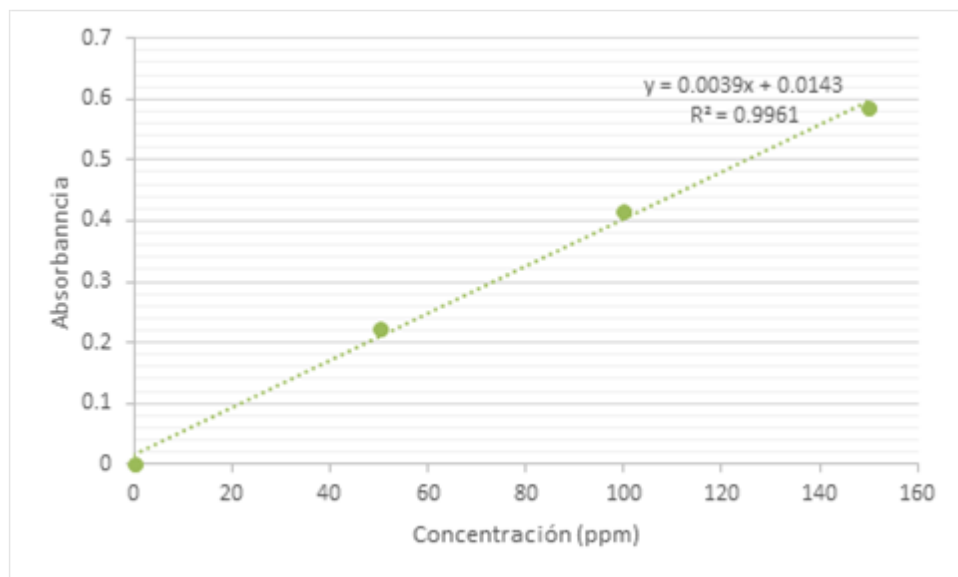
Anexo III. Curvas de calibración para la determinación de metales pesados por AAS



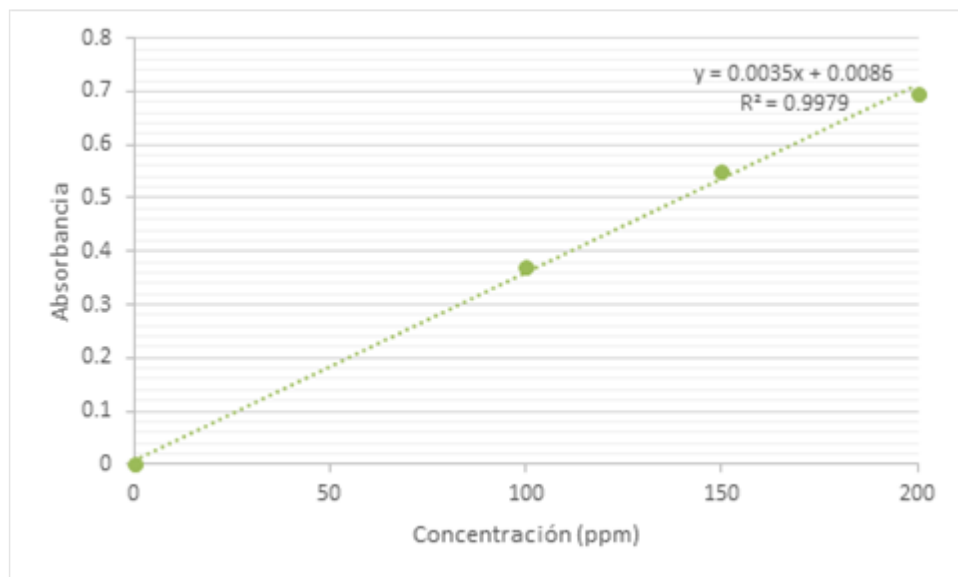
Curva de calibración del Aluminio. Concentraciones de 50, 100 y 150 ppm determinados a longitud de onda de 309nm



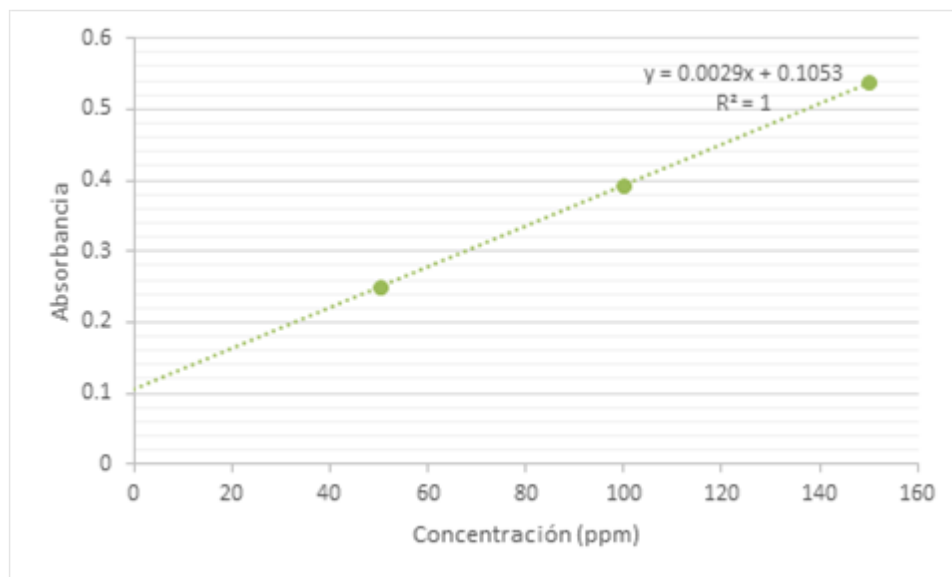
Curva de calibración del Cadmio. Concentraciones de 50, 100 y 150 ppm determinados a una longitud de onda de 228nm



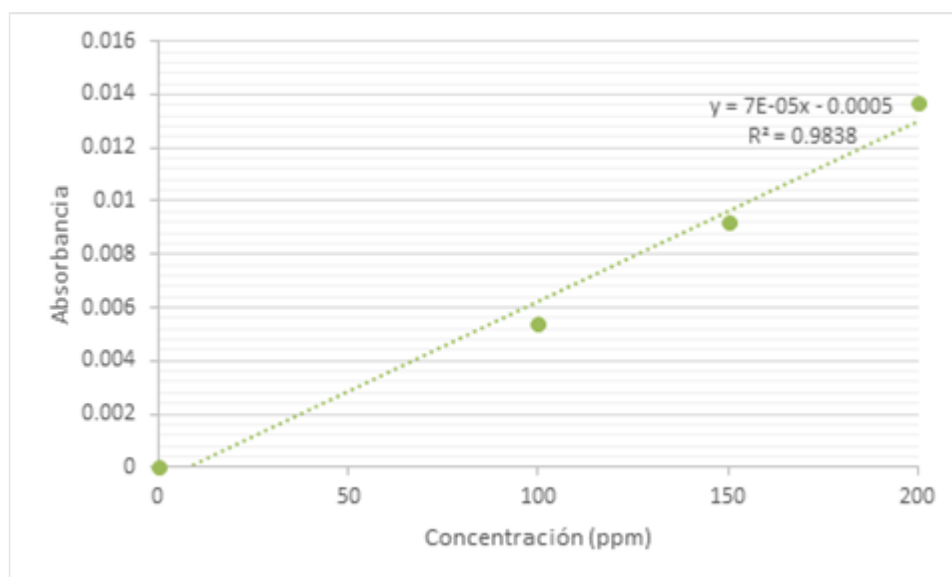
Curva de calibración del Cobre. Concentraciones de 50, 100 y 150 ppm determinados a una longitud de onda de 324nm



Curva de calibración del Fe. Concentraciones de 100, 150 y 200 ppm determinados a una longitud de onda de 248nm

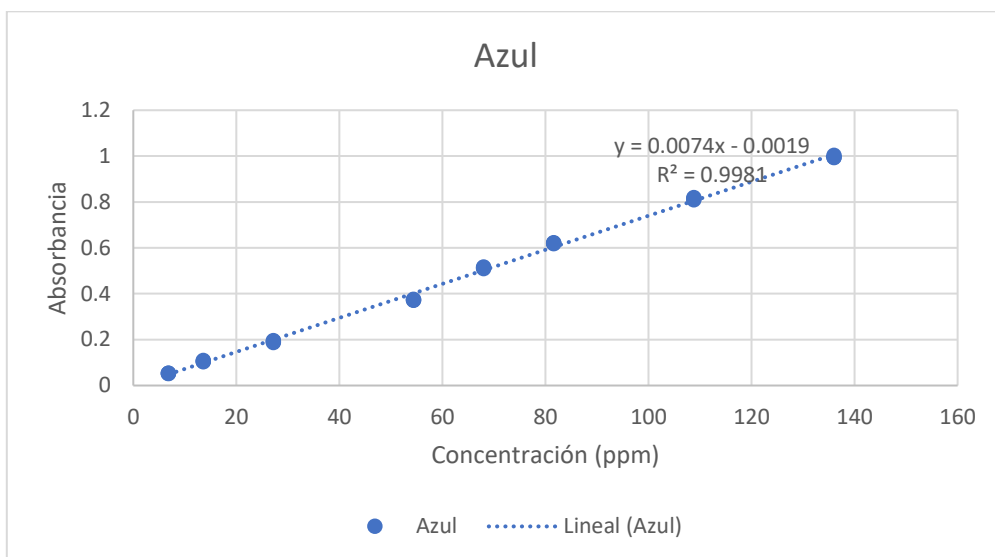


Curva de calibración del Pb. Concentraciones de 50, 100 y 150 ppm determinados a una longitud de onda de 217nm

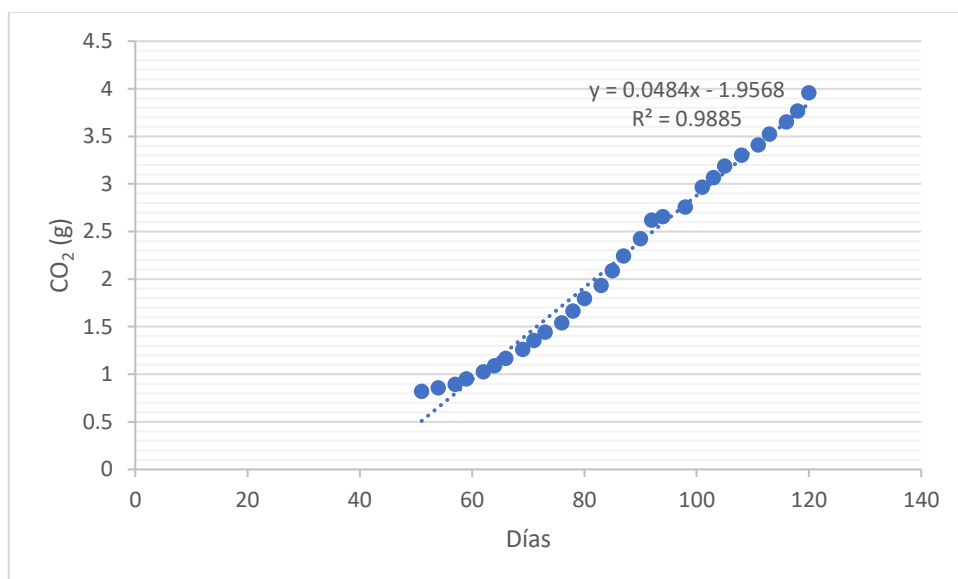


Curva de calibración del Zn. Concentraciones de 100, 150 y 200 ppm determinados a una longitud de onda de 213nm

Anexo IV Curva de calibración CAI



Anexo V Ajuste lineal de la producción de CO₂ a escala laboratorio



Anexo VI Productos Científicos

Presentación en congresos:

6th International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering. Oral Presentation: Adsorption of Cu, Fe and Zn by an extruded matrix of biodegradable polymers. Cd. Obregón, Sonora, México. 5-9 Noviembre 2018.

XVIII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. Poster Presentation: Efecto del pH en la remoción de colorante azul índigo por una matriz extruida de polímeros biodegradables en un proceso en continuo. León, Guanajuato, México. 23-26 junio 2019.

Publicaciones:

Velasco-Garduño, O., Martínez, M.E., Gimeno, M., Tecante, A., Beristain-Cardoso, R., Shirai, K. (2020). Copper removal from wastewater by a chitosan-based biodegradable composite. Environmental Science and Pollution Research. DOI 10.1007/s11356-019-07560-2.

Martínez, M.E., Rangel-Méndez, J.R., Gimeno, M., Tecante, A., Lapidus, G.T., Shirai, K. (2022). Removal of heavy metal ions from wastewater with poly- ϵ -caprolactone-reinforced chitosan composite. Polymers. DOI: 10.3390/polym14235196.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 0079

Matrícula: 2163803309

ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LA COMPOSICIÓN Y DISPERSIÓN DE UN COMPOSITO EXTRUDIDO DE BIOPOLIMEROS SOBRE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS Y CONTAMINANTES PERSISTENTES EN AGUA.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 16 del mes de agosto del año 2023 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ
DR. MIGUEL GIMENO SECO
DR. SERGIO HUERTA OCHOA
DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PEREZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN BIOTECNOLOGIA

DE: MANUEL EDUARDO MARTINEZ LOPEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

MANUEL EDUARDO MARTINEZ LOPEZ
ALUMNO

REVISÓ
MTRA. ROSALBA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBS

DR. JOSE LUIS GOMEZ OLIVARES

PRESIDENTE

DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

VOCAL

DR. MIGUEL GIMENO SECO

VOCAL

DR. SERGIO HUERTA OCHOA

SECRETARIA

DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PEREZ