



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

**SÍNTESIS DE ESFERAS DE QUITOSÁN Y  
QUITOSÁN-TiO<sub>2</sub> IMPRESAS MOLECULARMENTE  
PARA LA ADSORCIÓN DE Hg(II) Y LA  
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ROJO DE  
METILO COMO UNA ALTERNATIVA EN EL  
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADO EN TECNOLOGÍA**

P R E S E N T A :

**JOSÉ LUIS HIDALGO VICELIS**

ASESORA:

Dra. SUSANA PATRICIA MIRANDA CASTRO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: M. en A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautilán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos **La Tesis:**

SÍNTESIS DE ESFERAS QUITOSÁN Y QUITOSÁN-TiO<sub>2</sub> IMPRESAS MOLECULARMENTE PARA LA ADSORCIÓN DEL Hg(II) Y LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ROJO DE METILO COMO UNA ALTERNATIVA EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Que presenta el pasante: JOSÉ LUIS HIDALGO VICELIS  
Con número de cuenta: 40908863-8 para obtener el Título de: Licenciado en Tecnología

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"  
Cuautilán Izcalli, Méx. a 29 de Septiembre de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. Misael Rubén Oliver González	
<b>VOCAL</b>	Dra. Susana Patricia Miranda Castro	
<b>SECRETARIO</b>	Dr. Arturo Aguirre Gómez	
<b>1er SUPLENTE</b>	Dra. Esther Agacino Valdes	
<b>2do SUPLENTE</b>	Dr. José Luis Velázquez Ortega	

NOTA: Los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).  
En caso de que algún miembro del jurado no pueda asistir al examen profesional deberá dar aviso por anticipado al departamento.  
(Art 127 REP)

IHM/yrf

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de **Biología** en el Edificio de Posgrado de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la **Universidad Nacional Autónoma de México**.

Se agradece al Programa de Apoyo a **Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME)** de la **Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA)** de la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)**, Proyecto **PE203211**, “**Innovación y fortalecimiento de la enseñanza teórico-práctica de la biología para asignaturas terminales de las ciencias biológicas**”, por la beca otorgada para la realización de la tesis.

Se agradece al Programa de **Vinculación con los Exalumnos (PVE)** a través de la Secretaría de Servicios a la Comunidad con el apoyo de la **Dirección General de Orientación y Servicios Educativos (DGOSE)** de la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)**, por la beca otorgada para la titulación de exalumnos de alto rendimiento.

## *Dedicatorias*

*A mis padres, **José Luis y Socorro.***

*A mi hermano, **Mauricio.***

# *Agradecimientos*

A la **Dra. Susana Patricia Miranda Castro**, por su asesoría, por brindarme los recursos y el apoyo necesarios para realizar este proyecto, por su confianza, paciencia y amistad.

A los miembros del jurado, el **Dr. Misael Rubén Oliver González**, el **Dr. Arturo Aguirre Gómez**, la **Dra. Esther Agacino Valdés** y el **Dr. José Luis Velázquez Ortega**, por sus aportaciones que enriquecieron esta tesis con su conocimiento y experiencia.

A la **M.C. María Carolina Muñoz Torres**, por su asesoría con el Espectrómetro de Emisión Óptica de Plasma por Acoplamiento Inductivo en el Laboratorio de Geoquímica de Aguas del Centro de Geociencias de la UNAM.

A la **Dra. Marina Vega González**, por su asesoría con el Microscopio Electrónico de Barrido, el Difractómetro de Rayos X y el Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier, en el Laboratorio de Fluidos Corticales y Microscopía del Centro de Geociencias de la UNAM.

A la **Q.F.B. Elena Stephany Castañeda Sereno**, por su asesoría con el Espectrómetro de Absorción Atómica en el Laboratorio de Control Ambiental del Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN para los análisis de mercurio y cobre en las muestras de agua.

A la **M.C. Georgina Guzmán Rangel**, por su asesoría con el Espectrómetro UV-Visible en el Laboratorio de Química Experimental Aplicada de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM para los análisis del rojo de metilo en las muestras de agua.

A la **M.C. María Guadalupe Nava Arzaliz**, por su asesoría con la liofilizadora en el Laboratorio de Investigación y Posgrado en Tecnología Farmacéutica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM como parte del tratamiento previo de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> para la toma de micrografías electrónicas.

Al **Dr. Omar Novelo Peralta**, por su asesoría con el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM para la toma de micrografías electrónicas y por el análisis elemental de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub>.

A la laboratorista *Erika*, por su apoyo en el laboratorio.

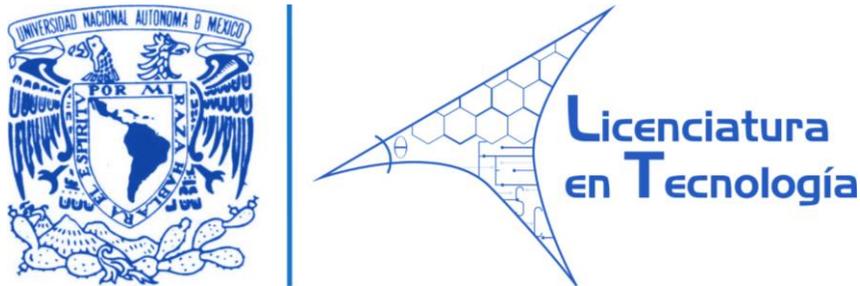
A mis amigos y compañeros del laboratorio: *Vladimir, Mariana, Mayra, Dalia, Eva* y *Aldo*; por hacer tan interesante y divertido aprender.

A mis *profesores*, por compartir su conocimiento y experiencia; y por su amistad.

A mis amigos de generación: *Alejandro, Manuel, Héctor* y *Paco*; por su amistad.

Al coordinador **Dr. Víctor Hugo Hernández Gómez** y al personal administrativo de la Licenciatura en Tecnología, por su apoyo y compromiso.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** y a la **Licenciatura en Tecnología**, por formarme como profesionalista y como persona.



A mis padres, *José Luis* y *Socorro*, por su apoyo incondicional en todo momento.

A mi hermano *Mauricio*, por nunca dejar de ser mi amigo.

A mis tíos *José* y *Lulú*, y a mi primo *Miguel*; por su apoyo al estar lejos de casa.

Y por último, a todas y cada una de las personas que han influido de alguna forma en mí para ser una mejor persona.

## *Resumen*

Actualmente, los problemas ecológicos relacionados con la contaminación del agua han ganado mucha atención. Uno de los problemas más comunes que afecta la calidad del agua es la presencia de metales pesados y colorantes tóxicos. Las principales fuentes de contaminación del agua con este tipo de contaminantes provienen de actividades industriales tales como la industria minera y textil, representando una amenaza al humano y al ambiente, debido a su persistencia y toxicidad. Por lo tanto, estos contaminantes deben ser removidos o degradados a un nivel aceptable, antes de ser descargados a los cuerpos de agua.

En este estudio, se investigó un proceso de adsorción y de degradación fotocatalítica utilizando esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> impresas molecularmente, para la adsorción de Hg(II) y la degradación del rojo de metilo, como una alternativa en el tratamiento de aguas residuales con metales pesados y colorantes azo.

La investigación consistió en la extracción del quitosán a partir de exoesqueletos de camarón; la caracterización física y química del biopolímero; la síntesis de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> impresas molecularmente; la evaluación de éstas para conocer su capacidad de adsorción de Hg(II) y de degradación del rojo de metilo; y la caracterización morfológica y química de las mismas.

El proceso de adsorción y de degradación fotocatalítica utilizando esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> impresas molecularmente, representa una alternativa prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contengan metales pesados y colorantes azo. Con esta tecnología, se logró un 99.95% de remoción de Hg(II) y un 86.46% de degradación del rojo de metilo. En el caso del metal pesado, esto se debe a los grupos quelantes -NH<sub>2</sub> e -OH del quitosán, mientras que en el caso del colorante azo, esto se atribuye al TiO<sub>2</sub>, que cuando se expone a la luz UV, el TiO<sub>2</sub> genera especies altamente oxidantes capaces de romper los enlaces azo y formar subproductos más biodegradables. Además, estas esferas son semi-selectivas al ion de Hg(II) y pueden reutilizarse en sucesivos ciclos de adsorción-regeneración sin una disminución significativa en su desempeño.

# *Abstract*

Recently, the ecological problems related to the pollution of water have gained a lot of attention. One of the most common problems that affect water quality is the presence of heavy metals and toxic dyes. The main sources of pollution of wastewater with heavy metals and toxic dyes come from industrial activities such as mining and textile industry, being a threat to human and environment due to their persistence and toxicity. Therefore, these pollutants must be removed or degraded to an acceptable level before being discharged to water bodies.

In this study, an adsorption and photocatalytic degradation process was investigated using spheres of chitosan and chitosan-TiO<sub>2</sub> molecularly imprinted for the adsorption of Hg(II) and the degradation of methyl red as an alternative in the treatment of wastewater with heavy metals and azo dyes.

The investigation involved the extraction of chitosan from shrimp exoskeletons; the physical and chemical characterization of biopolymer; the synthesis of chitosan and chitosan-TiO<sub>2</sub> spheres molecularly imprinted; the evaluation of these for know their ability of Hg(II) adsorption and methyl red degradation; and the morphological and chemical characterization thereof.

The adsorption and photocatalytic degradation process using spheres of chitosan and chitosan-TiO<sub>2</sub> molecularly imprinted represents a promising alternative for the treatment of wastewater containing heavy metals and azo dyes. With this technology, 99.95% removal of Hg(II) and 86.46% degradation of methyl red was achieved. In the case of heavy metal, this is due to chelating groups -NH<sub>2</sub> and -OH of chitosan, while in the case of azo dye, this is attributed to TiO<sub>2</sub>, that when it is exposed to UV light, the TiO<sub>2</sub> generates highly oxidizing species capable of breaking azo bonds and form more biodegradable products. Moreover, these spheres are semi-selective for Hg(II) ion and can be reused in successive cycles of adsorption-regeneration without a significant decrease in their performance.

# Tabla de Contenido

<i>Resumen</i> .....	<i>i</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>ii</i>
<i>Tabla de Contenido</i> .....	<i>iii</i>
<i>Lista de Figuras</i> .....	<i>vii</i>
<i>Lista de Tablas</i> .....	<i>xii</i>
<i>Abreviaturas y Acrónimos</i> .....	<i>xiv</i>
<i>Unidades y Símbolos</i> .....	<i>xiv</i>
<i>Introducción</i> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 Antecedentes</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1. Agua</b> .....	<b>3</b>
1.1.1. Distribución del Agua .....	4
1.1.2. Contaminantes del Agua .....	5
1.1.3. Contaminantes Elementales del Agua .....	6
1.1.4. Aguas Residuales .....	8
1.1.5. Tratamiento de Aguas Residuales .....	9
<b>1.2. Metales Pesados</b> .....	<b>11</b>
1.2.1. Mercurio .....	13
1.2.1.1. Ciclo Geoquímico del Mercurio .....	13
1.2.1.1.1. Mercurio en la Atmósfera .....	14
1.2.1.1.2. Mercurio en la Hidrosfera .....	16
1.2.1.1.3. Mercurio en la Litosfera .....	18
1.2.1.2. Salud .....	19
1.2.1.3. Legislación .....	19
1.2.3. Métodos Convencionales de Tratamiento de Aguas Residuales con Metales Pesados ....	21
1.2.3.1. Intercambio Iónico .....	21
1.2.3.2. Electrodiálisis .....	22
1.2.3.3. Ósmosis Inversa .....	23

<b>1.3. Colorantes .....</b>	<b>24</b>
1.3.1. Colorantes Azo .....	26
1.3.1.1. Rojo de Metilo .....	26
1.3.2. Legislación .....	27
1.3.3. Métodos Convencionales de Tratamiento de Aguas Residuales con Colorantes Azo .....	28
1.3.4. Procesos Avanzados de Oxidación.....	29
1.3.4.1. Fotocatálisis Heterogénea .....	30
1.3.4.1.1. Fotocatalizadores .....	30
1.3.4.1.2. Mecanismo de la Fotocatálisis Heterogénea.....	31
<b>1.4. Quitosán.....</b>	<b>33</b>
1.4.1. Polímeros Impresos Molecularmente .....	34
1.4.2. Fotocatálisis Heterogénea .....	35
<b>1.5. Técnicas Analíticas.....</b>	<b>36</b>
1.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	36
1.5.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM).....	38
1.5.1.2. Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (XEDS).....	39
1.5.2. Difracción de Rayos X (XRD) .....	39
1.5.2.1. Difracción de Rayos X de Polvo (XRD-P).....	41
1.5.3. Espectrometría de Infrarrojo (IR).....	41
1.5.3.1. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) .....	43
1.5.4. Espectrometría Óptica Atómica (Amador, 2010).....	43
1.5.4.1. Espectrometría de Absorción Atómica (AAS).....	45
1.5.4.1.1. Espectrometría de Absorción Atómica por Llama (FAAS).....	46
1.5.4.1.2. Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros (HGAAS) y Espectrometría de Absorción Atómica por Vapor Frío (CVAAS) .....	46
1.5.4.2. Espectrometría de Emisión Atómica (OES).....	47
1.5.4.2.1. Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES).....	48
1.5.5. Espectrometría UV-Visible (UV-Vis) .....	49
<b>Capítulo 2 Objetivos.....</b>	<b>51</b>
<b>2.1. Objetivo General.....</b>	<b>51</b>

2.2. Objetivos Específicos .....	51
<b>Capítulo 3 Metodología Experimental.....</b>	<b>52</b>
3.1. Cuadro Metodológico.....	52
3.2. Materiales .....	53
3.2.1. Reactivos .....	53
3.2.2. Material .....	53
3.2.3. Equipos.....	54
3.3. Extracción del Quitosán .....	54
3.4. Caracterización del Quitosán.....	55
3.4.1. Grado de Desacetilación (GD).....	55
3.4.2. Peso Molecular Promedio Viscosimétrico ( <i>M<sub>w</sub></i> ).....	56
3.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	58
3.4.4. Difracción de Rayos X de Polvo (XRD-P) .....	58
3.4.5. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).....	59
3.4.6. Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) .	60
3.5. Síntesis de las Esferas Impresas Molecularmente .....	60
3.5.1. Esferas de Quitosán 2.0, 2.5 y 3.0% .....	60
3.5.2. Esferas de Quitosán-TiO <sub>2</sub> 2.0-0.8, 2.5-1.0 y 3.0-1.2% .....	61
3.6. Absorción de Agua por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO <sub>2</sub> .....	62
3.7. Adsorción de Hg(II) por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO <sub>2</sub> .....	63
3.8. Selectividad de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO <sub>2</sub> .....	65
3.9. Reciclaje de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO <sub>2</sub> para la Adsorción de Hg(II) .....	66
3.10. Degradación Fotocatalítica del Rojo de Metilo por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO <sub>2</sub> .....	67
3.11. Reciclaje de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO <sub>2</sub> para la Degradación Fotocatalítica del Rojo de Metilo.....	69
3.12. Morfología y Composición Química de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO <sub>2</sub> .....	70
<b>Capítulo 4 Resultados y Discusión .....</b>	<b>72</b>

<b>4.1. Extracción del Quitosán .....</b>	<b>72</b>
<b>4.2. Caracterización del Quitosán .....</b>	<b>72</b>
4.2.1. Grado de Desacetilación (GD).....	72
4.2.2. Peso Molecular Promedio Viscosimétrico ( <i>M<sub>w</sub></i> ).....	74
4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	77
4.2.4. Difracción de Rayos X de Polvo (XRD-P) .....	77
4.2.5. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).....	79
4.2.6. Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) .	80
<b>4.3. Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub> Impresas Molecularmente .....</b>	<b>81</b>
<b>4.4. Absorción de Agua por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>83</b>
<b>4.5. Adsorción de Hg(II) por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>84</b>
<b>4.6. Selectividad de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>91</b>
<b>4.7. Reciclaje de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub> para la Adsorción de Hg(II)</b> <b>.....</b>	<b>93</b>
<b>4.8. Degradación Fotocatalítica del Rojo de Metilo por las Esferas de Quitosán y</b> <b>Quitosán-TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>94</b>
<b>4.9. Reciclaje de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub> para la Degradación</b> <b>Fotocatalítica del Rojo de Metilo.....</b>	<b>100</b>
<b>4.10. Morfología y Composición Química de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub></b> <b>.....</b>	<b>106</b>
4.10.1. Esferas de Quitosán 3.0% para la Adsorción de Hg(II) .....	106
4.10.2. Esferas de Quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% para la Degradación Fotocatalítica del Rojo de Metilo.....	110
<b>Conclusiones.....</b>	<b>113</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>116</b>
<b>Apéndices .....</b>	<b>122</b>
<b>1. Análisis Estadísticos .....</b>	<b>122</b>
<b>2. Curvas de Calibración del Rojo de Metilo .....</b>	<b>126</b>

# Lista de Figuras

- Figura 1.** La molécula de agua presenta una geometría angular y es eléctricamente polar. Esta molécula posee 2 pares de electrones ( $e^-$ ) no compartidos; y 2 pares de  $e^-$  compartidos en los enlaces O-H que forman entre sí un ángulo de  $104.5^\circ$ . Los pares no enlazantes pueden formar enlaces o puentes de hidrógeno ya sea con otras moléculas de agua, o bien, con otras sustancias (Soderberg, 2012)..... 4
- Figura 2.** Distribución del agua en la Tierra. Los lagos y los ríos son una de las principales fuentes de agua de consumo constituyendo alrededor del 0.0069% del total de agua que existe en la Tierra (O'Neil, 2011)..... 5
- Figura 3.** Etapas más comunes del tratamiento de las aguas residuales (Baird, 2001)..... 10
- Figura 4.** Especiación y transformaciones del mercurio (Hg) en el aire, agua y los sedimentos. El Hg orgánico es la especiación más tóxica de este elemento que se encuentra en el ambiente (WHO, 2010)..... 13
- Figura 5.** Emisiones antropogénicas globales de mercurio (Hg). La quema de combustibles fósiles es la principal fuente de emisión de Hg en la atmósfera (WHO, 2010)..... 14
- Figura 6.** Mapa de las emisiones atmosféricas globales de mercurio estimadas en 2005 (WHO, 2010)..... 15
- Figura 7.** Aparato de electrodiálisis para la remoción de material iónico del agua (Manahan, 2007). ..... 23
- Figura 8.** Remoción de solutos del agua por ósmosis inversa (Manahan, 2007)..... 24
- Figura 9.** Mecanismo de la fotoactivación de un semiconductor catalizador. Abreviaciones: BV: banda de valencia; BC: banda de conducción;  $h^+$ : hueco;  $e^-$ : electrón;  $H_2O$ : molécula de agua;  $OH^\bullet$ : radical hidroxilo;  $H^+$ : ion hidrógeno;  $O_2$ : oxígeno;  $O_2^-$ : ion superóxido; y C: contaminantes (Chatterjee y Dasgupta, 2005)..... 32
- Figura 10.** Estructura química de la quitina (a) y el quitosán (b). La principal fuente de producción de quitosán es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino a altas temperaturas (Olteanu y Enescu, 2007)..... 33
- Figura 11.** Síntesis de Polímeros Impresos Molecularmente (MIPs) basados en quitosán. Los MIPs poseen memoria estérica y química hacia las moléculas de la plantilla (Yang *et al.*, 2013)..... 34
- Figura 12.** Quitosán entrecruzado con epíclorhidrina. El entrecruzamiento con epíclorhidrina se produce por el grupo  $-CH_2OH$  (Díaz *et al.*, 2007)..... 35
- Figura 13.** Emisión de electrones ( $e^-$ ) secundarios y reflejados; rayos X (RX); y fotones por la interacción de un haz incidente de  $e^-$  con la muestra. Esta técnica se utiliza para conocer la morfología y composición química de las muestras (Hernández y Espejo, 2002)..... 37

<b>Figura 14.</b> Diagrama del principio de la formación de imágenes en el SEM. La imagen en la pantalla del TRC es un mapa de las intensidades relativas de la emisión de electrones en la superficie de la muestra (Hernández y Espejo, 2002). .....	38
<b>Figura 15.</b> Esquema del difractor de rayos X. Esta técnica se utiliza para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos; y para medir las longitudes y los ángulos de enlace (Quiñones, 2012). .....	41
<b>Figura 16.</b> Vibraciones moleculares causadas por radiación infrarroja. Generalmente, las vibraciones longitudinales absorben radiación de frecuencias más altas que las vibraciones de flexión (Atkins y Jones, 2006). .....	42
<b>Figura 17.</b> Elementos convencionalmente cuantificados por AAS (●), OES (■) y AFS (▲). La OES es la técnica que cuantifica el mayor número de elementos (Amador, 2010). .....	44
<b>Figura 18.</b> Fenómenos asociados a transiciones electrónicas en los elementos. La flecha recta representa radiación electromagnética, mientras que la curvada corresponde a energía no radiante; $E_0$ y $E_j$ simbolizan los estados electrónicos basal y excitado, respectivamente (Amador, 2010). .....	45
<b>Figura 19.</b> Configuración de un espectrómetro de absorción atómica: F, fuente de radiación; A, atomizador acoplado a celda (a excepción de FAAS); M, monocromador; D, tubo fotomultiplicador como detector; y L, dispositivo de lectura. ....	47
<b>Figura 20.</b> Esquema general de un espectrómetro de emisión atómica: A, atomizador/ionizador; M, monocromador de gran resolución; D, detector multiseñal; y L, dispositivo de lectura. ....	49
<b>Figura 21.</b> Sistema óptico de un espectrómetro UV-Visible de doble haz. Este tipo de espectrómetro fue desarrollado para compensar los cambios de intensidad de la lámpara entre las medidas de blanco y muestra (Owen, 2000). ....	50
<b>Figura 22.</b> Cuadro metodológico. ....	52
<b>Figura 23.</b> Desacetilación de la quitina de exoesqueletos de camarón para su conversión a quitosán. ....	54
<b>Figura 24.</b> Determinación del grado de desacetilación del quitosán por titulación potenciométrica. ....	56
<b>Figura 25.</b> Determinación del peso molecular promedio del quitosán por viscosimetría capilar. ....	57
<b>Figura 26.</b> Evaporadora de oro-plasma (izquierda) y Microscopio Electrónico de Barrido (derecha). ....	58
<b>Figura 27.</b> Difractor de Rayos X. ....	59
<b>Figura 28.</b> Espectrómetro de Infrarrojo. ....	59
<b>Figura 29.</b> Microondas (izquierda) e ICP-OES (derecha). ....	60

<b>Figura 30.</b> Síntesis de las esferas de quitosán impresas molecularmente. ....	61
<b>Figura 31.</b> Síntesis de las esferas de quitosán-TiO <sub>2</sub> impresas molecularmente. ....	62
<b>Figura 32.</b> Medición de la masa de las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> húmedas después de haber sido hidratadas empleando una termobalanza.....	63
<b>Figura 33.</b> Esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Hg(II) 5 mg/L. ....	64
<b>Figura 34.</b> Espectrómetro de Absorción Atómica.....	65
<b>Figura 35.</b> Esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Cu(II) 5 mg/L.....	66
<b>Figura 36.</b> Esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> en contacto con la solución de rojo de metilo 10 mg/L bajo luz UV.....	68
<b>Figura 37.</b> Espectrómetro UV-Visible de doble haz.....	69
<b>Figura 38.</b> Liofilizadora. ....	71
<b>Figura 39.</b> Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo.....	71
<b>Figura 40.</b> A) Exoesqueletos de camarón, B) exoesqueletos de camarón molidos, C) quitina y D) quitosán.....	72
<b>Figura 41.</b> Curvas potenciométricas de las soluciones de quitosán.....	73
<b>Figura 42.</b> Primera derivada de las curvas potenciométricas de las soluciones de quitosán. ....	73
<b>Figura 43.</b> Viscosidad reducida frente a la concentración de: a) todas las soluciones de quitosán; y b) y c) sólo algunas soluciones de quitosán. ....	76
<b>Figura 44.</b> Micrografía electrónica de la hojuela del quitosán. ....	77
<b>Figura 45.</b> Difractograma de rayos X del: a) quitosán obtenido, 2 $\theta$ =10.14 y 19.94° (superior); b) quitosán comercial reportado por Fuentes y Pastor, 2009, 2 $\theta$ =10.08 y 19.94° (central); y c) quitosán comercial reportado por Escobar et al., 2011, 2 $\theta$ =9.50 y 19.50° (inferior).....	78
<b>Figura 46.</b> Espectro de infrarrojo del quitosán obtenido. ....	80
<b>Figura 47.</b> Esferas de quitosán a las diferentes concentraciones después de su síntesis, secado e hidratación (escala en cm).....	82
<b>Figura 48.</b> Esferas de quitosán-TiO <sub>2</sub> a las diferentes concentraciones después de su síntesis, secado e hidratación (escala en cm). ....	83
<b>Figura 49.</b> Porcentaje de absorción de agua por las esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> a las diferentes concentraciones. ....	84

<b>Figura 50.</b> Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L por las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto. El inciso a y b, trata de la misma gráfica con la diferencia en que el rango de porcentaje de adsorción de Hg(II) de la gráfica a) se encuentra más abierto (0-100%) en comparación con el rango de porcentaje de adsorción de la gráfica b) (99.5-100%), esto se hizo con el fin de que las diferencias del porcentaje fueran más perceptibles. ....	86
<b>Figura 51.</b> Porcentaje de adsorción del ion de Cu(II) de la solución estándar 100 mg/L por las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8% después de 4 h de contacto.....	90
<b>Figura 52.</b> Esferas de quitosán 3.0% al tiempo de A) 0 h, B) 4 h y C) 4 h (filtradas), en contacto con la solución de Cu(II) 100 mg/L. ....	90
<b>Figura 53.</b> Esferas de quitosán 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8% al tiempo de A) 0 h, B) 4 h y C) 4 h (filtradas), en contacto con la solución de Cu(II) 100 mg/L.....	90
<b>Figura 54.</b> Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) y Cu(II) de las diferentes soluciones estándares 5 mg/L por las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8% a los distintos tiempos de contacto. ....	93
<b>Figura 55.</b> Coloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L a pH~4, 7 y 10.....	95
<b>Figura 56.</b> Espectro de absorción UV-Visible de la solución de rojo de metilo 10 mg/L a pH~4, 7 y 10. ....	95
<b>Figura 57.</b> Variación del pH de la solución de rojo de metilo 10 mg/L después de haber sido expuesta con las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV.....	96
<b>Figura 58.</b> Porcentaje de decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV. ....	98
<b>Figura 59.</b> Espectro de absorción UV-Visible de la decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% a los diferentes tiempos de contacto bajo luz UV.....	99
<b>Figura 60.</b> Variación del pH de la solución de rojo de metilo 10 mg/L después de haber sido expuesta con las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.....	101
<b>Figura 61.</b> Porcentaje de decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.....	102
<b>Figura 62.</b> Esferas de quitosán 3.0% después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración. ....	103
<b>Figura 63.</b> Decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 3.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración. ....	103

<b>Figura 64.</b> Esferas de quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración....	103
<b>Figura 65.</b> Decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración. ....	103
<b>Figura 66.</b> Espectro de absorción UV-Visible de la decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.....	104
<b>Figura 67.</b> Decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 3.0% a diferentes tiempos de contacto en el 5° ciclo de adsorción-regeneración. ....	105
<b>Figura 68.</b> Decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% a diferentes tiempos de contacto en el 5° ciclo de adsorción-regeneración.....	105
<b>Figura 69.</b> Morfología superficial de las esferas de quitosán 3.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de Hg(II) 5 mg/L a diferentes aumentos. ....	107
<b>Figura 70.</b> Composición química puntual de las esferas de quitosán 3.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de Hg(II) 5 mg/L.....	109
<b>Figura 71.</b> Morfología de las esferas de quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L a diferentes aumentos.....	111
<b>Figura 72.</b> Composición química puntual de las esferas de quitosán 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L. ....	112

## *Lista de Tablas*

<b>Tabla 1.</b> Tipos generales de contaminantes del agua. La presencia potencial de contaminantes químicos es la mayor preocupación sobre la calidad del agua (Manahan, 2007). .....	6
<b>Tabla 2.</b> Elementos traza importantes en las aguas naturales. Algunos de éstos son esenciales para la vida de animales y plantas a niveles bajos pero tóxicos a niveles más altos (Manahan, 2007). .....	7
<b>Tabla 3.</b> Algunos de los constituyentes primarios de las aguas residuales. Los metales pesados y los compuestos orgánicos refractarios no se remueven eficazmente por los procesos primarios y secundarios de tratamiento de aguas residuales (Manahan, 2007). ....	8
<b>Tabla 4.</b> Densidades de algunos metales pesados y de otras sustancias. La densidad del mercurio (Hg) es 13.5 veces que la del agua (Baird, 2001). .....	12
<b>Tabla 5.</b> Límites máximos permisibles de mercurio de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996 (P.M. se refiere al Promedio Mensual, mientras que P.D. es el Promedio Diario.) (SEMARNAT, 2012). .....	20
<b>Tabla 6.</b> Límites máximos permisibles de mercurio según la NOM-002-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 2012). .....	20
<b>Tabla 7.</b> Límites máximos permisibles para las industrias de pigmentos orgánicos y colorantes de acuerdo a la NOM-065-ECOL-1994 (SEMARNAT, 2012). .....	28
<b>Tabla 8.</b> Ventajas y desventajas de algunos métodos de tratamiento de aguas residuales con colorantes azo (Fonseca, 2012). .....	29
<b>Tabla 9.</b> Diseño experimental de las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Hg(II) 5 mg/L. ....	64
<b>Tabla 10.</b> Diseño experimental de las esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Cu(II) 5 mg/L. ....	66
<b>Tabla 11.</b> Diseño experimental de las esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Hg(II) 5 mg/L. ....	67
<b>Tabla 12.</b> Diseño experimental de las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> en contacto con la solución de rojo de metilo 10 mg/L bajo luz UV. ....	68
<b>Tabla 13.</b> Diseño experimental de las esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> en contacto con la solución de rojo de metilo 10 mg/L. ....	70
<b>Tabla 14.</b> Puntos de inflexión menores (x) y mayores (y) de acuerdo al criterio de la primera derivada; y pesos del quitosán (w). .....	74
<b>Tabla 15.</b> Grados de desacetilación del quitosán obtenido, su media aritmética (x) y desviación estándar ( $\sigma$ ). .....	74

<b>Tabla 16.</b> Tiempos de caída; y viscosidades del buffer y de las soluciones de quitosán. ....	75
<b>Tabla 17.</b> Frecuencias y grupos funcionales de los espectros de infrarrojo del quitosán obtenido y de quitosán comercial reportado por Suyatma et al., 2011.....	79
<b>Tabla 18.</b> Elementos analizados en el quitosán por ICP-OES (en los recuadros rojos se muestran los elementos encontrados).....	80
<b>Tabla 19.</b> Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L por las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto (en el recuadro rojo se muestran los máximos porcentajes). ....	85
<b>Tabla 20.</b> Porcentaje de absorción de agua y adsorción de Hg(II) por las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> .....	88
<b>Tabla 21.</b> Concentración final del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L después de haber sido expuesta con las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto (en el recuadro rojo se muestran las menores concentraciones). ....	89
<b>Tabla 22.</b> Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) y Cu(II) de las diferentes soluciones estándares 5 mg/L por las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8% a los distintos tiempos de contacto (en los recuadros rojos se muestran los máximos porcentajes). ....	92
<b>Tabla 23.</b> Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L por las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.....	94
<b>Tabla 24.</b> Porcentaje de decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV (en el recuadro rojo se muestran los máximos porcentajes). ....	97
<b>Tabla 25.</b> Porcentaje de absorción de agua y decoloración del rojo de metilo utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO <sub>2</sub> .....	99

## *Abreviaturas y Acrónimos*

<b>C.I.</b>	Colour Index
<b>CA</b>	Chemical Abstracts
<b>CAS</b>	Chemical Abstracts Service
<b>EPA</b>	United States Environmental Protection Agency
<b>FAO</b>	Food and Agriculture Organization of the United Nations
<b>FDA</b>	United States Food and Drug Administration
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>Reactivo ACS</b>	Producto químico que cumple con las especificaciones de la American Chemical Society
<b>SEMARNAT</b>	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de México
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias
<b>UV</b>	Radiación ultravioleta cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 15 y 400 nm

## *Unidades y Símbolos*

<b>%</b>	porcentaje
<b>°</b>	grado
<b>°C</b>	grado Celsius
<b>Å</b>	ångström
<b>cm</b>	centímetro
<b>cm<sup>-1</sup></b>	centímetro recíproco
<b>Da</b>	dalton
<b>dL</b>	decilitro
<b>e<sup>-</sup></b>	electrón
<b>g</b>	gramo
<b>h</b>	hora

<b>kDa</b>	kilodalton
<b>kg</b>	kilogramo
<b>kV</b>	kilovoltio
<b>L</b>	litro
<b>M</b>	molar
<b>mbar</b>	milibar
<b>mg</b>	miligramo
<b>min</b>	minuto
<b>mL</b>	mililitro
<b>mm</b>	milímetro
<b>MΩ</b>	megaohmio
<b>nm</b>	nanómetro
<b>s</b>	segundo
<b>W</b>	vatio
<b>η</b>	eta minúscula (viscosidad)
<b>θ</b>	theta minúscula
<b>λ</b>	lambda minúscula (longitud de onda)
<b>σ</b>	sigma minúscula (tipo de enlace covalente, desviación estándar)

# *Introducción*

Actualmente, los problemas ecológicos relacionados con la contaminación del agua han ganado mucha atención. Uno de los problemas más comunes que afecta la calidad del agua es la presencia de metales pesados y colorantes tóxicos. Las principales fuentes de contaminación del agua con este tipo de contaminantes provienen de actividades industriales tales como la industria minera y textil, representando una amenaza al humano y al ambiente, debido a su persistencia y toxicidad. Por lo tanto, estos contaminantes deben ser removidos o degradados a un nivel aceptable, antes de ser descargados a los cuerpos de agua (Zainal *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2007).

En el presente trabajo se eligieron como contaminantes de estudio, el mercurio y el rojo de metilo, debido a la escasa información que hay de éstos sobre la aplicación de algún método para su remoción o degradación. El mercurio es un mutágeno, teratógeno y carcinógeno, siendo uno de los metales pesados más tóxicos que se encuentran comúnmente en el entorno global incluyendo la hidrosfera, litosfera y atmósfera (Miretzky y Cirelli, 2009). Por otro lado, el rojo de metilo es un colorante azo considerado genotóxico y carcinógeno, y se ha utilizado en el teñido de textiles y la impresión de papel (Muthuraman y Teng, 2009). Muchos métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales que se han aplicado para remover este tipo contaminantes tales como el intercambio iónico y el carbón activado, tienen muchas desventajas. El intercambio iónico es un método eficaz, pero no sólo puede remover los iones de metales pesados sino también intercambiar los iones de calcio y magnesio. El carbón activado tiene una gran capacidad de adsorción para los colorantes, pero la desorción y la regeneración son difíciles bajo condiciones comunes. Otros métodos de tratamiento de aguas residuales que sugieren ser más prometedores en este sentido, es la técnica de impresión molecular de polímeros para la adsorción de metales pesados, y el proceso de fotocatalisis heterogénea para la degradación de colorantes azo (Zainal *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2007).

La impresión molecular de polímeros es una técnica conveniente para hacer sitios de unión selectivos como receptores artificiales en materiales poliméricos para la remoción de iones metálicos (Li *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2007). En este estudio, el material de impresión que

se utilizó fue el quitosán. El quitosán es un derivado hidrolizado de la quitina que se ha empleado con éxito para la remoción de diferentes contaminantes (orgánicos e inorgánicos) de las aguas residuales. La capacidad de adsorción del quitosán con los diversos contaminantes se atribuye a los grupos funcionales amino ( $-NH_2$ ) e hidroxilo ( $-OH$ ) de su molécula. Otras características útiles del quitosán por lo que es un adsorbente versátil incluyen su abundancia, no toxicidad, hidrofiliidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad y la propiedad antimicrobiana (No *et al.*, 2005; Wan Ngah *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2009).

El proceso de fotocatalisis heterogénea se ha estudiado ampliamente para la oxidación destructiva de diferentes colorantes tóxicos en productos finales más seguros como el dióxido de carbono, agua y ácidos minerales. Entre una variedad de fotocatalizadores empleados como el óxido de zinc ( $ZnO$ ), dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) y dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), éste último se utilizó en este trabajo debido a su naturaleza no tóxica, insoluble y alta fotoactividad. Asimismo, es importante mencionar que el  $TiO_2$  también tiene muchas limitaciones tales como su recolección y reutilización, sin embargo, su inmovilización en el quitosán puede resolver estos inconvenientes (Liu *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2009).

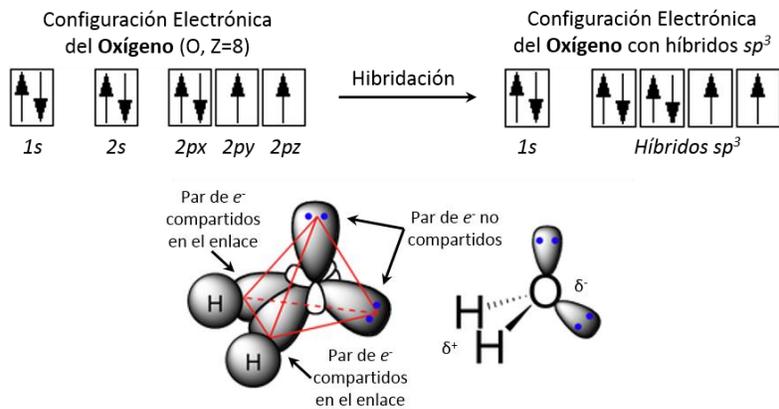
El proceso de fotocatalisis heterogénea utilizando  $TiO_2$  ha demostrado ser muy eficiente para la degradación de diversos colorantes tóxicos. No obstante, este fotocatalizador es ineficaz para la disminución de los iones metálicos que no son degradables y aumentan sus concentraciones en las cadenas alimenticias a niveles tóxicos (Liu *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2009). Por el contrario, se sabe que el quitosán tiene una capacidad muy prometedora en este sentido (No *et al.*, 2005; Wan Ngah *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2009). Por lo tanto, en este estudio se investigó un proceso de adsorción y de degradación fotocatalítica utilizando esferas de quitosán y quitosán- $TiO_2$  impresas molecularmente, para la adsorción de  $Hg(II)$  y la degradación del rojo de metilo, como una alternativa en el tratamiento de aguas residuales.

# *Capítulo 1 Antecedentes*

## *1.1. Agua*

El agua,  $H_2O$ , es un compuesto químico asombroso. Es el verdadero medio de la vida. Las formas tempranas se desarrollaron en el agua y sólo mucho más tarde, en su evolución, se aventuraron fuera de ella, pero nunca muy lejos. Nuestro cuerpo está constituido principalmente por agua y necesita consumirla diariamente para vivir. Incluso aquellos organismos que se atreven a vivir en áreas con escasez de agua deben tener mecanismos elaborados para obtener, almacenar y conservar pequeñas cantidades de agua de sus alrededores (Manahan, 2007; Baird, 2001).

De acuerdo a la Teoría del Enlace de Valencia (TEV), en la formación de la molécula de agua interviene la hibridación del orbital 2s y los tres orbitales 2p del átomo de oxígeno (O) para dar lugar a cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ , dos de los cuales con un par de electrones ( $e^-$ ) no compartidos; y los otros dos con un  $e^-$  desapareado, los cuales se unen a los orbitales 1s de los dos átomos de hidrógeno (H) mediante enlaces de tipo sigma,  $\sigma$  ( $sp^3-s$ ) (Figura 1). La molécula de agua presenta una geometría angular. El ángulo de la molécula de agua,  $104.5^\circ$ , es un ángulo cercano al de un tetraedro regular,  $109.5^\circ$ , aunque levemente distorsionado debido a que los pares no enlazantes ejercen una mayor repulsión sobre los pares enlazantes (Chang y Goldsby, 2013). La molécula de agua es un dipolo en el que el lado de la molécula en que se encuentra el átomo de O, está relativamente cargado más negativamente que el lado con los dos átomos de H. Los dos pares de  $e^-$  no compartidos de la molécula de agua son importantes porque pueden asociarse a los átomos de H de otras moléculas de agua con un tipo de enlace llamado enlace o puente de hidrógeno. Las moléculas de agua en estado líquido y sólido están conectadas entre sí a través del puente de hidrógeno, el cual tiene profundos efectos en las propiedades del agua. Además, las moléculas de agua pueden formar puentes de hidrógeno con moléculas disueltas en ella, reforzando grandemente las propiedades del agua como disolvente para algunos tipos de sustancias, incluyendo muchas de importancia biológica (Manahan, 2007).



**Figura 1.** La molécula de agua presenta una geometría angular y es eléctricamente polar. Esta molécula posee 2 pares de electrones (e<sup>-</sup>) no compartidos; y 2 pares de e<sup>-</sup> compartidos en los enlaces O-H que forman entre sí un ángulo de 104.5°. Los pares no enlazantes pueden formar enlaces o puentes de hidrógeno ya sea con otras moléculas de agua, o bien, con otras sustancias (Soderberg, 2012).

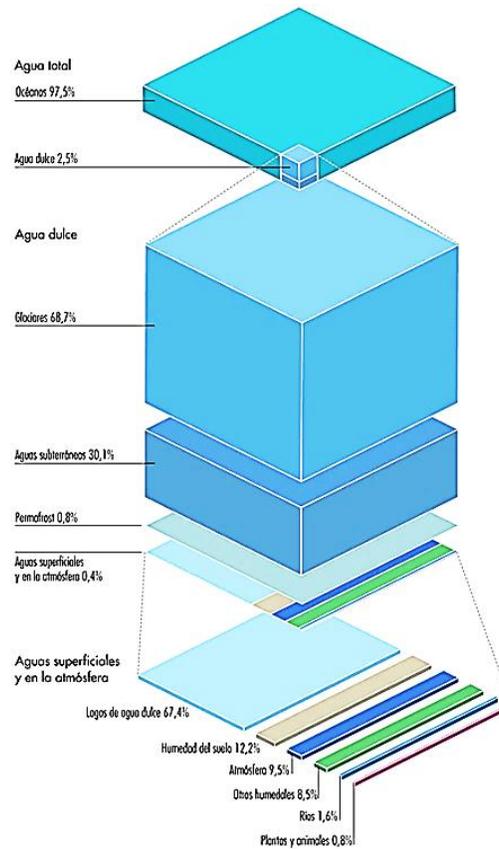
Debido a su naturaleza polar, las moléculas de agua rodean cationes y aniones de compuestos iónicos disueltos en ella. Los extremos negativos de las moléculas de agua se orientan hacia los cationes y los extremos positivos de las moléculas hacia los aniones. Esto la convierte en un buen disolvente para los compuestos iónicos (Manahan, 2007).

### 1.1.1. Distribución del Agua

Del total de agua que existe en la Tierra (Figura 2), alrededor del **97.5%** es *agua de mar* (océanos) y, por tanto, no es apta ni para el consumo humano ni para la mayoría de las prácticas agrícolas. El **2.5%** restante es *agua dulce*. De este porcentaje de agua dulce, **68.7%** se encuentra atrapada en los *glaciares*, **30.1%** es *agua subterránea*, **0.8%** es *permafrost*<sup>1</sup> y **0.4%** es *agua superficial* y en la *atmósfera*. De este porcentaje de agua superficial y en la atmósfera, **67.4%** se encuentra en los *lagos*, **12.2%** en la *humedad del suelo*, **9.5%** en la *atmósfera*, **8.5%** en *otros humedales*, **1.6%** en los *ríos* y **0.8%** se encuentra almacenada en las *plantas* y los *animales*. Los *lagos* y los *ríos* son una de las principales fuentes de agua de consumo constituyendo alrededor del **0.0069%** del total de agua que existe en la Tierra (Baird, 2001; Manahan, 2007; O'Neil, 2011). Recientemente, se ha estimado que la humanidad consume

<sup>1</sup> Permafrost. m. *Geol.* Capa del suelo permanentemente congelada en las regiones polares (RAE, 2001).

alrededor de una quinta parte del agua de escorrentía que va a parar al mar y la mayoría en prácticas agrícolas, se ha pronosticado que esta fracción aumente a unas tres cuartas partes para el año 2025 (Baird, 2001).



**Figura 2.** Distribución del agua en la Tierra. Los lagos y los ríos son una de las principales fuentes de agua de consumo constituyendo alrededor del 0.0069% del total de agua que existe en la Tierra (O'Neil, 2011).

### 1.1.2. Contaminantes del Agua

A lo largo de la historia, la calidad del agua ha sido un factor determinante del bienestar humano. Actualmente, la mayor preocupación sobre la calidad del agua es la presencia potencial de contaminantes químicos. Éstos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana. Los contaminantes del agua pueden agruparse en algunas categorías generales (Tabla 1) (Manahan, 2007).

**Tabla 1.** Tipos generales de contaminantes del agua. La presencia potencial de contaminantes químicos es la mayor preocupación sobre la calidad del agua (Manahan, 2007).

Tipo de contaminante	Impacto
Metales pesados	Salud, biota acuática, toxicidad.
Metales enlazados orgánicamente	Transporte de metales.
Radionúclidos	Toxicidad.
Contaminantes inorgánicos	Toxicidad, biota acuática.
Asbesto	Salud humana.
Nutrientes de algas	Eutrofización.
Sustancias que dan acidez, alcalinidad y salinidad	Calidad del agua, vida acuática.
Contaminantes orgánicos	Toxicidad.
Medicamentos, anticonceptivos, etc.	Calidad del agua, vida acuática.
Bifenilos policlorados	Posibles efectos biológicos.
Plaguicidas	Toxicidad, biota acuática, fauna.
Residuos del petróleo	Efectos en la fauna, contaminación visual.
Alcantarillado, residuos humanos y de animales	Calidad del agua, niveles de oxígeno.
Materia orgánica medida como DBO	Calidad del agua, niveles de oxígeno.
Patógenos	Efectos en la salud.
Detergentes	Eutrofización, fauna, contaminación visual.
Compuestos carcinógenos químicos	Incidencia de cáncer.
Sedimentos	Calidad del agua, vida acuática, fauna.
Sustancias que dan sabor, olor y color	Calidad del agua, vida acuática, contaminación visual.

### ***1.1.3. Contaminantes Elementales del Agua***

Elemento traza o vestigial es un término que se refiere a aquellos elementos que existen a niveles muy bajos, de unas partes por millón o menos, en un sistema dado. La Tabla 2 resume los elementos traza más importantes que se han encontrado en las aguas naturales. Algunos de éstos están reconocidos como nutrientes requeridos para la vida de animales y plantas, incluyendo algunos que son esenciales a niveles bajos pero tóxicos a niveles más altos (Manahan, 2007).

**Tabla 2.** Elementos traza importantes en las aguas naturales. Algunos de éstos son esenciales para la vida de animales y plantas a niveles bajos pero tóxicos a niveles más altos (Manahan, 2007).

Elemento	Fuentes	Efectos e importancia
Berilio	Carbón, residuos industriales.	Tóxico.
Cromo	Recubrimientos metálicos.	Esencial como Cr(II), tóxico como Cr(VI).
Manganeso	Residuos industriales, drenajes o aguas ácidas de las minas, acción microbiana.	Tóxico a las plantas, daña las piezas sanitarias formando manchas.
Hierro	Residuos industriales, corrosión, agua ácida de minas, acción microbiana.	Nutriente esencial, daña las piezas sanitarias formando manchas.
Cobre	Recubrimientos metálicos, minería, residuos industriales.	Elemento traza esencial, tóxico para las plantas y algas a niveles altos.
Zinc	Residuos industriales, recubrimientos de metales.	Elemento esencial, tóxico para las plantas a altos niveles.
Molibdeno	Residuos industriales, fuentes naturales.	Esencial para las plantas, tóxico para los animales.
Mercurio	Residuos industriales, minería y carbón.	Tóxico, se moviliza como compuestos metilados de mercurio por bacterias anaerobias.
Plomo	Residuos industriales, minería, combustibles.	Tóxico, dañino a la fauna.
Boro	Carbón, detergentes, residuos líquidos.	Tóxico.
Arsénico	Subproductos mineros, residuales químicos.	Tóxico, posiblemente carcinógeno.
Flúor	Fuentes geológicas naturales.	Previene la caída de los dientes a bajos niveles (alrededor de 1 mg/L). Tóxico a niveles superiores.
Selenio	Fuentes naturales, carbón.	Esencial a bajos niveles, tóxico a niveles superiores.
Yodo	Residuos industriales, salmueras naturales, intrusiones salinas.	Previene el bocio.

Algunos de los metales pesados están entre los más dañinos de los contaminantes elementales y son de particular interés debido a su toxicidad para los humanos y el ambiente. Estos elementos son, en general, los metales de transición, así como algunos elementos representativos, como el estaño y el plomo, que están situados en la esquina inferior derecha de la tabla periódica. Los metales pesados incluyen a los elementos

esenciales como el hierro y también a metales tóxicos como el cadmio y el mercurio. La mayoría de ellos tiene una marcada afinidad por el azufre evitando la función de las enzimas y formando enlaces con ellas a través de sus grupos con azufre. El ácido carboxílico (-CO<sub>2</sub>H) y los grupo amino (-NH<sub>2</sub>) también se enlazan químicamente con los metales pesados. Los iones de cobre, cadmio, mercurio y plomo se unen a las membranas celulares, impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular. Algunos de los metaloides, elementos en la frontera entre metales y no metales, son contaminantes importantes del agua, como el arsénico y el antimonio (Manahan, 2007).

### 1.1.4. Aguas Residuales

Como se muestra en la Tabla 3, las aguas residuales de fuentes domésticas, comerciales e industriales, contienen una amplia variedad de contaminantes. Algunos de estos contaminantes, particularmente las sustancias que demandan oxígeno (aceites, grasas y sólidos) se remueven por los procesos primarios y secundarios de tratamiento de aguas residuales. Otros, como los metales pesados y los compuestos orgánicos refractarios (resistentes a la degradación) no son removidos eficazmente por estos procesos (Manahan, 2007).

**Tabla 3.** Algunos de los constituyentes primarios de las aguas residuales. Los metales pesados y los compuestos orgánicos refractarios no se remueven eficazmente por los procesos primarios y secundarios de tratamiento de aguas residuales (Manahan, 2007).

Constituyente	Fuentes potenciales	Efectos en el agua
Sustancias que demandan oxígeno	Mayormente materiales orgánicos.	Los microorganismos de la fuente consumen oxígeno disuelto para degradarlas bajando su concentración y disponibilidad para otras especies.
Virus	Desechos humanos.	Causan enfermedades (posiblemente cáncer). Principal disuasivo del reciclado de las aguas residuales.
Detergentes	Detergentes domésticos.	Impiden la remoción de grasas y aceites. Tóxicos para la vida acuática.
Fosfatos	Detergentes.	Nutrientes de algas.
Grasas y aceites	Cocina, desechos industriales.	Contaminación visual, dañinos para algunas formas de vida acuática.
Sales	Desechos humanos,	Incrementan la salinidad del agua.

	ablandadores de agua, desechos industriales.	
Agentes quelantes	Algunos detergentes, desechos industriales.	Solubilización y transporte de metales pesados.
Sólidos	Todas las fuentes.	Contaminación visual, dañinos para la vida acuática.
Metales pesados	Desechos industriales, laboratorios químicos.	Toxicidad.
Compuestos orgánicos refractarios	Desechos industriales, productos domésticos.	Tóxicos para la vida acuática.

Por lo tanto, es necesario un control cuidadoso de las fuentes de las aguas residuales para minimizar los problemas de contaminación generados por ellas. Particularmente, los metales pesados y los compuestos orgánicos refractarios deben controlarse en su origen con el fin de posibilitar el uso de las aguas residuales tratadas para la irrigación, el reciclaje a los sistemas de agua o la recarga de las aguas subterráneas si su calidad lo permite (Manahan, 2007).

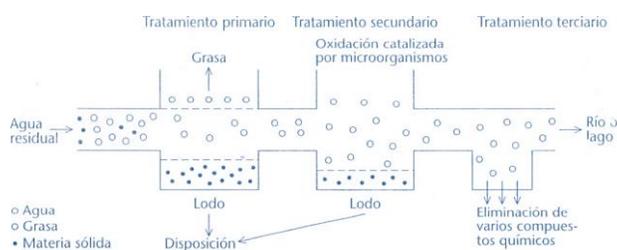
### ***1.1.5. Tratamiento de Aguas Residuales***

El tipo y grado de tratamiento dependen fuertemente de la fuente y del uso que se pretende dar al agua. El tratamiento de agua residual puede dividirse en tres categorías principales: la purificación para *uso doméstico*, el tratamiento para *aplicaciones industriales* especializadas, y el tratamiento de las aguas residuales con el fin de hacerlas aceptables para su *vertido* o *reutilización*. El agua para uso doméstico debe desinfectarse completamente para eliminar los microorganismos que causan enfermedades, pero puede contener niveles apreciables de calcio y magnesio disueltos (dureza). El agua que va a usarse en calderas puede contener bacterias, pero debe ser muy blanda para prevenir la formación de incrustaciones. El agua residual que se descarga en un gran río puede requerir un tratamiento menos riguroso que el agua que va a ser reutilizada en una región árida.

Conforme aumenta la demanda mundial de los limitados recursos hídricos, tendrán que emplearse medios más amplios y sofisticados para tratar el agua. Los procesos actuales

para el tratamiento de agua residual pueden dividirse en tres categorías principales: tratamiento primario, secundario y terciario (Manahan, 2007).

En la etapa de *tratamiento primario* o *mecánico* (Figura 3), las partículas mayores (incluyendo la arena y el limo) se remueven haciendo que el agua fluya a través de pantallas y vaya lentamente a parar a un estanque. Se forma un lodo de partículas insolubles en el fondo del estanque, mientras que un “líquido de grasa” (término que incluye, además de la grasa, a aceites, ceras y también productos formados por la reacción del jabón con los iones de calcio y magnesio) se forma en la parte superior, como capa menos densa que el agua, siendo extraída mecánicamente. Alrededor de un 30% de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) del agua residual, se remueve por medio de este tratamiento primario, y ello teniendo en cuenta de que esta etapa del procedimiento es totalmente mecánica.



**Figura 3.** Etapas más comunes del tratamiento de las aguas residuales (Baird, 2001).

Después de pasar por el tratamiento primario convencional, el agua residual se encuentra bastante clareada, pero aún tiene una DBO alta y es nociva para los peces si se vierte directamente en esta etapa. El valor alto de la DBO es debido, principalmente, a las partículas coloidales. En la etapa de *tratamiento secundario* o *biológico*, la mayoría de esta materia orgánica suspendida, así como la disuelta en el agua, se oxida biológicamente por medio de ciertos microorganismos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Las reacciones de oxidación biológica del tratamiento secundario, reduce la DBO del agua contaminada en un 10% aproximadamente de la concentración original del agua no tratada. Después de la dilución del agua tratada, utilizando un gran volumen de agua natural, la vida acuática puede ya desarrollarse.

El lodo que se forma en los tratamientos primario y secundario es, principalmente, agua y materia orgánica, con lo que puede digerirse anaeróbicamente. El lodo que queda después

de transcurrida esta descomposición orgánica (y de que el agua sobrenadante haya sido removida) es, a veces, incinerado o depositado en vertederos o, simplemente, vertido en los cuerpos de agua. No obstante, el lodo tiene un elevado contenido en nutrientes vegetales, con lo que en algunos lugares se dispersa en terrenos agrícolas que tienen poco fertilizante. Desgraciadamente, este lodo suele contener metales pesados y otras sustancias tóxicas.

En el *tratamiento terciario* o *químico* se remueven compuestos químicos específicos del agua parcialmente purificada antes de la desinfección final. El tratamiento terciario puede incluir algunos de los siguientes procesos (Baird, 2001):

- Reducción de la DBO por remoción de la mayor parte del material coloidal utilizando una sal de aluminio.
- Remoción del fosfato, usualmente por precipitación de su sal de calcio,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , después de añadir cal,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- Remoción del hierro por aireación a elevado pH para oxidarlo a su estado insoluble  $\text{Fe}^{3+}$ , posiblemente en combinación con el uso de un agente oxidante fuerte para destruir los ligandos orgánicos a los cuales está quelatado el ion  $\text{Fe}^{2+}$ , que de lo contrario dificultarían su oxidación.
- Remoción de los metales pesados por adición de iones hidróxido o sulfuro a la forma insoluble: hidróxido o sulfuro del metal.
- Remoción de los compuestos orgánicos disueltos y algunos metales pesados por adsorción con carbón activado, sobre el que se hace pasar el efluente.

## ***1.2. Metales Pesados***

Los metales pesados son un tipo de elementos químicos, muchos de los cuales son tóxicos para los humanos y el ambiente. El mercurio (Hg), plomo (Pb), cadmio (Cd) y arsénico (As) son los que presentan el mayor peligro debido a su toxicidad, su uso extensivo y su amplia distribución. Los metales difieren de los compuestos orgánicos tóxicos, en que son totalmente no degradables, con lo que se acumulan en los sistemas ambientales, de ahí su toxicidad.

Los metales pesados se encuentran cerca de la parte inferior de la tabla periódica, por lo que sus densidades son altas en comparación con los otros elementos. Las densidades de algunos de éstos se recogen en la Tabla 4, donde se comparan con los valores correspondientes al agua y a dos metales ligeros comunes.

**Tabla 4.** Densidades de algunos metales pesados y de otras sustancias. La densidad del mercurio (Hg) es 13.5 veces que la del agua (Baird, 2001).

Sustancias	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub> O	1.0
Mg	1.7
Al	2.7
As	5.8
Cd	8.7
Pb	11.3
Hg	13.5

La toxicidad de los metales pesados depende mucho de la forma química del elemento, es decir, de su especiación. Éstos no son particularmente tóxicos como elementos libres en su forma condensada, debido a que son casi totalmente insolubles y pasan a través del cuerpo humano sin hacerle demasiado daño. Sin embargo, éstos son peligrosos en forma catiónica y también enlazados a cadenas cortas de átomos de carbono, ya que son solubles en tejidos humanos y pueden pasar a través de las membranas biológicas causando enfermedad o muerte inmediata. Bioquímicamente, el mecanismo de su acción tóxica proviene de la fuerte afinidad de los cationes por el azufre. Así los grupos sulfhidrilo, -SH, los cuales están presentes comúnmente en las enzimas que controlan la velocidad de las reacciones metabólicas críticas en el cuerpo humano, se enlazan fácilmente a los cationes metálicos ingeridos o a las moléculas que los contienen. Debido a que el enlace resultante metal-azufre afecta a todas las enzimas, éstas no pueden actuar normalmente y la salud humana queda afectada adversamente.

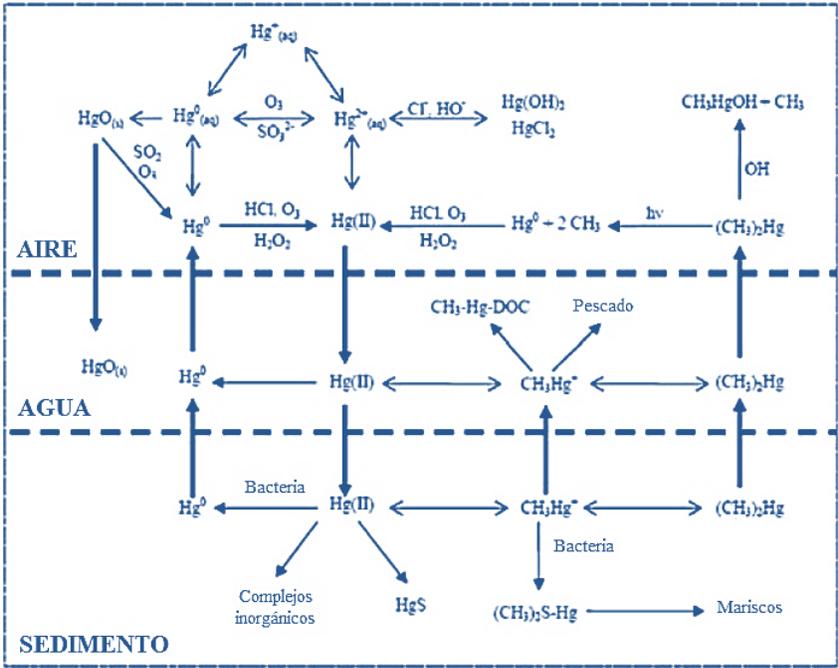
La toxicidad para una concentración dada de metal pesado presente en los cuerpos de agua, depende del pH y de las cantidades disueltas, así como del carbono suspendido, ya que las interacciones del tipo complejación y adsorción, pueden remover parte de los iones

metálicos de la actividad biológica potencial. Los metales pesados se bioconcentran en muchos organismos acuáticos y las cantidades que ingerimos a través de éstos son, usualmente, mucho más preocupantes que las atribuidas al agua de consumo (Baird, 2001).

**1.2.1. Mercurio**

**1.2.1.1. Ciclo Geoquímico del Mercurio**

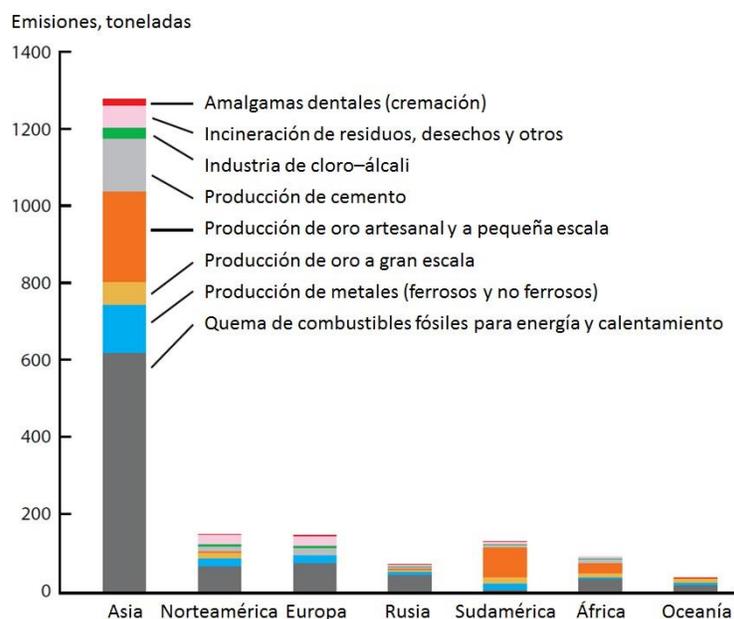
El mercurio, Hg, como un elemento estable, no puede ser degradado. Sin embargo, se somete a una variedad de transformaciones físicas y químicas que convierten los compuestos de mercurio de una especie a otra (Figura 4). Aquella especiación gobierna su división y dispersión en el ambiente, así como su biodisponibilidad y toxicidad para los organismos. Por esta razón, los procesos de especiación de mercurio (elemental, inorgánico y orgánico) en el ambiente se resumen a continuación (WHO, 2010).



**Figura 4.** Especiación y transformaciones del mercurio (Hg) en el aire, agua y los sedimentos. El Hg orgánico es la especiación más tóxica de este elemento que se encuentra en el ambiente (WHO, 2010).

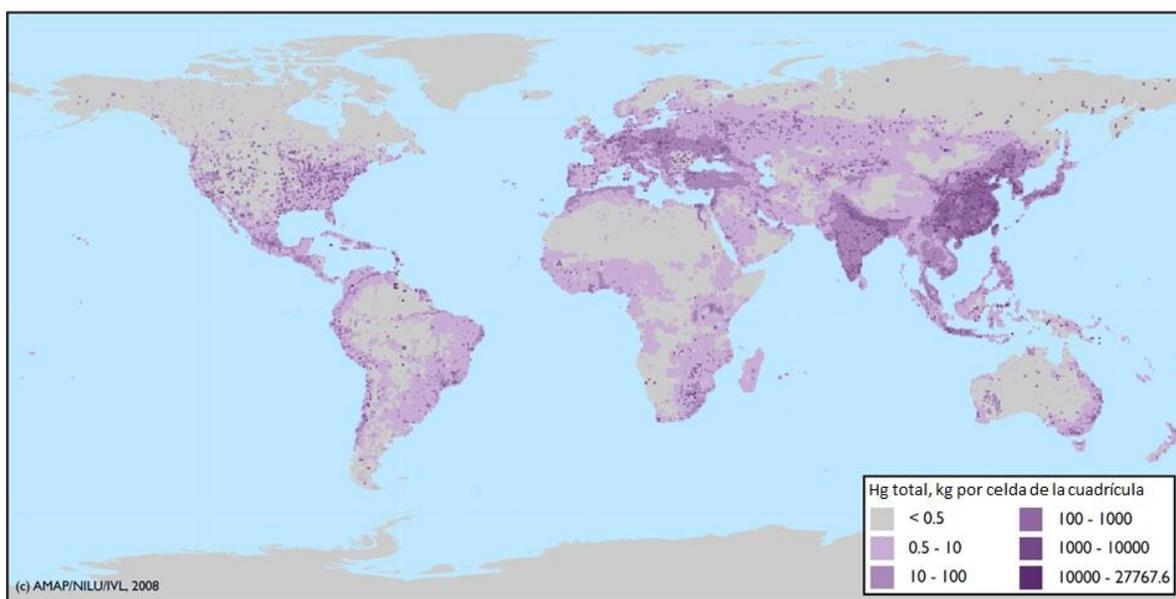
### 1.2.1.1.1. Mercurio en la Atmósfera

El mercurio elemental ( $Hg^0$ ) en su estado gaseoso es la forma predominante de mercurio en la atmósfera porque es volátil y relativamente inerte comparado con otras especies de mercurio. Como resultado, su tiempo de vida atmosférico es aproximadamente de 6–24 meses, el cual es relativamente largo comparado con el de otras especies de mercurio que permanecen en la atmósfera por sólo algunas semanas. El largo tiempo de vida atmosférico del  $Hg^0$  también tiene que ver con su dispersión a remotas regiones de la Tierra de fuentes y liberaciones. Las *emisiones naturales de mercurio* (procesos geotérmicos; desgasificación del manto y corteza de la Tierra; actividad volcánica; evaporación de sedimentos, suelos, superficies vegetativas y cuerpos de agua; y liberación de incendios y erosiones forestales) se estiman en **4,800 toneladas/año**, mientras que las *emisiones antropogénicas de mercurio* (quema de combustibles fósiles; minería a pequeña y gran escala; producción de cemento, metales y cloro-álcali; incineración de residuos; deforestación; y cremación) corresponden a aproximadamente **2,200 toneladas/año** (Figuras 5) (WHO, 2010).



**Figura 5.** Emisiones antropogénicas globales de mercurio (Hg). La quema de combustibles fósiles es la principal fuente de emisión de Hg en la atmósfera (WHO, 2010).

La Figura 6 muestra el mapa de las emisiones atmosféricas globales de mercurio estimadas en 2005. Nótese que las áreas de morado más oscuras tienen mayores emisiones atmosféricas globales de mercurio que las regiones indicadas en morado claro o gris. Es de notar que las personas que viven en áreas con las mayores tasas de emisiones pueden no estar en el mayor riesgo de impactos negativos para la salud asociados con la exposición de mercurio. En cambio, las regiones con altas tasas de deposición de mercurio y conversión geoquímica entre el mercurio inorgánico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) y el metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) facilitan las tasas más altas de la exposición ambiental a través del consumo de pescado. En este sentido, la exposición de mercurio no es meramente una función de cuánto mercurio se está emitiendo sino desde dónde se está emitiendo (WHO, 2010).



**Figura 6.** Mapa de las emisiones atmosféricas globales de mercurio estimadas en 2005 (WHO, 2010).

Después de que el  $\text{Hg}^0$  entra a la atmósfera, se oxida a mercurio inorgánico ( $\text{Hg}^{2+}$ ), el cual es mucho menos volátil, mucho más soluble en agua y mucho más reactivo que el  $\text{Hg}^0$ . En consecuencia, el  $\text{Hg}^{2+}$  se deposita rápidamente en las superficies de tierra y agua tanto por deposición seca como húmeda. Otra cantidad de mercurio relativamente pequeña en precipitación es en la forma de mercurio orgánico, principalmente el metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ).

Después de la deposición, el mercurio puede ser retenido en el ecosistema o convertido alternativamente a la forma de  $\text{Hg}^0$  gaseoso reactivo y devuelto a la atmósfera. Es este proceso de deposición y re-emisión atmosférica repetida que, además de la alta presión del vapor de mercurio, contribuye aún más a la distribución de largo alcance de mercurio lejos del punto de emisión (WHO, 2010).

#### ***1.2.1.1.2. Mercurio en la Hidrosfera***

Debido a la importancia del ciclo del mercurio acuático y su vínculo con la contaminación de pescado y mariscos por  $\text{CH}_3\text{Hg}$ , el mercurio en la hidrósfera sigue siendo un tema importante para su discusión.

#### **Sistemas de Agua Dulce**

El mercurio atmosférico alcanza los ecosistemas de agua dulce a través de la deposición directa a las aguas superficiales; escorrentía de las cuencas hidrográficas; descargas de las industrias de cloro-álcali y otras; drenaje de mina; y erosión de los suelos. La deposición húmeda y seca de mercurio en las cuencas hidrográficas y aguas superficiales, como en los sistemas terrestres, es predominantemente como  $\text{Hg}^{2+}$ . Aunque la mayoría del mercurio disuelto, coloidal y particulado en los sistemas de agua dulce es inorgánico, el mercurio en estos sistemas se puede convertir por ciertos tipos de bacterias anaerobias a especies de mercurio orgánicas, incluyendo el metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) y el dimetilmercurio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), que se pueden biomagnificar a niveles potencialmente tóxicos en las cadenas tróficas acuáticas bajo circunstancias físicas y químicas específicas.

El mercurio se remueve de los sistemas acuáticos a través de la volatilización de  $\text{Hg}^0$ , la aerosolización de  $\text{Hg}^{2+}$  y pequeñas cantidades de  $\text{CH}_3\text{Hg}$  en la superficie de los sistemas acuáticos de agua dulce. Además, hay remoción parcial de mercurio de los sistemas acuáticos de la retención de  $\text{CH}_3\text{Hg}$  en la biota a través de la cadena trófica. A pesar de esto, ha habido un incremento neto en las concentraciones de mercurio en los sistemas de agua dulce en la mayoría de las regiones de la Tierra. Las tasas desiguales de la deposición atmosférica de un lugar a otro, junto con las eficiencias desiguales de conversión de  $\text{Hg}^{2+}$  a

$\text{CH}_3\text{Hg}$  resulta en “hot spots<sup>2</sup>” de contaminación de  $\text{CH}_3\text{Hg}$ , con implicaciones importantes para la exposición de personas a través del consumo de pescado (WHO, 2010).

### **Sistemas Marinos**

Similar a los sistemas de agua dulce, el  $\text{Hg}^{2+}$  se puede depositar al océano por deposición húmeda o seca, y el  $\text{Hg}^0$  por deposición húmeda. En contraste con los sistemas de agua dulce, la mayoría de las entradas de mercurio al océano son de la deposición atmosférica, aunque las instancias específicas de las descargas industriales o mineras en los sistemas marinos pueden tener consecuencias importantes para la salud humana. Generalmente, el  $\text{Hg}^{2+}$  depositado al océano se puede reducir a  $\text{Hg}^0$ , adsorber en partículas o coloides, o biometilar. La reducción de  $\text{Hg}^{2+}$  acuoso a  $\text{Hg}^0$  se puede mediar tanto biológicamente como fotoquímicamente y el proceso de oxidación puede también ser significativo. Como resultado, el  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  se encuentran en el océano.

El intercambio de mercurio en la superficie del océano se piensa que es rápido. Los estudios han atestiguado la complejidad del ciclo del mercurio entre el océano y la atmósfera, debido al aumento de la oxidación de  $\text{Hg}^0$  y la formación de mercurio gaseoso reactivo ( $\text{HgGR}$ ) en la capa límite marina (WHO, 2010).

### **Compuestos de Metilmercurio**

El metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) y el dimetilmercurio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ) son las formas más peligrosas del mercurio seguidos por el vapor del elemento (Baird, 2001). La formación de estos compuestos de mercurio se debe a microorganismos anaerobios presentes en los sedimentos de los cuerpos de agua que convierten el mercurio inorgánico ( $\text{Hg}^{+2}$ ) en  $\text{CH}_3\text{Hg}$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . El agente de metilación por el que el  $\text{Hg}^{+2}$  se convierte en compuestos de metilmercurio es un derivado de la Vitamina  $\text{B}_{12}$ , el cual posee un anión  $\text{CH}_3^-$  enlazado al cobalto, que se denomina metilcobalamina. En aguas ácidas se favorece la formación del  $\text{CH}_3\text{Hg}$ , mientras que en condiciones neutras o alcalinas se ve favorecida la formación del  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , compuesto volátil que puede escapar a la atmósfera (Baird, 2001; Manahan, 2007).

---

<sup>2</sup> Hot spot. Anglicismo que puede traducirse literalmente por “punto caliente”. Lugar que destaca por su alto nivel de actividad o peligro (WHO Regional Office for Europe, 2006).

La mayoría del mercurio presente en los seres humanos está en la forma de  $\text{CH}_3\text{Hg}$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , y la mayoría de estos compuestos proceden de nuestra dieta de pescado. El mercurio en el pescado se conforma por compuestos de metilmercurio, al menos, en un 80%. El pez absorbe estos compuestos disueltos en el agua a medida que pasan a través de sus branquias, así como también los absorbe de su provisión alimenticia. Los compuestos de metilmercurio pueden enlazarse al grupo sulfhidrilo de las proteínas y distribuirse a través de todo el organismo del pez. La proporción entre estos compuestos en el músculo del pez y el disuelto en el agua en la que habita éste, es a menudo, alrededor de un millón a uno y puede exceder de diez millones a uno. Las concentraciones más elevadas, generalmente se encuentran en grandes especies marinas de larga vida, tales como el tiburón, el pez espada y el atún, así como en especies de agua dulce como la trucha, el róbalo y el lucio. Cuanto más viejo es el pez, con más probabilidad bioacumula compuestos de metilmercurio. Las especies que no son carnívoras, como el pescado blanco, no acumulan mucho mercurio ya que la biomagnificación a través de la cadena trófica opera a mucha menor extensión que en peces carnívoros. El contenido de mercurio en peces es, generalmente mayor en aguas ácidas, probablemente debido a que la metilación del mercurio es más rápida a pH bajo. Así pues, la acidificación de las aguas naturales aumenta, indirectamente, la exposición de compuestos de metilmercurio en los seres vivos que se alimentan de peces, entre ellos el humano (Baird, 2001; Skoog, 2008).

#### ***1.2.1.1.3. Mercurio en la Litosfera***

El mercurio existe de forma natural en el sedimento y suelo, con concentraciones dependientes de las características geológicas regionales. La corteza de la Tierra contiene sólo cantidades traza de mercurio, con una concentración promedio de 0.08 partes por millón (ppm). Sin embargo, hay depósitos ricos de cinabrio ( $\text{HgS}$ ) que contienen de 0.1-2.5% de mercurio, por arriba de 12,000 veces la abundancia promedio de mercurio de la corteza. Las concentraciones elevadas de mercurio en los suelos superficiales pueden también ser el resultado de la deposición atmosférica de largo alcance de  $\text{Hg}^{2+}$ , la escorrentía superficial y la contaminación industrial. Una vez depositado en el suelo, el  $\text{Hg}^{2+}$  se convierte en compuestos de mercurio que forman complejos con aniones orgánicos en la materia orgánica o las arcillas. Debido a que la mayoría del mercurio en el suelo está ligado a estas matrices orgánicas e inorgánicas, no es muy móvil o susceptible al lavado en

la escorrentía excepto en casos de ruptura ecológica extensiva, tal como la deforestación. La sorción de mercurio a estas matrices particuladas depende del pH, así como la concentración de cloruro (Cl<sup>-</sup>) y materia orgánica. Hablando en términos generales, cuando el pH y el Cl<sup>-</sup> aumenta, la sorción de mercurio a la materia orgánica disminuye. La fuerza de esta relación, sin embargo, se ve debilitada en situaciones en las que el suelo contiene altos niveles de materia orgánica. Cantidades significativas de Hg<sup>0</sup> en los suelos se volatilizan en la atmósfera o se remueven a través del consumo bacteriano o botánico. En cualquier momento, las especies de mercurio se pueden absorber por el follaje de las cuales se pueden incorporar en el suelo tras la caída de las hojas. Los estudios han demostrado que ciertas plantas son capaces de absorber las especies de mercurio, tal como la planta de arroz que retiene efectivamente el CH<sub>3</sub>Hg encontrado en el suelo arroyal (WHO, 2010).

#### **1.2.1.2. Salud**

El *mercurio elemental* como tal no es altamente tóxico y la mayor parte del que se ingiere se excreta (Baird, 2001). Sin embargo, es peligroso el *vapor de mercurio* debido a que puede entrar en el cuerpo a través de la inhalación y ser llevado por el torrente sanguíneo al cerebro, donde penetra la barrera hematoencefálica e interrumpe los procesos metabólicos del cerebro. A consecuencia de ello, se origina un grave daño en el sistema nervioso central, el cual se manifiesta en insomnio; depresión; irritabilidad; temblores musculares; dificultades de coordinación; problemas sensoriales en la vista y el tacto; pérdida de memoria; parálisis; y locura (Manahan, 2007; Baird, 2001). En cambio, las *sales de mercurio* atacan en menor grado el sistema nervioso central pero los principales órganos donde pueden causar un daño extensivo son el hígado y el riñón (Baird, 2001).

#### **1.2.1.3. Legislación**

La Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos.

De acuerdo a esta norma, la concentración de mercurio para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales, no debe exceder el valor indicado como límite máximo permisible en la Tabla 5 (SEMARNAT, 2012).

**Tabla 5.** Límites máximos permisibles de mercurio de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996 (P.M. se refiere al Promedio Mensual, mientras que P.D. es el Promedio Diario.) (SEMARNAT, 2012).

Metal (mg/L)	Ríos				Embalses naturales y artificiales				Aguas costeras				Suelo							
	Uso en riego agrícola		Uso público urbano		Protección de vida acuática		Uso en riego agrícola		Uso público urbano		Explotación pesquera, navegación y otros usos		Recreación		Estuarios		Uso en riego agrícola		Humedales naturales	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01

Otra Norma Oficial Mexicana es la NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, con el fin de prevenir y controlar la contaminación de las aguas y bienes nacionales, así como proteger la infraestructura de dichos sistemas.

Según esta otra norma, los límites máximos permisibles para mercurio de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, no deben ser superiores a los indicados en la Tabla 6 (SEMARNAT, 2012).

**Tabla 6.** Límites máximos permisibles de mercurio según la NOM-002-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 2012).

Metal (mg/L)	Promedio Mensual	Promedio Diario
Mercurio	0.01	0.015

Las recomendaciones más recientes de la *Environmental Protection Administration* (EPA) y de la *Food and Drug Administration* (FDA) de los Estados Unidos de América señalan que mujeres en edad fértil y niños pequeños no deben comer tiburón, pez espada, caballa ni lofolátilo; y también advierten que no coman más de 350 g a la semana de pescados o mariscos que contengan concentraciones bajas de mercurio como camarones, atún enlatado, salmón, gado y bagre. Hay recomendaciones más rigurosas respecto a peces de ciertos lagos, ríos y zonas costeras.

La EPA estableció una concentración de 0.012 mg/L como el valor máximo en los ecosistemas de agua dulce. La regla *National Toxics* de la EPA recomienda que la concentración segura de mercurio en el agua de mar sea de tan sólo 0.0013 mg/L (Skoog, 2008).

### ***1.2.3. Métodos Convencionales de Tratamiento de Aguas Residuales con Metales Pesados***

La recuperación de metales pesados de efluentes acuosos puede llevarse a cabo de acuerdo a diferentes tratamientos de aguas residuales. Además de los tratamientos mecánicos (sedimentación) o de los biológicos (lodos activados), se utilizan algunos tratamientos químicos para la remoción de estos metales pesados. Los procesos más comunes implican el intercambio iónico, la electrodiálisis, la ósmosis inversa, la precipitación química, la adsorción con carbón activado y la coagulación-floculación. Pero el mayor inconveniente de estos tratamientos es la formación de lodos que tienen que estar sujetos a restricciones o las bajas eficacias del proceso en el caso de las membranas (Yang *et al.*, 2013; Díaz *et al.*, 2007).

#### ***1.2.3.1. Intercambio Iónico***

Algunos sólidos poliméricos contienen sitios que acomodan iones mediante interacción relativamente débil, de manera que un determinado tipo de ion puede intercambiarse por otro de la misma carga que pase por las inmediaciones. Las resinas de intercambio iónico pueden formularse de manera que posean sitios catiónicos o bien aniónicos, que operen de esta manera. Los sitios de intercambio de una resina catiónica de este tipo están ocupados,

inicialmente, por iones  $H^+$ , y los sitios de intercambio de una resina aniónica están ocupados por iones  $OH^-$ . Cuando el agua contaminada por iones  $M^+$  y  $X^-$  pasan secuencialmente a través de dos resinas, los iones  $H^+$  en primer lugar son reemplazados por  $M^+$ , y luego los iones  $OH^-$  en la segunda resina son sustituidos por  $X^-$ . Así pues, el agua que ha pasado a través de las resinas, ahora contiene iones  $H^+$  y  $OH^-$ , en lugar de la sal, la cual permanece en las resinas; estos dos iones, evidentemente, se combinan para formar agua. Por ello, el intercambio iónico puede usarse para remover sales, incluyendo las de metales pesados de las aguas residuales (Baird, 2001).

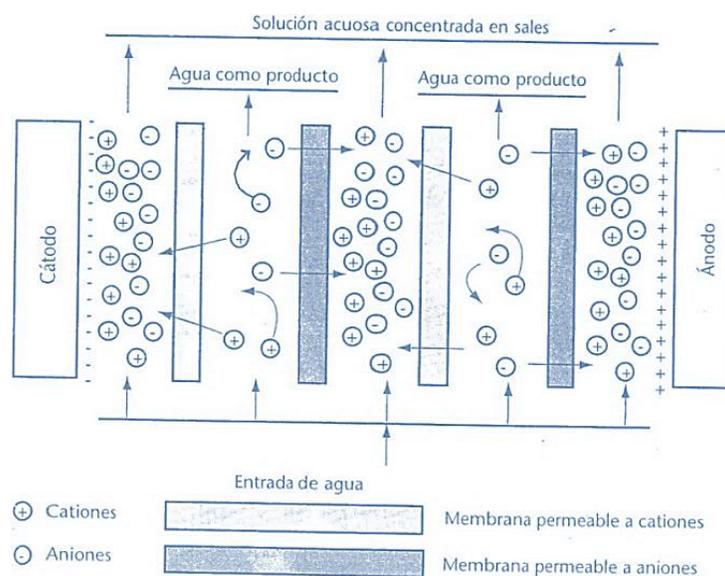
La desmineralización por intercambio iónico produce generalmente agua de calidad muy alta. Desafortunadamente, algunos compuestos orgánicos en el agua residual ensucian los intercambiadores iónicos y el crecimiento o desarrollo microbiano en ellos puede disminuir su eficiencia. Además, la regeneración de las resinas es costosa y los residuos concentrados de la regeneración requieren su evacuación, estabilización y disposición controlada, de manera que no se dañe el ambiente (Manahan, 2007).

### ***1.2.3.2. Electrodialisis***

En esta técnica, se disponen vertical y alternativamente en una célula eléctrica, una serie de membranas: unas permeables sólo a pequeños cationes inorgánicos y otras permeables sólo a pequeños aniones inorgánicos (Figura 7). Se aplica una corriente continua a través del agua, de manera que los cationes migran hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. El líquido, en zonas alternas, se hace más concentrado (se enriquece) o menos concentrado (se purifica) en iones; en último término, el agua concentrada puede disponerse como salmuera y el agua purificada se vierte al ambiente. Esta tecnología, también se utiliza para desalinizar el agua de mar para obtener agua de consumo (Baird, 2001).

El ensuciamiento causado por varios materiales puede provocar problemas en el tratamiento de agua por electrodialisis. Aunque los iones relativamente pequeños que constituyen las sales disueltas en el agua residual pasan fácilmente a través de las membranas, los grandes iones orgánicos (proteínas, por ejemplo) y los coloides cargados migran hacia la superficie de las membranas, a menudo ensuciándolas u obstruyéndolas y

reduciendo su eficiencia. Además, también el crecimiento o proliferación de microorganismos en las membranas puede ensuciarlas (Manahan, 2007).



**Figura 7.** Aparato de electrodiálisis para la remoción de material iónico del agua (Manahan, 2007).

### 1.2.3.3. Ósmosis Inversa

En esencia, el agua es forzada bajo presión a pasar a través de una membrana que los iones no pueden atravesar (Figura 8). Así pues, se coloca en el trayecto del agua contaminada, a la cual se le aplica una presión elevada, una membrana semipermeable, constituida de materia orgánica polimérica. La capa superficial de la membrana es relativamente no porosa en comparación con el resto de la estructura. Puesto que sólo puede pasar el agua a través de los poros, el líquido en el otro lado de la membrana es agua pura. Por otro lado, la disolución contaminada se va haciendo cada vez más concentrada en la sal y finalmente se descarta. En el agua contaminada, es útil para remover iones alcalinos y alcalinotérreos, así como sales de metales pesados. En algunos lugares, esta técnica se utiliza para producir agua de consumo a partir del agua de mar (Baird, 2001).

En un ejemplo de reciclaje propio de la práctica de la química verde, al tratar membranas gastadas de ósmosis inversas con permanganato de potasio, se reducen drásticamente sus propiedades de rechazo de sales, lo cual permite su uso en la filtración para remover del

agua los sólidos en suspensión. Se han reportado reducciones en los sólidos suspendidos de aproximadamente 94%.

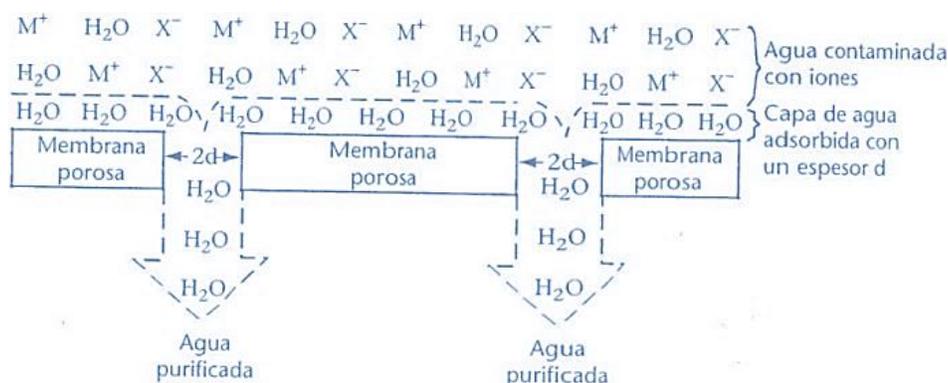


Figura 8. Remoción de solutos del agua por ósmosis inversa (Manahan, 2007).

### 1.3. Colorantes

Los colorantes son uno de los mayores grupos de contaminantes liberados en las aguas residuales de la industria textil y de otros procesos industriales. Debido a la toxicidad potencial de los colorantes y su visibilidad en las aguas superficiales, la remoción y la degradación de los colorantes han sido objeto de considerable interés.

Grandes cantidades de colorantes se producen anualmente y son aplicados en diferentes industrias incluyendo la alimenticia, cosméticos, cuero, farmacéutica, papel y textil (Lourenco *et al.*, 2001). Hay más de 100,000 colorantes disponibles en el mercado con una producción anual estimada de  $7 \times 10^5$  toneladas (Robinson *et al.*, 2001). La liberación de colorantes en el ambiente es una fuente notable de contaminación estética, eutrofización y perturbaciones en la vida acuática (Gemeay *et al.*, 2003).

Los efluentes con colorantes contienen productos químicos que por lo general son carcinógenos, mutágenos o teratógenos para especies microbiológicas y peces (Hai *et al.*, 2007). La preocupación surge ya que muchos colorantes se fabrican a partir de carcinógenos y algunos compuestos aromáticos (Robinson *et al.*, 2001). También se ha reportado que los colorantes al irse en el agua, las bacterias aerobias rompen las moléculas de los colorantes y forman aminas que pueden ser mucho más tóxicas que el colorante mismo, pues algunas son carcinógenas (Verma *et al.*, 2003). La presencia de colorantes en

el agua también puede causar trastornos en la salud humana tales como ulceración en la piel y las mucosas, náuseas, hemorragias; y puede causar graves daños al hígado, riñones, sistema reproductor, cerebro y sistema nervioso central (Solpan *et al.*, 2003; Kadirvelu *et al.*, 2003).

Los colorantes se clasifican de acuerdo con su constitución química (grupo cromóforo) y según el método de aplicación a la fibra textil (Hunger, 2003; Dos Santos *et al.*, 2007; Finar, 1959).

### **Clasificación química**

- Colorantes a la tina
  - Grupo de la antraquinona
  - Grupo del índigo
- Colorantes antraquinónicos
- Colorantes azo
- Colorantes de azufre
- Colorantes de difenilamina
  - Indaminas
  - Indofenoles
- Colorantes de difenilmetano
- Colorantes de ftalocianina
- Colorantes de trifenilmetano
- Colorantes de xanteno
- Colorantes heterocíclicos
  - Grupo de la acridina
  - Grupo de la azina
  - Grupo de la oxazina
  - Grupo de la quinoleína
  - Grupo de la tiazina
- Nitro-colorantes
- Nitroso-colorantes

## Clasificación según el método de aplicación

- Colorantes a la tina
- Colorantes ácidos
- Colorantes básicos
- Colorantes con mordiente
- Colorantes de azufre
- Colorantes directos
- Colorantes para rayón

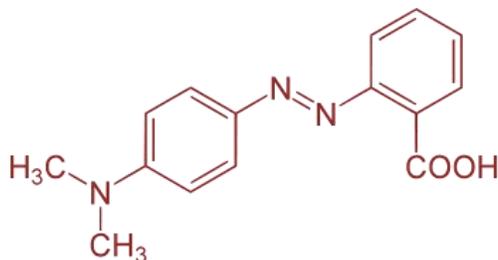
### ***1.3.1. Colorantes Azo***

Los colorantes azo forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno (-N=N-) unido a anillos aromáticos. Los colorantes azo constituyen el grupo más extenso de todos los colorantes disponibles en el mercado (aproximadamente el 50 al 70%) seguidos por el grupo de la antraquinona (Hunger, 2003; Dos Santos *et al.*, 2007). Esta superioridad se debe a varias razones, poseen un fuerte carácter hipercrómico y en comparación con otros colorantes, son fácilmente asequibles a partir de materias primas baratas, cubren toda la gama de colores del amarillo al negro y presentan una fijación aceptable en la fibra. Además, muchos colorantes azo son indicadores ácido-base tal es el caso del rojo de metilo (Finar, 1959).

#### ***1.3.1.1. Rojo de Metilo***

El rojo de metilo es un colorante azo aniónico considerado carcinógeno y genotóxico, y se ha utilizado en la impresión de papel y el teñido de textiles. En caso de su inhalación o ingestión causa irritación en los ojos, la piel y el tracto digestivo (Muthuraman y Teng, 2009). Algunas características fisicoquímicas importantes del rojo de metilo son (Sabnis, 2008):

**Estructura Química:**



<b>Nombre Genérico:</b>	C.I. Rojo Ácido 2
<b>Nombre Índice CA:</b>	Ácido 2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]benzoico
<b>Fórmula Molecular:</b>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
<b>Número de Constitución:</b>	C.I. 13020
<b>Número de Registro CAS:</b>	493-52-7
<b>Forma Física:</b>	Cristales rojo-marrón
<b>Masa Molar:</b>	269.30 g/mol
<b>Punto de Fusión:</b>	181-182°C
<b>Punto de Ebullición:</b>	479.5±30.0°C Presión: 760 Torr
<b>Rango de pH:</b>	4.4-6.2
<b>Cambio de Color a pH:</b>	Rojo (4.4) a amarillo (6.2)
<b>pKa:</b>	2.3, 2.5, 4.95, 5.06
<b>UV-Visible (λ<sub>máx</sub>):</b>	410 nm, 427 nm, 519 nm, 530 nm

### ***1.3.2. Legislación***

La Norma Oficial Mexicana NOM-065-ECOL-1994, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de las industrias de pigmentos y colorantes a cuerpos receptores.

De acuerdo a esta norma, las descargas de aguas residuales provenientes de las industrias de pigmentos orgánicos y colorantes deben cumplir con las especificaciones que se indican en la Tabla 7 (SEMARNAT, 2012).

**Tabla 7.** Límites máximos permisibles para las industrias de pigmentos orgánicos y colorantes de acuerdo a la NOM-065-ECOL-1994 (SEMARNAT, 2012).

Parámetros	Promedio Diario
pH (unidades de pH)	6-9
Demanda química de oxígeno (mg/L)	300
Grasas y aceites (mg/L)	40
Sólidos sedimentables (mg/L)	1
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	200

Esta norma también menciona que en el caso de que se identifiquen descargas que a pesar del cumplimiento de los límites máximos permisibles establecidos causen efectos negativos en el cuerpo receptor, la autoridad competente, fijará condiciones particulares de descarga, además límites máximos permisibles para aquellos parámetros que se consideren aplicables a la descarga, como pueden ser entre otros: color, conductividad eléctrica, demanda bioquímica de oxígeno, fósforo total, metales pesados, nitrógeno total, sustancias activas al azul de metileno, temperatura y tóxicos orgánicos (SEMARNAT, 2012).

### ***1.3.3. Métodos Convencionales de Tratamiento de Aguas Residuales con Colorantes Azo***

En la actualidad una gran variedad de métodos para la remoción de contaminantes y decoloración de las aguas residuales están disponibles. Aunque las plantas de tratamiento de aguas residuales utilizan procesos de tratamiento biológico para eliminar la DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) y la DQO (Demanda Química de Oxígeno), la mayoría de los colorantes no pueden ser totalmente biodegradados por los procesos biológicos. La Tabla 8 muestra las ventajas y desventajas de algunas técnicas individuales de tratamiento de aguas residuales con colorantes azo (Fonseca, 2012).

**Tabla 8.** Ventajas y desventajas de algunos métodos de tratamiento de aguas residuales con colorantes azo (Fonseca, 2012).

Método	Ventajas	Desventajas
Biológico	Los colorantes azo básicos tienen buena adsorción en lodos activados.	Los colorantes son muy resistentes a la biodegradación. Los colorantes azo reactivos y ácidos son altamente solubles en agua y tienen poca adsorción en los lodos activados.
Coagulación-floculación	Remoción de colorantes dispersos, azufre y colorantes naturales. Económicamente viable.	No remueve los colorantes altamente solubles. Resultados negativos con colorantes azo básicos, ácidos y reactivos. Producción de una gran cantidad de lodos.
Adsorción con carbón activado	Buena remoción de gran variedad de colorantes azo reactivos y ácidos, especialmente básicos.	Resultados negativos con colorantes dispersos, azufre y colorantes naturales. Regeneración cara y pérdida del adsorbente.
Intercambio iónico	Las resinas pueden regenerarse sin pérdida.	Las resinas no son eficaces para todos los colorantes azo. Regeneración cara.
Reactivo Fenton	Decoloración eficaz tanto en colorantes azo solubles como insolubles. Aplicable a altas concentraciones de sólidos suspendidos.	Generación de lodos. Largos tiempos de reacción.

### 1.3.4. Procesos Avanzados de Oxidación

Con el fin de limpiar el agua de compuestos orgánicos estables, se han desarrollado los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). El objetivo de estos procesos es el de mineralizar a los contaminantes, es decir, convertirlos completamente en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y ácidos minerales como el HCl. La mayoría de los PAOs son procesos que se realizan a temperatura ambiente y que utilizan energía para generar intermediarios muy reactivos de alto potencial oxidante o reductor, los cuales atacan y destruyen a los compuestos orgánicos estables. La mayoría de los PAOs involucran la generación de cantidades significativas de radicales libres hidroxilo (OH•), los cuales en disolución acuosa son muy efectivos como agentes oxidantes (Baird, 2001).

### **1.3.4.1. Fotocatálisis Heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea es un proceso de tratamiento de residuos de la química verde, ya que puede llevarse a cabo sin adición de reactivos o con cantidades mínimas de reactivos relativamente inocuos (Manahan, 2007). La fotocatálisis heterogénea consiste en fotoexcitar un sólido semiconductor que actúa de catalizador a través de la acción de fotones de luz UV para generar especies intermediarias químicamente reactivas que descomponen las moléculas de los residuos (Malato *et al.*, 2009; Baird, 2001; Manahan, 2007).

Las características más importantes que convierten a la fotocatálisis heterogénea en un proceso aplicable al tratamiento de efluentes acuosos contaminados con colorantes azo son (Malato *et al.*, 2009):

- El catalizador es barato, inocuo y se puede reutilizar.
- El catalizador se puede unir a diferentes tipos de matrices inertes.
- La energía para la fotoexcitación del catalizador se puede obtener del Sol.
- El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente.
- El oxígeno necesario para la reacción se puede obtener directamente de la atmósfera.
- La oxidación de moléculas orgánicas en CO<sub>2</sub> y otras especies inorgánicas es completa.

#### **1.3.4.1.1. Fotocatalizadores**

En diferentes estudios, algunos semiconductores de óxidos y sulfuros metálicos se han utilizado como fotocatalizadores tales como el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de zinc (ZnO), dióxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>), dióxido de cerio (CeO<sub>2</sub>), trióxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>), trióxido de dihierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de zinc (ZnS), entre otros (Modirshahla *et al.*, 2011; Hai *et al.*, 2007). Estos semiconductores pueden actuar como sensibilizantes de luz inducida por procesos de reducción debido a su estructura electrónica que se caracteriza por una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. La absorción de un fotón de energía superior a la energía de la brecha prohibida conduce a la formación del par electrón-hueco (Malato *et al.*, 2009). La mayoría de estos

semiconductores tienen una brecha prohibida en la región UV, es decir, equivalente o superior a 3.2 eV (longitud de onda de 387 nm). Por lo tanto, se promueve la fotocatalisis heterogénea por iluminación con radiación UV (Modirshahla *et al.*, 2011).

En este trabajo se escogió el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como semiconductor debido a que no es tóxico, es insoluble, es abundante, es barato, es resistente a la fotocorrosión, posee una banda prohibida en la región UV y puede utilizarse a temperatura ambiente (Baird, 2001; An *et al.*, 2002).

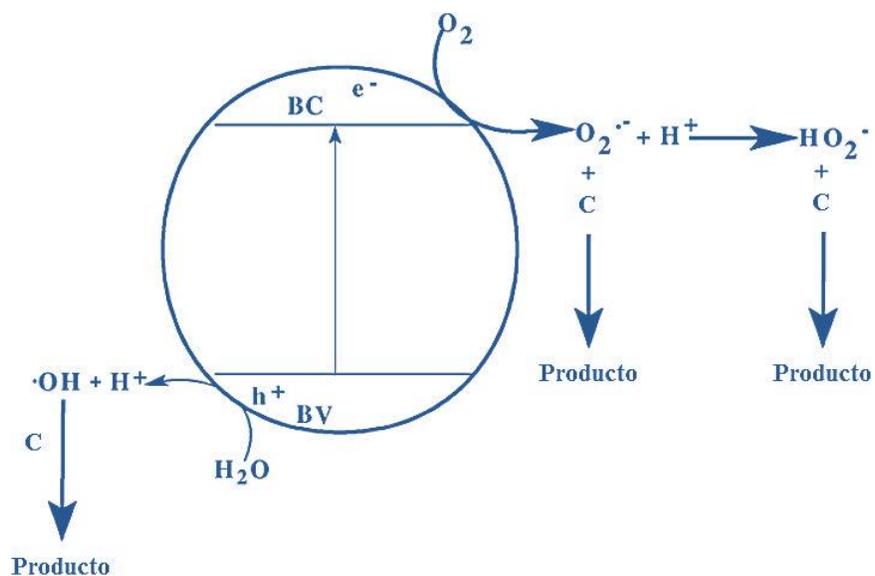
#### **1.3.4.1.2. Mecanismo de la Fotocatalisis Heterogénea**

El mecanismo de la fotocatalisis heterogénea implica múltiples procesos. Cuando la radiación de mayor energía o igual que la brecha prohibida incide en la superficie del semiconductor, fotoexcita los electrones (e<sup>-</sup>) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) generando así un par electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). El h<sup>+</sup> de la BV y el e<sup>-</sup> de la BC pueden participar en reacciones de oxidación-reducción al intervenir como fuente o reservorio de e<sup>-</sup> provenientes de especies que se oxidan y se reducen (Ying *et al.*, 2010).

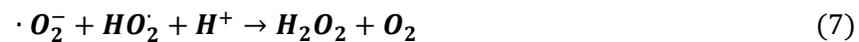
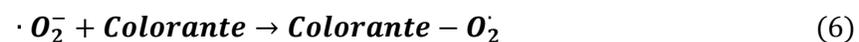
La Figura 9 describe el mecanismo simplificado para la fotoactivación de un semiconductor catalizador (Chatterjee y Dasgupta, 2005). En general, el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea se puede clasificar en cinco pasos: (1) transferencia de los reactivos en la fase líquida a la superficie; (2) adsorción de los reactivos; (3) reacción en la fase de adsorción; (4) desorción de los productos; y (5) eliminación de los productos en la región de la interfaz (Herrmann *et al.*, 1999).

Se ha comprobado que la degradación fotocatalítica de la materia orgánica en solución se inicia con la fotoexcitación del semiconductor, seguido por la formación de un par (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) en la superficie del catalizador (por ejemplo, TiO<sub>2</sub>) como se muestra en la Ecuación 1. El alto potencial de oxidación del hueco (h<sup>+</sup><sub>BV</sub>) en el catalizador permite la oxidación directa de la materia orgánica (colorante azo) (Ecuación 2). Los radicales hidroxilos también se pueden formar, ya sea por la descomposición del agua (Ecuación 3) o por la reacción del hueco con OH<sup>-</sup> (Ecuación 4). El radical hidroxilo es extremadamente fuerte, lleva a cabo la degradación de productos químicos orgánicos. El electrón en la banda de conducción (e<sup>-</sup><sub>BC</sub>) en la superficie del catalizador puede reducir el oxígeno molecular a un anión

superóxido (Ecuación 5). Este radical puede formar peróxidos orgánicos (Ecuación 6) o peróxido de hidrógeno (Ecuación 7) (Modirshahla *et al.*, 2011).

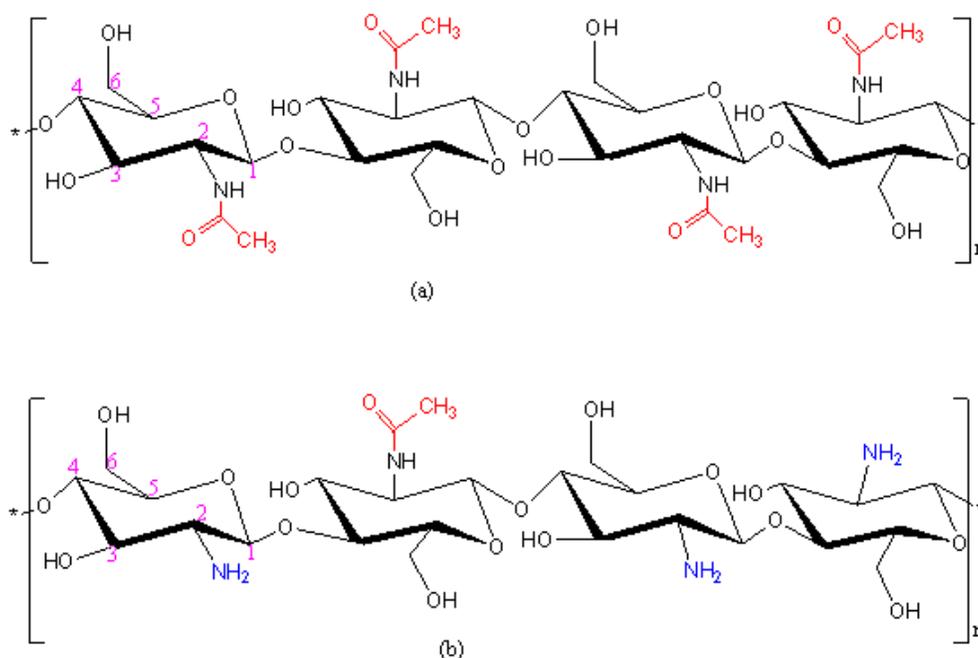


**Figura 9.** Mecanismo de la fotoactivación de un semiconductor catalizador. Abreviaciones: BV: banda de valencia; BC: banda de conducción;  $h^+$ : hueco;  $e^-$ : electrón;  $H_2O$ : molécula de agua;  $OH^\cdot$ : radical hidroxilo;  $H^+$ : ion hidrógeno;  $O_2$ : oxígeno;  $O_2^\cdot-$ : ion superóxido; y C: contaminantes (Chatterjee y Dasgupta, 2005).



## 1.4. Quitosán

El quitosán (poli- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa), es un polisacárido catiónico que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos, sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino a altas temperaturas (Miranda y Lizárraga, 2012; Lárez, 2003). La quitina (poli- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa), es un polisacárido de alto peso molecular, el cual constituye el material fundamental en los exoesqueletos de crustáceos, algunos insectos y arácnidos. Después de la celulosa, es el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza (Figura 10) (Miranda y Lizárraga, 2012; Lárez, 2003; Devlieghere *et al.*, 2004).



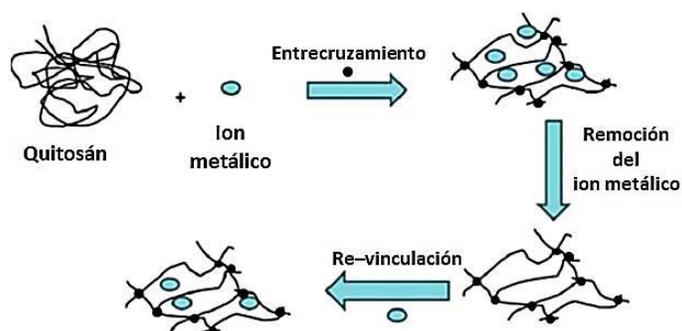
**Figura 10.** Estructura química de la quitina (a) y el quitosán (b). La principal fuente de producción de quitosán es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino a altas temperaturas (Olteanu y Enescu, 2007).

Debido a su estructura química, la quitina es completamente insoluble en agua o en medio ácido, pero su desacetilación parcial produce la formación del quitosán, un polisacárido lineal con distintas proporciones de unidades  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa y  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa, cuya relación depende de las condiciones de reacción. Los grupos amino libres del quitosán permiten que sea soluble en agua

acidificada, lo que lo hace que tenga una gran diversidad de presentaciones (geles, hilos, películas, membranas, esferas, entre otras.) y aplicaciones en diferentes áreas (agricultura, biomedicina, biotecnología, química, cosmetología, alimentos, farmacología, entre otras.). Además, el quitosán se caracteriza por su biocompatibilidad, biodegradabilidad, baja toxicidad y por sus propiedades anti-microbianas (Hidalgo *et al.*, Enero 2010; Miranda y Lizárraga, 2012; Brzeski, 1983; Sandford, 1983; Muzzarelli y Muzzarelli, 2005).

### 1.4.1. Polímeros Impresos Molecularmente

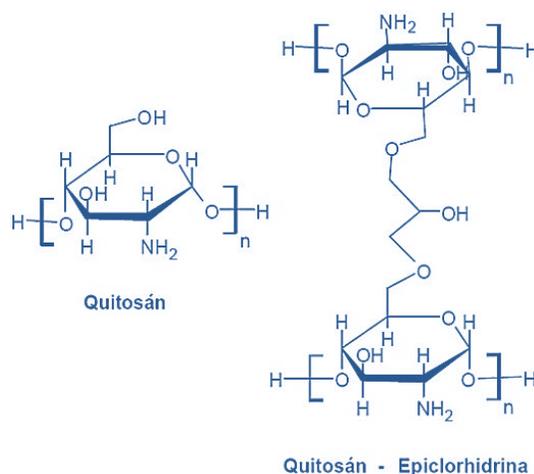
Recientemente, los Polímeros Impresos Molecularmente (MIPs) se han aplicado ampliamente en el tratamiento de aguas residuales debido a sus ventajas significativas incluyendo la facilidad de producción, la buena estabilidad así como la presencia de múltiples sitios de combinación selectivos. En la Figura 11, se muestra el proceso de remoción de metales pesados utilizando MIPs basados en quitosán. Como se puede observar, el quitosán se combina con metales pesados (plantilla molecular) y luego cierta solución de elución se añade para eluir las moléculas de la plantilla. Los MIPs poseen memoria estérica y química hacia las moléculas de la plantilla y, por lo tanto, se podrían utilizar como sitios de unión para volverlas a unir a éstos mediante fuerzas intermoleculares. El mecanismo de adsorción del quitosán se basa en que su estructura molecular posee una gran cantidad de grupos amino e hidroxilo que son muy reactivos para la quelación de aniones y cationes metálicos mediante interacciones electroestáticas (Yang *et al.*, 2013; Díaz *et al.*, 2007).



**Figura 11.** Síntesis de Polímeros Impresos Molecularmente (MIPs) basados en quitosán. Los MIPs poseen memoria estérica y química hacia las moléculas de la plantilla (Yang *et al.*, 2013).

Una desventaja del quitosán es que este biopolímero se disuelve parcial o totalmente en un medio ácido debido a la protonación de los grupos amino, sin embargo, una forma de evitar su disolución es modificándolo estructural y funcionalmente mediante reacciones químicas de entrecruzamiento (García *et al.*, 2010; Díaz *et al.*, 2007).

En este trabajo se escogió la epíclorhidrina como agente entrecruzador debido a que varios autores reportan que con este agente se logran mejores resultados de adsorción y de degradación en comparación con otros como el glutaraldehído y el etilenglicol diglicidil éter (Li *et al.*, 2007; Díaz *et al.*, 2007). Cabe mencionar, que el entrecruzamiento con epíclorhidrina se produce por el grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (Figura 12) (Díaz *et al.*, 2007).



**Figura 12.** Quitosán entrecruzado con epíclorhidrina. El entrecruzamiento con epíclorhidrina se produce por el grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (Díaz *et al.*, 2007).

### 1.4.2. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea puede llevarse a cabo mediante fotocatalizadores en polvo, soportados o inmovilizados. Los fotocatalizadores aplicados en polvo sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia de la degradación de los contaminantes, por la disminución del área superficial definida por el tamaño de partícula del semiconductor. Además, su uso requiere la incorporación de una etapa de separación y recuperación del fotocatalizador en el proceso de descontaminación del agua (Hai *et al.*, 2007).

Una alternativa para evitar este problema es inmovilizar el fotocatalizador en el quitosán en forma de esferas, porque de esta manera se evita la separación del fotocatalizador del agua limpia reduciendo tiempos de procesamiento y costos. La desventaja de un fotocatalizador inmovilizado se encuentra en la disminución de su área superficial, por lo tanto, la producción de esferas ásperas y porosas es muy importante (Bizarro *et al.*, 2010).

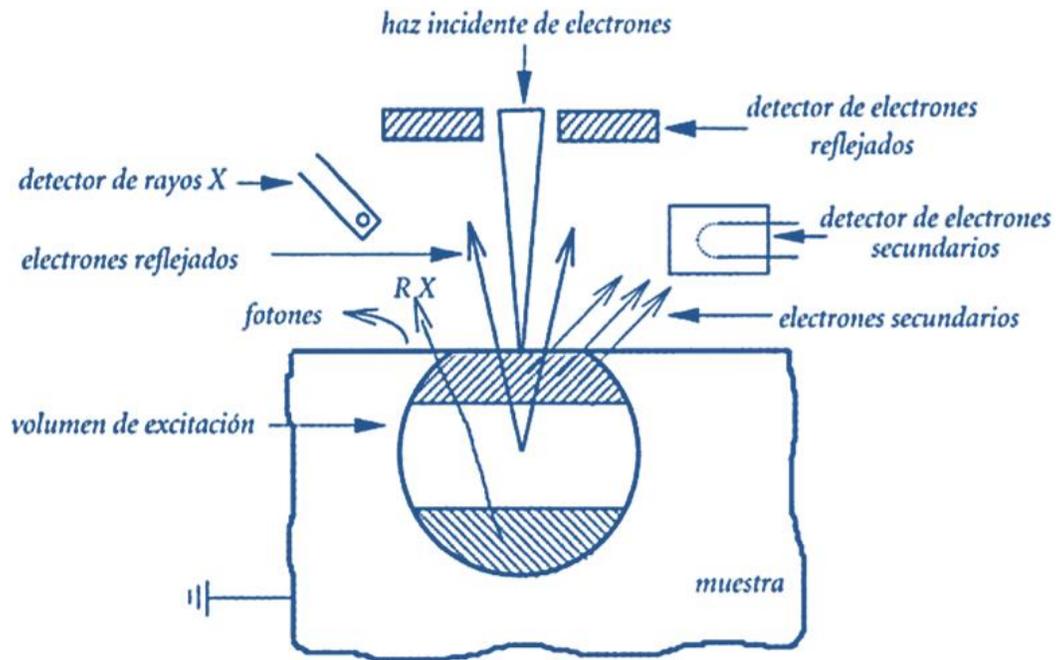
## ***1.5. Técnicas Analíticas***

A continuación se presentan los principios en los que se basan algunas técnicas analíticas haciendo hincapié en los métodos específicos empleados en este trabajo. Cabe mencionar, que se conservan las siglas en inglés de las técnicas para evitar confusiones al revisar documentos escritos en otros idiomas.

### ***1.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)***

La microscopía electrónica de barrido constituye un método esencial para el estudio de la morfología y composición química de las muestras con una resolución alta y en un intervalo amplio de aumentos. Dicha técnica se basa en la interacción de un haz de electrones ( $e^-$ ) sobre la superficie de la muestra. El haz realiza un barrido sobre la superficie y origina, al incidir en la misma, la emisión de señales ( $e^-$  secundarios y reflejados; rayos X; fotones, entre otras.) que son captadas por diferentes detectores, dando lugar a señales eléctricas que son ampliadas y más tarde transmitidas a un monitor (Gómez y Campos, 2009).

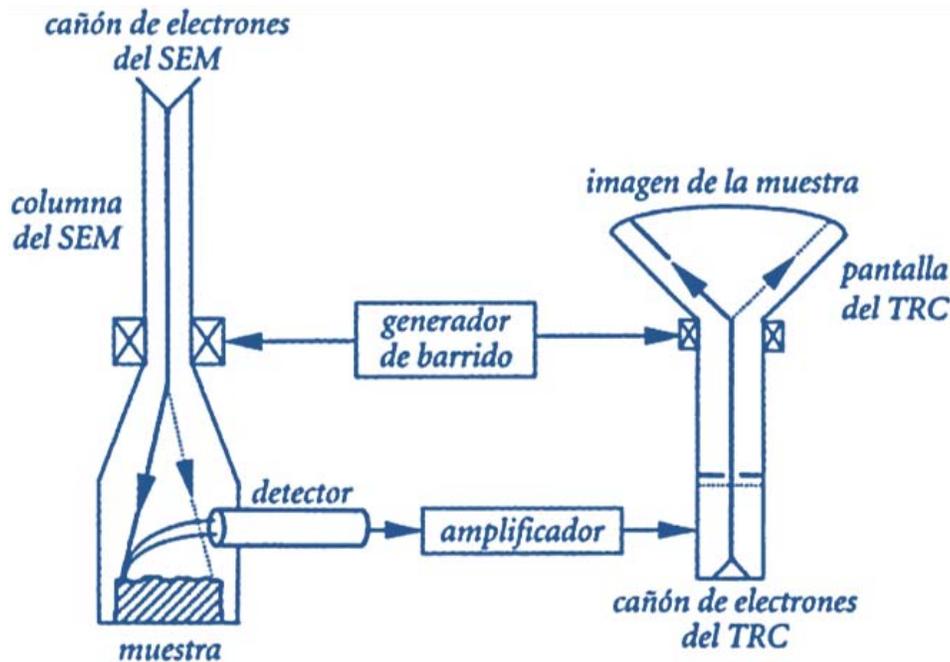
Los  $e^-$  secundarios son electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas y se usan como señal para el estudio tridimensional de la superficie de la muestra. Los  $e^-$  reflejados son electrones del haz primario que salen de la superficie de la muestra sin una significativa pérdida de energía por colisiones elásticas. Los rayos X pueden ser analizados para determinar la presencia cualitativa y/o cuantitativa de los elementos químicos de la muestra (Figura 13). Cada señal obtenida del SEM es captada con un detector apropiado (Hernández y Espejo, 2002).



**Figura 13.** Emisión de electrones ( $e^-$ ) secundarios y reflejados; rayos X (RX); y fotones por la interacción de un haz incidente de  $e^-$  con la muestra. Esta técnica se utiliza para conocer la morfología y composición química de las muestras (Hernández y Espejo, 2002).

Los componentes básicos del SEM son los siguientes (Figura 14) (Hernández y Espejo, 2002):

- Cañón de electrones* que produce un haz con energía entre 5 y 30 kV con un diámetro efectivo entre 0.1 y 10  $\mu\text{m}$ .
- Lentes electromagnéticas condensadoras* que reducen el diámetro del haz, de manera que en la superficie de la muestra se tiene un diámetro apropiado al aumento de la imagen.
- Lentes magnéticas del objetivo* que enfocan el haz en la superficie de la muestra.
- Sistema de barrido* que permite la construcción de la imagen en la pantalla del Tubo de Rayos Catódicos (TRC) por el barrido del haz en la superficie de la muestra.
- Detectores* de señales emitidas por la muestra ( $e^-$  secundarios y reflejados; rayos X; fotones; entre otras.).
- Tubo de Rayos Catódicos (TRC)* para la presentación de la imagen.



**Figura 14.** Diagrama del principio de la formación de imágenes en el SEM. La imagen en la pantalla del TRC es un mapa de las intensidades relativas de la emisión de electrones en la superficie de la muestra (Hernández y Espejo, 2002).

### ***1.5.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)***

El FE-SEM es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con una mayor resolución y un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional, se barre un haz de electrones ( $e^-$ ) sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles.

La mayor diferencia entre un FE-SEM y un SEM reside en el sistema de generación de  $e^-$ . El FE-SEM utiliza como fuente de  $e^-$  un cañón de emisión de campo que proporciona haces de  $e^-$  de alta y baja energía muy focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial y trabajar a muy bajos potenciales (0.02–5.00 kV), esto ayuda a minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Otra característica muy destacable de los FE-SEM es la utilización de detectores dentro de la lente. Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento del equipo (UPV, 2012).

### ***1.5.1.2. Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (XEDS)***

La espectrometría de energía dispersiva de rayos X se basa en la producción de rayos X característicos que se originan cuando un haz de electrones ( $e^-$ ) incide sobre los átomos de la muestra y colisionan con los  $e^-$  de los orbitales que se encuentran alrededor del núcleo. Cuando un  $e^-$  es desplazado de su orbital, un  $e^-$  de un orbital más externo lo ocupa y reemplaza al  $e^-$  desplazado. Esta transición de  $e^-$  de un nivel de energía superior hasta otro inferior, produce una emisión en forma de radiación X. La energía de la radiación emitida depende del número atómico del elemento químico y de los orbitales implicados, y esta energía puede ser empleada para identificar los elementos químicos de la muestra. La información cualitativa (elementos presentes en una determinada zona observada con el SEM) se recoge en espectros en los que los rayos X característicos aparecen como picos gaussianos. Utilizando estándares de composición química conocida, los elementos químicos detectados en la muestra pueden cuantificarse (Gómez y Campos, 2009).

### ***1.5.2. Difracción de Rayos X (XRD)***

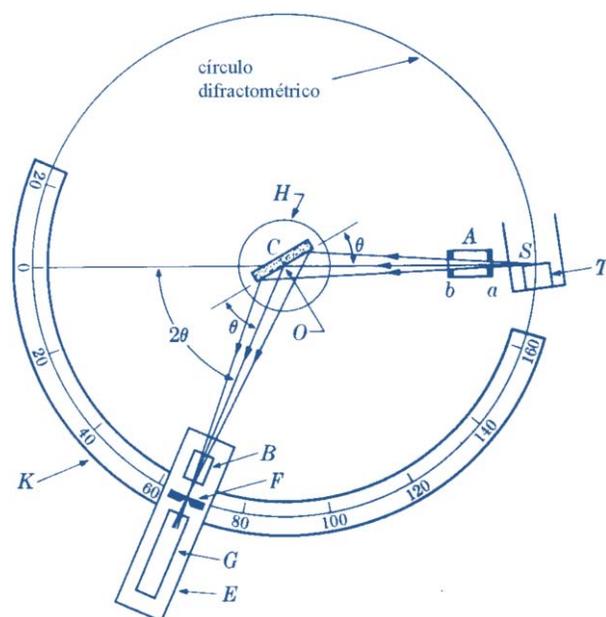
Esta importante técnica se utiliza para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos; y para medir las longitudes y los ángulos de enlace.

La difracción ocurre cuando la radiación es comparable con los espacios característicos dentro de un objeto. Así, para obtener patrones de difracción de capas de átomos, es necesario utilizar radiación con una longitud de onda comparable con los espacios entre las capas. La separación entre las capas de átomos de un cristal es alrededor de 100 pm, y por lo tanto debe utilizarse radiación electromagnética de esa longitud de onda, que corresponde a la región de los rayos X (Atkins y Jones, 2006).

Los rayos X se generan acelerando electrones ( $e^-$ ) a muy alta velocidad y dejándolos luego chocar con un blanco metálico. Esta técnica genera dos tipos de radiación X. Un tipo surge

de los e<sup>-</sup> bombardeados en sí mismos. Dado que las cargas en aceleración y desaceleración emiten radiación electromagnética, los e<sup>-</sup> generan radiación a medida que se acercan a la detención en el metal. La radiación cubre una amplia gama de frecuencias, incluyendo la de los rayos X. Sin embargo, para las versiones actuales de difracción de rayos X, es necesaria una longitud de onda bien definida. Tal radiación se genera también cuando los e<sup>-</sup> colisionan con el blanco, pero por un segundo mecanismo. Los e<sup>-</sup> acelerados chocan con e<sup>-</sup> que ocupan orbitales en las capas internas de los átomos y los alejan de éstos. Esta colisión deja un hueco en el átomo, que se ocupa cuando un e<sup>-</sup> de otra capa cae en el lugar vacante. La diferencia de energía se libera como un fotón. Dado que la diferencia de energía entre capas es tan alta, el fotón tiene una elevada energía, correspondiente a la región de los rayos X. Cuando se usa cobre como blanco, la radiación X tiene una longitud de onda de 154 pm (Atkins y Jones, 2006).

Los componentes esenciales de un XRD se muestran en la Figura 15. Una muestra cristalina sólida o en polvo *C*, se monta sobre una mesa *H*, que puede girar alrededor de un eje *O* perpendicular al plano del dibujo. La fuente de rayos X es *S* y el blanco del tubo de rayos X es *T*. Los rayos X divergen desde la fuente y son difractados por la muestra para formar un haz difractado convergente que focaliza en la rendija *F* y luego ingresa al detector *G*. *A* y *B* son rendijas especiales que definen y coliman a los haces incidentes y difractados. La rendija receptora *F* y el detector se soportan en un carril *E* que puede girar alrededor del eje *O* y cuya posición angular  $2\theta$  puede ser leída sobre la escala graduada *K*. Los soportes *E* y *H* están acoplados mecánicamente de tal forma que una rotación del detector a través de  $2x$  grados es acompañada por la rotación de la muestra a través de  $x$  grados. Un motor produce el movimiento del detector a velocidad angular constante (Quiñones, 2012).



**Figura 15.** Esquema del difractómetro de rayos X. Esta técnica se utiliza para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos; y para medir las longitudes y los ángulos de enlace (Quiñones, 2012).

### 1.5.2.1. Difracción de Rayos X de Polvo (XRD-P)

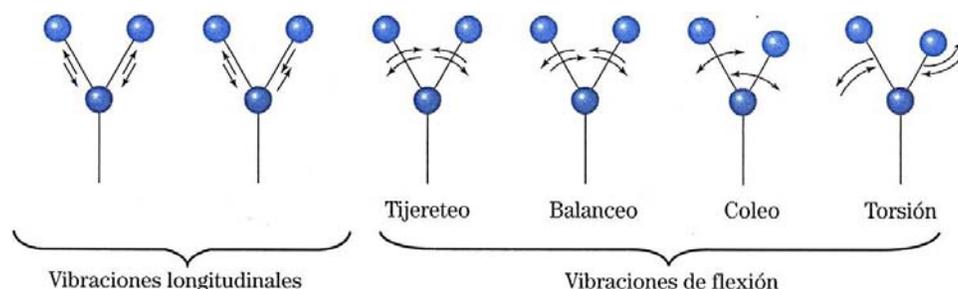
En la técnica de difracción de rayos X de polvo, un haz monocromático (de una sola frecuencia) de rayos X se dirige a una muestra pulverizada dispersa en un soporte, y la intensidad de la difracción se mide a medida que el detector se mueve a diferentes ángulos. El patrón obtenido es característico del material de la muestra, y se le puede identificar comparándolo con una base de datos de patrones. En efecto, la difracción de rayos X de polvo toma una huella digital de la muestra. Puede utilizarse además para identificar el tamaño y la forma de la celda unitaria midiendo el espacio entre las líneas del patrón de difracción (Atkins y Jones, 2006).

### 1.5.3. Espectrometría de Infrarrojo (IR)

La espectrometría de infrarrojo es una técnica de análisis que permite identificar los grupos de átomos presentes en una molécula a partir de la naturaleza de los átomos y las uniones que los constituyen. Cuando una molécula recibe radiaciones infrarrojas, absorbe energía, lo que aumenta las vibraciones atómicas y libera luego energía en forma de calor

(Buquet, 2006). Puesto que los diferentes enlaces y grupos funcionales absorben energía a distintas frecuencias, los espectros emitidos en el infrarrojo pueden presentar muchas bandas de absorción características asociadas con varios grupos de átomos (Bailey y Bailey, 1998; Buquet, 2006; Atkins y Jones, 2006). La región de bandas de absorción del espectro puede ser muy difícil de analizar en detalle, pero su presencia nos permite reconocer a la sustancia comparando su espectro con los de una biblioteca de espectros (Atkins y Jones, 2006).

Cualquier enlace entre dos átomos vibra a medida que los átomos se acercan y se alejan uno del otro. Este tipo de movimiento se llama vibración longitudinal. Las moléculas poliatómicas pueden sufrir además vibraciones de flexión (tijereteo, balanceo, coleo o torsión) en las cuales los ángulos entre los enlaces periódicamente aumentan y disminuyen (Figura 16). La frecuencia a la cual las moléculas vibran depende de las masas de sus átomos y de la fortaleza de sus enlaces: una molécula formada por átomos livianos unidos por enlaces rígidos tiene una frecuencia vibracional más alta que una formada por átomos pesados unidos por enlaces más flojos. La primera absorberá entonces radiaciones de frecuencias más altas que esta última. Los movimientos de flexión de las moléculas tienden a ser menos fuertes que los movimientos longitudinales, por lo tanto, las vibraciones de flexión absorben típicamente radiación de frecuencias más bajas que las vibraciones longitudinales (Atkins y Jones, 2006).



**Figura 16.** Vibraciones moleculares causadas por radiación infrarroja. Generalmente, las vibraciones longitudinales absorben radiación de frecuencias más altas que las vibraciones de flexión (Atkins y Jones, 2006).

En la práctica, el espectro de absorción vibracional de una molécula se mide utilizando un espectrómetro de infrarrojo (Atkins y Jones, 2006). Un espectrómetro de infrarrojo somete

la muestra a radiación infrarroja en la banda de longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 2 a 15 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Esta región se describe más a menudo en términos de número de onda (frecuencia), 5,000 a 670  $\text{cm}^{-1}$ , que es fundamentalmente el número de ciclos u ondas en una distancia de un centímetro, calculado como  $1/\lambda$ , con  $\lambda$  en centímetros (Bailey y Bailey, 1998). Existen dos tipos de espectrómetros: el Infrarrojo de Difracción (D-IR) de haz simple o de doble haz y el Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) (Martín *et al.*, 2012).

### ***1.5.3.1. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)***

La espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier es una técnica que permite detectar y medir todas las longitudes de onda de la región infrarroja simultáneamente. Esta simultaneidad es una de las razones por las que, actualmente, el FT-IR es preferible frente al D-IR. Un FT-IR posee tres componentes fundamentales: *fente de radiación*, *interferómetro de Michelson* y *detector*. El interferómetro de Michelson (componente característico de los espectrómetros FT-IR) está constituido por un espejo móvil, un espejo fijo y un divisor de rayos. Éste es un espejo que permite que parte de la radiación que incide sobre él se transmita y parte se refleje. Según un esquema de un FT-IR, la radiación procedente de la fuente se divide en dos rayos, que se encuentran en el detector tras haber recorrido diferentes trayectorias. A partir de la señal del detector se obtiene un interferograma (registro de la señal que produce un interferómetro de Michelson). La transformada de Fourier es simplemente un cálculo matemático que convierte el interferograma en un espectro IR. Concretamente, la transformada de Fourier permite obtener una señal dependiente del número de onda a partir de una señal dependiente del tiempo. Entre las principales ventajas que el FT-IR ofrece con respecto al D-IR, se pueden destacar las siguientes: alta velocidad, resolución, sensibilidad, exactitud y precisión (Martín *et al.*, 2012).

### ***1.5.4. Espectrometría Óptica Atómica (Amador, 2010)***

La espectrometría óptica atómica integra fundamentalmente las técnicas de Espectrometría de Absorción Atómica (AAS), Espectrometría de Emisión Atómica (OES) y

Espectrometría de Fluorescencia Atómica (AFS), existiendo al interior de ellas diferentes modalidades. En la Figura 17 se presenta la tabla periódica, donde se señalan los elementos generalmente determinados por estas técnicas.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0		
H															He		
Li ●	Be ●									B ●	C	N	O	F	Ne		
Na ●	Mg ●									Al ●	Si ●	P ●	S ●	Cl	Ar		
K ●	Ca ●	Sc ●	Ti ●	V ●	Cr ●	Mn ●	Fe ●	Co ●	Ni ●	Cu ●	Zn ●	Ga ●	Ge ●	As ●▲	Se ●▲	Br	Kr
Rb ●	Sr ●	Y ●	Zr ●	Nb ●	Mo ●	Tc	Ru ●	Rh ●	Pd ●	Ag ●	Cd ●	In ●	Sn ●	Sb ●▲	Te ●▲	I	Xe
Cs ●	Ba ●	*	Hf ■	Ta ●	W ●	Re ●	Os ■	Ir ●	Pt ●	Au ●	Hg ●▲	Tl ●	Pb ●	Bi ●	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Unq	Unp	Unh												
		*	La ■	Ce ■	Pr ■	Nd ■	Pm	Sm ■	Eu ■	Gd ■	Tb ■	Dy ■	Ho ■	Er ■	Tm ■	Yb ■	Lu ■
		**	Ac	Th ■	Pa	U ■	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

**Figura 17.** Elementos convencionalmente cuantificados por AAS (●), OES (■) y AFS (▲). La OES es la técnica que cuantifica el mayor número de elementos (Amador, 2010).

En estas técnicas, los métodos analíticos cuantitativos son relativos. Es decir, resulta necesario establecer una función de calibración que relacione la señal obtenida en el instrumento analítico con la concentración o cantidad de analito presente en cada muestra, a partir de materiales de referencia. Otro aspecto en común es que las muestras analizadas son generalmente líquidas, si bien es posible analizar sólidos o gases. Ello se debe a que con frecuencia se deben preconcentrar los analitos, reducir o suprimir los efectos interferentes de la matriz, o bien transformar la especie química de interés a formas más convenientes para su cuantificación, dando como resultado muestras líquidas en su mayoría.

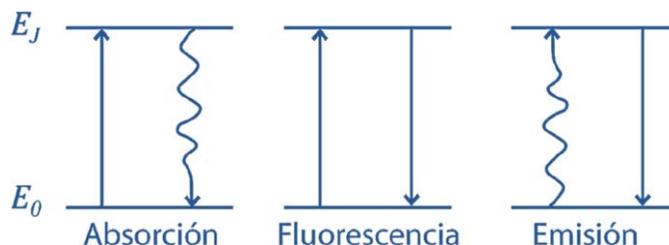
En relación a las técnicas ópticas atómicas, pueden presentarse tres situaciones:

- Si la excitación se da por absorción de radiación electromagnética, los átomos sólo absorberán cantidades definidas de energía (es decir, radiación a determinadas longitudes de onda o frecuencia), dando lugar a espectros atómicos de absorción. Para regresar al estado basal, el exceso de energía será liberado generalmente a

través de procesos no radiantes, como calor o energía cinética perdida por colisiones con otras partículas (AAS).

- b) Si la energía absorbida en el inciso a) es liberada en forma de radiación electromagnética, se tendrá como resultado un espectro de fluorescencia (AFS).
- c) Si la excitación se da por absorción de energía térmica o eléctrica, a través de la colisión con otras partículas, al menos algunos de los átomos liberarán este exceso de energía como radiación electromagnética, observándose un espectro de emisión (OES).

Así, los espectros atómicos integran la radiación electromagnética absorbida o emitida por el elemento, según sea el caso (Figura 18). Su complejidad aumenta conforme exista más de un electrón de valencia, además, los espectros de emisión serán más complejos que los de absorción, porque también emitirán iones. Por otro lado, la intensidad de la radiación absorbida o emitida a cierta longitud de onda será proporcional a la cantidad de elemento presente en muestra.



**Figura 18.** Fenómenos asociados a transiciones electrónicas en los elementos. La flecha recta representa radiación electromagnética, mientras que la curvada corresponde a energía no radiante;  $E_0$  y  $E_J$  simbolizan los estados electrónicos basal y excitado, respectivamente (Amador, 2010).

#### **1.5.4.1. Espectrometría de Absorción Atómica (AAS)**

Sin duda es el grupo de técnicas más utilizado en el análisis elemental, debido fundamentalmente a la simplicidad de su operación y sensibilidad asequible, así como la robustez y costo moderado de la instrumentación.

Los átomos libres en estado basal son capaces de absorber radiación electromagnética de una frecuencia determinada, pasando así al estado excitado. Se suele elegir la línea de

resonancia para cuantificar un elemento (transición del estado basal al primer estado excitado), que da la señal más intensa y permite alcanzar la mayor sensibilidad.

Existen tres estrategias básicas para generar átomos libres en estado basal: a través de una llama, de una descarga eléctrica o de una reacción química. A partir de ellas, se reconocen las diferentes modalidades de AAS: Espectrometría de Absorción Atómica por Llama (FAAS), Espectrometría de Absorción Atómica por Vaporización Electrotérmica u Horno de Grafito (EVAAS o GFAAS), Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros (HGAAS) y Espectrometría de Absorción Atómica por Vapor Frío (CVAAS).

#### ***1.5.4.1.1. Espectrometría de Absorción Atómica por Llama (FAAS)***

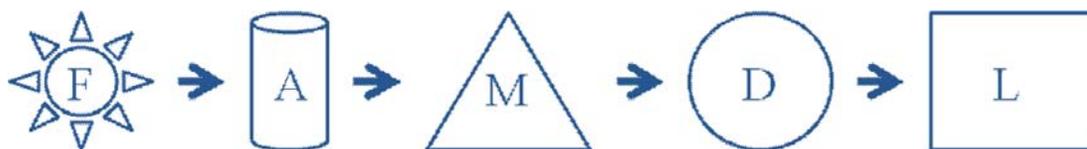
En FAAS, la muestra se convierte en aerosol para que pueda evaporarse fácilmente el disolvente (generalmente agua) dejando partículas de sales, las cuales se convierten en gases debido a las altas temperaturas de la llama y después en átomos neutros, capaces entonces de absorber radiación electromagnética a ciertas frecuencias. Para ello, la muestra se aspira por un nebulizador neumático y se libera como finas gotas en una cámara donde se mezclan con el gas combustible y el oxidante antes de salir por la rendija del quemador, donde está la llama encendida. Para producirla, se utilizan generalmente mezclas de aire-acetileno (temperatura aproximada de 2,200°C) u óxido nitroso-acetileno (temperatura aproximada de 2,700°C), dependiendo del analito y la relación señal/ruido (S/N) permitida.

#### ***1.5.4.1.2. Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros (HGAAS) y Espectrometría de Absorción Atómica por Vapor Frío (CVAAS)***

En HGAAS y CVAAS, la muestra se hace reaccionar en medio ácido con un reductor como  $\text{NaBH}_4$  para formar hidruros (Sb, As, Bi, Ge, Pb, Se, Te Sn ó Hg). Los hidruros metálicos se descomponen a temperaturas arriba de 1,000°K, liberándose los elementos en estado atómico, así, después de formarse el hidruro se atomizará por calentamiento. Sólo para Hg se usa la modalidad CVAAS, ya que la presión de vapor de este elemento permite alcanzar una concentración de  $14 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  de Hg atómico en fase vapor a 20°C, aproximadamente, por lo tanto, sólo se requiere su reducción y transferencia a la celda de detección, generalmente ubicada sobre el quemador apagado del FAAS. Para el resto de elementos, el

atomizador será una celda de cuarzo calentada externamente a través de la llama del FAAS o de una mantilla de calentamiento adecuada, o bien un tubo de grafito de EVAAS dentro del cual se atrapa el hidruro. En cualquier caso, las fase líquida (matriz) y gaseosa (hidruro) de la muestra se separan a través de un gas acarreador ( $N_2$  o Ar comúnmente), que lleva el compuesto de interés al atomizador o la celda de detección.

Cabe destacar que a excepción del atomizador, los demás componentes de estos espectrómetros son los mismos: a) una *fente de radiación* (lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodos), la cual emite radiación a longitudes de onda específicas; b) el *atomizador* (incluida celda), donde los átomos libres en estado basal serán excitados por absorción de la radiación emitida por la lámpara; c) un *monocromador*, para controlar la intensidad que llega al detector y separar radiación de fondo; d) un *tubo fotomultiplicador*, para convertir los fotones que no fueron absorbidos a cierta longitud de onda en señales eléctricas, para ser amplificadas y procesadas; y finalmente e) un *dispositivo de lectura*. En la Figura 19 se representa la configuración general de un espectrómetro para AAS.



**Figura 19.** Configuración de un espectrómetro de absorción atómica: F, fuente de radiación; A, atomizador acoplado a celda (a excepción de FAAS); M, monocromador; D, tubo fotomultiplicador como detector; y L, dispositivo de lectura.

#### 1.5.4.2. Espectrometría de Emisión Atómica (OES)

Existen dos características que hacen a esta serie de técnicas indispensable: la factibilidad de determinar múltiples elementos simultáneamente en un minuto, así como un extenso intervalo de trabajo en la curva de calibración.

Cuando una muestra es sometida a temperaturas superiores a  $4,000^{\circ}C$ , no sólo se observará la formación de átomos neutros y su correspondiente excitación, sino que la energía absorbida por algunos de estos átomos será lo suficientemente grande como para expulsar algunos de sus electrones, dando lugar a iones metálicos (ionización). Al igual que los átomos neutros, los iones tienen niveles energéticos basales y excitados, mediante

los cuales pueden absorber y emitir radiación a través de los mismos fenómenos que los átomos neutros.

Para convertir la muestra en átomos excitados (a partir de especies neutras o iónicas) que después emitirán radiación a longitudes de onda características, se puede recurrir a descargas eléctricas (arcos o chispas), plasmas y láseres, fundamentalmente, dando lugar a diferentes técnicas.

#### ***1.5.4.2.1. Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)***

En ICP-OES, se utilizan plasmas de gases inertes ionizados (Ar normalmente), altamente energéticos, que permiten alcanzar temperaturas de 6,500 a 10,000°C capaces de atomizar, ionizar y excitar a múltiples niveles una gran cantidad de elementos. El Ar fluye a través de una antorcha formada por tres tubos concéntricos generalmente de cuarzo. Un serpentín de Cu rodea la parte superior de la antorcha y está conectado a un generador de radio-frecuencia. Cuando el Ar fluye tangencialmente a través de los tubos, una chispa produce electrones que inician la ionización del gas:  $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e^-$ . Entonces, el generador de radio-frecuencia origina un campo electromagnético que acelera estos electrones, haciéndolos altamente energéticos. Ellos inducirán la ionización del Ar por colisiones con sus átomos, formándose entonces el plasma, donde la resistencia al movimiento de las partículas cargadas dará lugar a las temperaturas características. Es entonces cuando la muestra se introduce en aerosol, donde es desolvatada, vaporizada y atomizada, para después excitarse en átomos neutros e iones, que al regresar a su estado basal emitirán radiación.

Dado que la radiación emitida es policromática, en estas técnicas se requiere un monocromador capaz de separar las múltiples señales de emisión de forma prácticamente instantánea. Igualmente, el tubo fotomultiplicador suele sustituirse por un detector de fotodiodos en línea (PDA), de carga acoplada (CCD) o un dispositivo de inyección de cargas (CID), lo que permite la adquisición simultánea de múltiples líneas de emisión atómica. Su configuración general se presenta en la Figura 20.



**Figura 20.** Esquema general de un espectrómetro de emisión atómica: A, atomizador/ionizador; M, monocromador de gran resolución; D, detector multiseñal; y L, dispositivo de lectura.

### 1.5.5. Espectrometría UV-Visible (UV-Vis)

La espectrometría UV-Visible es una técnica que permite identificar compuestos químicos y determinar su concentración en muestras a través de la absorción y transmisión selectiva de la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético (Atkins y Jones, 2006).

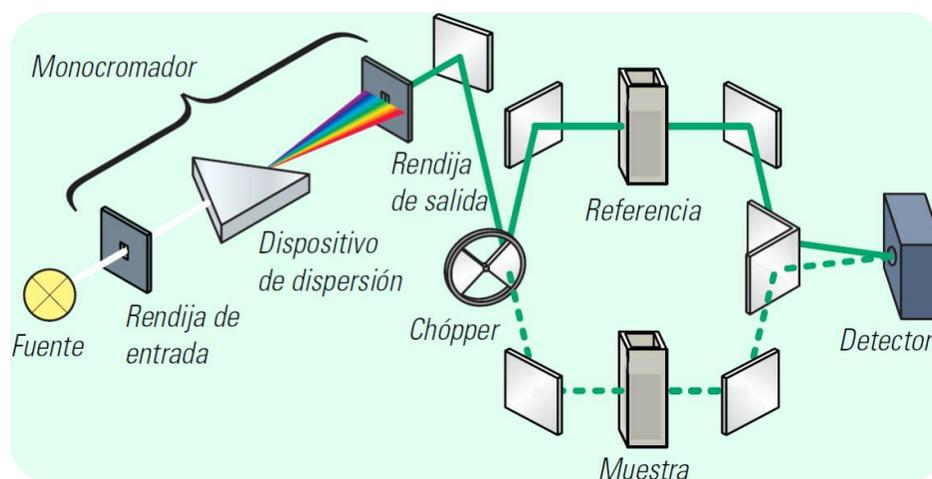
La región visible abarca el intervalo de longitudes de onda que el ojo humano es capaz de percibir como colores. Es la región comprendida entre 350–800 nm. El orden de los colores de mayor a menor longitud es: violeta > azul > verde > amarillo > naranja > rojo. La región ultravioleta abarca el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 100–200 nm y se divide en dos regiones diferentes: la región de ultravioleta lejano que se extiende desde 100 a 200 nm y la región de ultravioleta cercano que va desde 200 a 350 nm. Por lo tanto, la radiación ultravioleta es más energética que la visible (a menor longitud de onda, mayor energía) (Silva y García, 2006; Abburra, 2007).

Cuando la radiación de estas longitudes de onda incide sobre una molécula, ésta porta suficiente energía para excitar a los electrones de la molécula llevándolos a una distribución diferente. Por lo tanto, el estudio de los espectros de absorción obtenidos nos da información acerca del tipo de conjugación que existe en la molécula (Atkins y Jones, 2006).

Para que una molécula sea capaz de absorber en la región visible y ultravioleta ha de tener grupos cromóforos. Los cromóforos son grupos funcionales que contienen dobles o triples enlaces, dobles enlaces conjugados, entre otros. Otros grupos que contribuyen a las características de absorción de una molécula son los auxocromos. Un auxocromo es un grupo funcional que por sí no absorbe pero que presenta la capacidad de modificar la absorción del cromóforo al que esté unido (Silva y García, 2006).

Si representamos la absorbancia a varias longitudes de onda obtendremos una curva característica de cada compuesto químico que se denomina espectro de absorción. Este espectro se puede ver modificado por los auxocromos, el pH, la concentración, entre otros (Silva y García, 2006). El espectro puede ayudarnos a evaluar cuantitativamente la absorción y a efectuar un análisis preciso del poder de captación de energía de la molécula. El espectro de absorción visible y ultravioleta se mide en un espectrómetro de absorción (Atkins y Jones, 2006). Existen varias configuraciones de espectrómetros: de haz simple (con una sola celdilla para alojar la cubeta con la muestra) y de doble haz (con dos celdillas para dos cubetas) (Owen, 2000).

El espectrómetro de doble haz fue desarrollado para compensar los cambios de intensidad de la lámpara entre las medidas de blanco y muestra. En esta configuración, se coloca un chopper en el paso óptico, cercano a la fuente. El chopper hace que el detector llegue intermitentemente la luz de referencia y la luz que atraviesa la muestra. Gira a una velocidad tal que las medidas alternas de blanco y muestra ocurren varias veces por segundo, corrigiendo, por lo tanto, los cambios a medio y largo plazo de la intensidad de la lámpara (Figura 21) (Owen, 2000).



**Figura 21.** Sistema óptico de un espectrómetro UV-Visible de doble haz. Este tipo de espectrómetro fue desarrollado para compensar los cambios de intensidad de la lámpara entre las medidas de blanco y muestra (Owen, 2000).

# *Capítulo 2 Objetivos*

## *2.1. Objetivo General*

Sintetizar esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> impresas molecularmente con el fin de conocer su capacidad para la adsorción de Hg(II) y la degradación del rojo de metilo por diversas técnicas físicas y químicas, como una alternativa en el tratamiento de aguas residuales con metales pesados y colorantes azo.

## *2.2. Objetivos Específicos*

Actividad preliminar: Extraer el quitosán a partir de exoesqueletos de camarón por vía química.

1. Conocer la calidad del quitosán por diversas técnicas físicas: peso molecular promedio viscosimétrico ( $M_w$ ), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X de Polvo (XRD-P); y químicas: grado de desacetilación (GD), Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES).
2. Sintetizar esferas a diferentes concentraciones de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> por la técnica de impresión molecular de polímeros.
3. Conocer el porcentaje de adsorción de Hg(II) por las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> mediante Espectrometría de Absorción Atómica por Vapor Frío (CVAAS).
4. Conocer el porcentaje de degradación del rojo de metilo utilizando las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> mediante Espectrometría UV-Visible (UV-Vis).
5. Conocer la morfología y composición química de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) y Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (XEDS).

# Capítulo 3 Metodología Experimental

## 3.1. Cuadro Metodológico

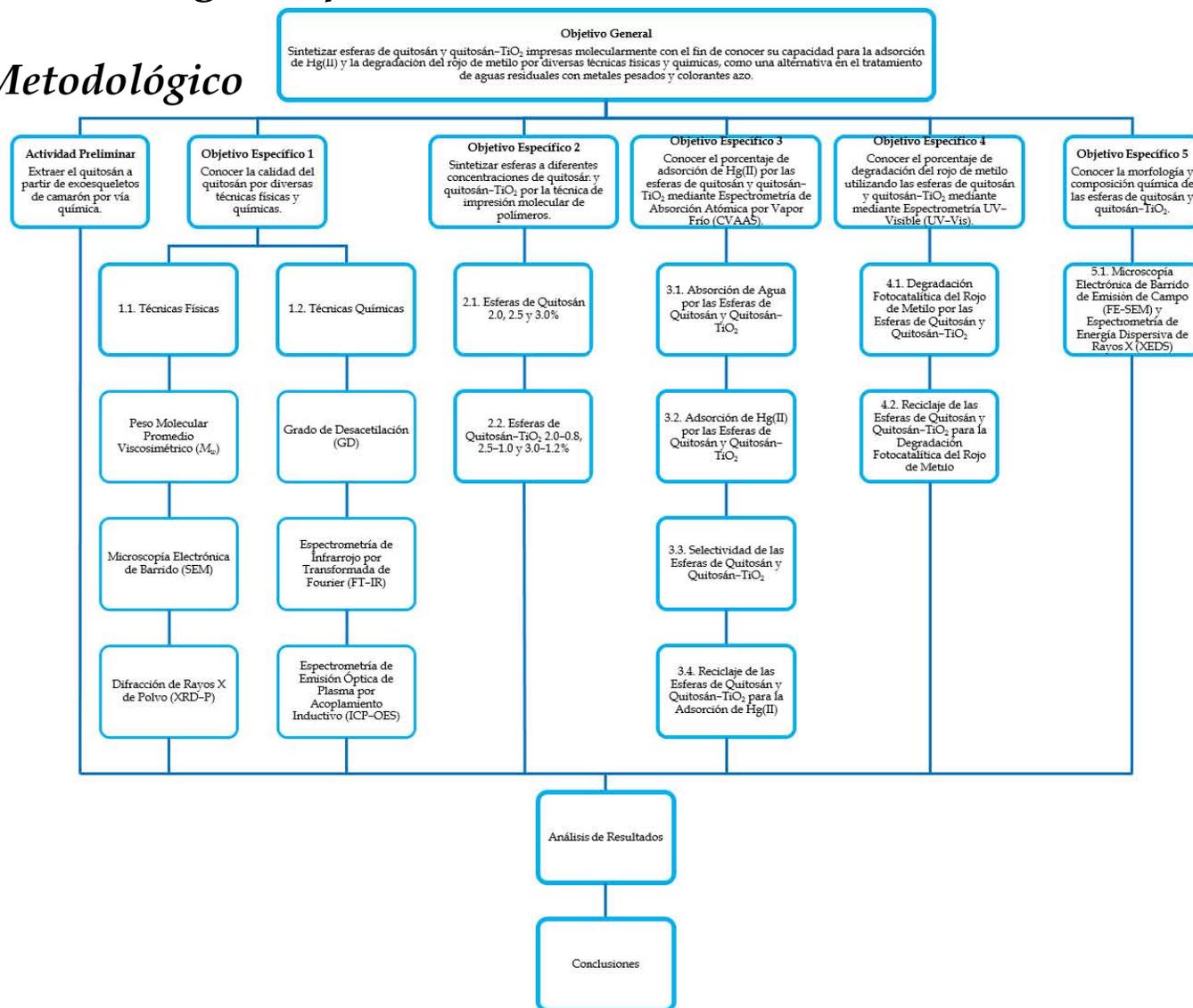


Figura 22. Cuadro metodológico.

## 3.2. *Materiales*

### 3.2.1. *Reactivos*

- Ácido clorhídrico (HCl) (Alyt Reactivos Analíticos)
- Agua destilada
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Ácido acético glacial (HAc, HCH<sub>2</sub>COOH) (Reactivo ACS, ≥99.7%, Reactivos Química Meyer)
- Acetato de sodio trihidratado (NaAc, NaCH<sub>3</sub>COO·3H<sub>2</sub>O) (Reactivo ACS, Sigma)
- Bromuro de potasio (KBr) (grado FT-IR, ≥99%, Sigma-Aldrich)
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) (69.0-70.0%, J.T. Baker)
- Ácido clorhídrico (HCl) (Reactivo ACS, 36.5-38.0%, J.T. Baker)
- Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Reactivo ACS, 30.0%, J.T. Baker)
- Nitrato mercúrico monohidratado (Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) (Reactivo ACS, ≥98.0%, Sigma-Aldrich)
- Agua desionizada (18.2 MΩ·cm a 25°C, <1 µg/L, Simplicity)
- Epiclorhidrina (Purum, ≥99% (GC), Fluka)
- Sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (Sigma)
- Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) (Anatasa 99.999%, malla 320, tamaño de partícula 285±15 nm, Sigma-Aldrich)
- Acetato de sodio anhidro (NaAc, NaCH<sub>3</sub>COO) (Merck)
- Rojo de metilo (Hycel Reactivos Químicos)
- Sulfato cúprico pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) (Reactivo ACS, ≥98.0%, Sigma-Aldrich)

### 3.2.2. *Material*

- Viscosímetro capilar tipo Ostwald
- Aguja hipodérmica desechable, 20 Gx1 1/2" (0.90x38 mm), Marca *BD*
- Lámpara UV, 20 W, emisión entre 365 y 465 nm, ultravioleta banda A, 137 mm de largo y 61 mm de ancho, Marca *Tecno Lite*<sup>®</sup>

### 3.2.3. Equipos

- pHmetro Marca *Horizon Ecology Co.*, Modelo 5997-20, equipado con un electrodo Marca *Hanna Instruments*, Modelo HI 1131B
- Evaporadora de oro-plasma Marca *Electron Microscopy Sciences*, Modelo 550
- Microscopio Electrónico de Barrido Marca *JEOL*, Modelo JSM-6060LV
- Difractómetro de Rayos X Marca *Rigaku*, Modelo *MiniFlex*
- Espectrómetro de Infrarrojo Marca *Bruker*, Modelo *Tensor 27*
- Microondas Marca *CEM*, Modelo *MARSXpress*
- ICP-OES Marca *Thermo Scientific*, Modelo *iCAP 6500*
- Termobalanza Marca *Precisa*, Modelo *XM 50*
- Espectrómetro de Absorción Atómica Marca *Varian*, Modelo *AA240FS*
- Espectrómetro UV-Visible de doble haz Marca *PerkinElmer precisely*, Modelo *Lambda 18*
- Liofilizadora Marca *LABCONCO*
- Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Marca *JEOL*, Modelo *JSM-7600F*

### 3.3. Extracción del Quitosán

El quitosán fue obtenido a partir de la extracción de quitina de exoesqueletos de camarón, en donde las condiciones de extracción, así como la forma de desacetilación del biopolímero fueron estudiadas previamente por la Dra. Miranda (Miranda, 2000) (Figura 23).



**Figura 23.** Desacetilación de la quitina de exoesqueletos de camarón para su conversión a quitosán.

### **3.4. Caracterización del Quitosán**

Debido a las diferencias propias de la especie de donde proviene el material quitinoso, así como a las diferencias en los procesos de extracción y desacetilación, se obtuvo como resultado un producto con diferentes cualidades físicas, químicas y biológicas. Por esta razón, el quitosán se caracterizó física y químicamente antes de evaluar su capacidad como bioadsorbente en el tratamiento de aguas residuales. La caracterización del quitosán se centró fundamentalmente en la determinación del grado de desacetilación (GD) y peso molecular promedio viscosimétrico ( $M_w$ ) (Hidalgo y Miranda, 2012).

#### **3.4.1. Grado de Desacetilación (GD)**

El grado de desacetilación (GD) del quitosán se determinó por el método de titulación potenciométrica realizando tres réplicas del experimento (De Alvarenga, 2011; Hidalgo y Miranda, 2013). El biopolímero se secó a 105°C en una estufa hasta peso constante. Una vez libre de humedad, se pesaron 0.3 g de éste, se disolvieron en 45 mL de HCl 0.2M bajo agitación constante por 24 h y se filtró la solución. La solución de quitosán se valoró con NaOH 0.1M empleando un pHmetro. El pHmetro se calibró con soluciones buffer estandarizadas de pH=4, 7 y 10; para lograr mediciones precisas. El agua utilizada en la preparación de las soluciones fue destilada. La titulación se llevó a cabo midiendo el cambio de pH por cada mililitro de base añadido hasta llegar a pH~12, la adición se realizó de forma lenta bajo agitación constante para homogenizar la solución y evitar errores debido a la posible precipitación del biopolímero (Figura 24) (Hidalgo *et al.*, 2008). De esta manera, se obtiene una curva de la variación del pH frente al volumen de la base añadido, la cual, presenta dos puntos de inflexión: el primero corresponde a la neutralización del HCl y el segundo a la neutralización de los iones amonio del quitosán (De Alvarenga, 2011). Por lo tanto, la cantidad de ácido requerido para protonar los grupos amino del biopolímero corresponde a la diferencia entre estos puntos y dicho valor es de gran utilidad para conocer el GD del quitosán, el cual se determinó empleando la Ecuación 8 (Hernández *et al.*, 2009). Los puntos de inflexión de las curvas potenciométricas de las soluciones biopoliméricas se determinaron de acuerdo con el criterio de la primera

derivada con el fin de encontrar los máximos en la gráfica utilizando el programa computacional *OriginPro 8*.



**Figura 24.** Determinación del grado de desacetilación del quitosán por titulación potenciométrica.

$$GD = \frac{16.1 (y - x)}{w} \cdot z \quad (8)$$

donde, **GD** es el grado de desacetilación del quitosán (%), **16.1** es una constante asociada al tipo de proteína que se utilice (cereal en este caso), “**y**” es el punto de inflexión mayor (mL), “**x**” es el punto de inflexión menor (mL), “**w**” es el peso del biopolímero (g) y “**z**” es la concentración de NaOH (M).

### **3.4.2. Peso Molecular Promedio Viscosimétrico ( $M_w$ )**

El peso molecular promedio ( $M_w$ ) del quitosán se determinó por el método de viscosimetría capilar (Kasaai, 2007; Hidalgo y Miranda, 2009; Hidalgo y Miranda, 2013). El biopolímero se secó a 105°C en una estufa hasta peso constante. Una vez libre de humedad, se pesaron 0.2002 g de éste, se disolvieron en 100 mL de una solución buffer compuesta de HAc 0.3M y NaAc 0.2M con pH~4.6 bajo agitación constante por 24 h y se filtró la solución. A partir de esta solución de quitosán (0.2 g·dL<sup>-1</sup>), se prepararon diluciones de 0.18, 0.16, 0.14, 0.12, 0.10, 0.08, 0.06, 0.04 y 0.02 g·dL<sup>-1</sup>. El agua utilizada en la preparación de la solución buffer fue destilada. Las viscosidades de las soluciones se midieron empleando un viscosímetro capilar sumergido en un baño de 25±1°C bajo agitación constante. Una vez establecidas las condiciones de trabajo, se midió el tiempo de caída entre las dos marcas del viscosímetro de la solución buffer y de las soluciones

biopoliméricas, efectuándose cinco mediciones del tiempo para cada solución (Figura 25). Con los valores obtenidos, se calculó la viscosidad relativa, específica y reducida de las soluciones de quitosán (Ecuaciones 9, 10 y 11). La viscosidad reducida y la concentración de las soluciones biopoliméricas se graficaron para determinar la ecuación de la recta y así obtener la viscosidad intrínseca, siendo ésta, la ordenada al origen. El  $M_w$  del quitosán se determinó de acuerdo con la ecuación Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (Ecuación 12), la cual, relaciona la viscosidad intrínseca de una solución polimérica con el peso molecular del polímero.



**Figura 25.** Determinación del peso molecular promedio del quitosán por viscosimetría capilar.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (9)$$

donde,  $\eta_{rel}$  es la viscosidad relativa,  $t$  es el tiempo de caída de la solución de quitosán (s) y  $t_0$  es el tiempo de caída del buffer (s).

$$\eta_{esp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{ó} \quad \eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (10)$$

donde,  $\eta_{esp}$  es la viscosidad específica,  $t$  es el tiempo de caída de la solución de quitosán (s),  $t_0$  es el tiempo de caída del buffer (s) y  $\eta_{rel}$  es la viscosidad relativa.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (11)$$

donde,  $\eta_{red}$  es la viscosidad reducida ( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $\eta_{esp}$  es la viscosidad específica y  $C$  es la concentración de la solución de quitosán ( $\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$ ).

$$[\eta] = KM_w^a, \quad M_w = 10^{\left(\frac{\log [\eta] - \log K}{a}\right)} \quad (12)$$

donde;  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca;  $M_w$  es el peso molecular promedio viscosimétrico (Da); y  $K$  y  $a$  son constantes que dependen para un sistema soluto-solvente dado, a una temperatura determinada.

Los valores reportados de las constantes  $K$  y  $a$  para el quitosán en el buffer utilizado (HAc 0.3M/NaAc 0.2M, pH~4.6) a 25°C son  $76.0 \times 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$  y 0.76 respectivamente (Kasaai, 2007).

### 3.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Una hojuela del quitosán obtenido se fijó en un portamuestra con cinta de grafito, se recubrió con oro empleando una evaporadora de oro-plasma y se observó su superficie empleando un Microscopio Electrónico de Barrido en modo de electrones secundarios a un voltaje de aceleración de 15 kV, para conocer su morfología (Figura 26).



**Figura 26.** Evaporadora de oro-plasma (izquierda) y Microscopio Electrónico de Barrido (derecha).

### 3.4.4. Difracción de Rayos X de Polvo (XRD-P)

El quitosán obtenido se molió en un mortero de cuarzo, se colocó en un portamuestra y se analizó empleando un Difractómetro de Rayos X (Figura 27) por el método de polvo, con radiación  $\text{Cu-K}_\alpha$  cuya longitud de onda es de  $1.5406 \text{ \AA}$ . La intensidad se registró en un rango de dispersión  $2\theta$  de  $5\text{-}80^\circ$  a una velocidad de escaneo de  $2^\circ/\text{min}$ , esto con el fin de conocer su estructura cristalina.



Figura 27. Difractómetro de Rayos X.

### ***3.4.5. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)***

El quitosán obtenido se preparó en pastilla de KBr, se colocó en un portamuestra y se analizó empleando un Espectrómetro de Infrarrojo (Figura 28). La absorbancia se registró en un rango de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  con 32 barridos, para conocer su composición química.



Figura 28. Espectrómetro de Infrarrojo.

### ***3.4.6. Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)***

La materia orgánica del quitosán obtenido se destruyó mediante una digestión ácida en vasos cerrados realizando dos réplicas del experimento. El biopolímero se secó a 105°C en una estufa hasta peso constante. Una vez libre de humedad, se pesaron 0.25 g de éste y se mezclaron con 25 mL de HNO<sub>3</sub> 69-70%, 2 mL de HCl 36.5-38% y 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. La solución se calentó a 150°C a 400 W empleando un microondas. Por último, la concentración de diferentes elementos en el quitosán obtenido se determinó de manera simultánea empleando un ICP-OES (Figura 29).



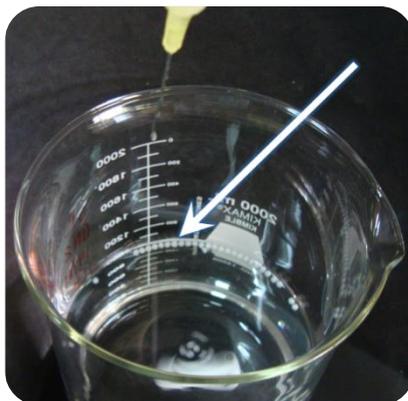
**Figura 29.** Microondas (izquierda) e ICP-OES (derecha).

## ***3.5. Síntesis de las Esferas Impresas Molecularmente***

### ***3.5.1. Esferas de Quitosán 2.0, 2.5 y 3.0%***

La síntesis de las esferas de quitosán se llevó a cabo por la técnica de impresión molecular de polímeros, en este caso se utilizó el Hg(II) como ion a imprimir en las esferas debido a que este es el metal pesado que se busca remover del agua. Para tal fin, se prepararon diferentes concentraciones de la solución biopolimérica al 2.0, 2.5 y 3.0% de la siguiente manera: tres partes de quitosán (10.5 g/parte) se disolvieron en 525, 420 y 350 mL de HAc 1% bajo agitación constante por 24 h y se filtraron las soluciones. Posteriormente, tres partes de una solución de Hg(II) 5000 mg/L (16.8 mL/parte) se añadieron en las

soluciones biopoliméricas y se agitaron por 45 min. Por último, tres partes de epíclorhidrina (21 mL/parte) se añadieron en las soluciones anteriores y se agitaron por 5 h. Las soluciones se gotearon en 1 L de NaOH 0.25M bajo agitación lenta y constante empleando una aguja hipodérmica desechable, y las esferas se formaron instantáneamente. Las esferas formadas se mantuvieron en las soluciones alcalinas bajo agitación por 12 h y se lavaron con agua desionizada. Posteriormente, las esferas húmedas se colocaron en 2 L de EDTA 0.1%, se agitaron por 4 h y se lavaron con agua desionizada. Por último, las esferas húmedas se colocaron en 1 L de NaOH 0.05M, se agitaron por 2 h, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 60°C en una estufa hasta peso constante para su uso (Figura 30). El agua utilizada en la preparación de las diferentes soluciones fue desionizada.



**Figura 30.** Síntesis de las esferas de quitosán impresas molecularmente.

### ***3.5.2. Esferas de Quitosán-TiO<sub>2</sub> 2.0-0.8, 2.5-1.0 y 3.0-1.2%***

Al igual que las esferas de quitosán (Sección 3.5.1.), las síntesis de las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo por la técnica de impresión molecular de polímeros, utilizando el Hg(II) como ion a imprimir en las esferas. Para tal fin, se prepararon diferentes concentraciones de la solución biopolimérica al 2.0, 2.5 y 3.0% de la siguiente manera: tres partes de quitosán (10.5 g/parte) se disolvieron en 525, 420 y 350 mL de HAc 1% bajo agitación constante por 24 h y se filtraron las soluciones. Posteriormente, tres partes de una solución de Hg(II) 5000 mg/L (16.8 mL/parte) se añadieron en las soluciones biopoliméricas y se agitaron por 45 min. Después, tres partes de TiO<sub>2</sub> (4.2 g/parte) se añadieron en las soluciones anteriores y se agitaron por 45 min. Por último, tres partes de

epiclorhidrina (21 mL/parte) se añadieron en las soluciones y se agitaron por 5 h. Las soluciones se gotearon en 1 L de NaOH 0.25M bajo agitación lenta y constante empleando una aguja hipodérmica desechable, y las esferas se formaron instantáneamente. Las esferas formadas se mantuvieron en las soluciones alcalinas bajo agitación por 12 h y se lavaron con agua desionizada. Posteriormente, las esferas húmedas se colocaron en 2 L de EDTA 0.1%, se agitaron por 4 h y se lavaron con agua desionizada. Por último, las esferas húmedas se colocaron en 1 L de NaOH 0.05M, se agitaron por 2 h, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 60°C en una estufa hasta peso constante para su uso (Figura 31). El agua utilizada en la preparación de las diferentes soluciones fue desionizada.



**Figura 31.** Síntesis de las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> impresas molecularmente.

### ***3.6. Absorción de Agua por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>***

De acuerdo con la síntesis de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> (Sección 3.5.1. y 3.5.2.), después de haber secado las diferentes esferas a 60°C en una estufa hasta peso constante, se tomaron 100 esferas de cada tipo y concentración, y se hidrataron con agua desionizada bajo agitación. Por último, las esferas húmedas se pesaron hasta peso constante empleando una termobalanza, con una resolución de 10<sup>-4</sup> g, esto con el fin de conocer su porcentaje de absorción de agua (Figura 32). El porcentaje de absorción de agua se determinó de acuerdo a la Ecuación 13. El experimento se realizó por triplicado. Cabe mencionar, que las esferas de quitosán 3.0%-TiO<sub>2</sub> 1.2% se excluyeron de los siguientes

experimentos debido a que se deshacían al estar en contacto con el agua desionizada durante la hidratación.



**Figura 32.** Medición de la masa de las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> húmedas después de haber sido hidratadas empleando una termobalanza.

$$\% \text{ Absorción} = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100 \quad (13)$$

donde,  $m_s$  y  $m_h$  es la masa de las esferas secas e hidratadas (g), respectivamente.

Las diferencias entre los porcentajes de absorción de agua por las diferentes esferas, fueron estudiadas mediante un análisis de varianzas (ANOVA) para experimentos de un solo factor, con un análisis *post hoc* mediante la prueba de Tukey, utilizando el programa computacional Minitab® 16.1.0.0. Los valores de las medias con diferencia estadística significativa de  $p < 0.05$  fueron considerados como significativos.

### ***3.7. Adsorción de Hg(II) por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>***

Se pesaron 0.4 g de las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub>, se añadieron en 100 mL de las soluciones estándares del ion de Hg(II) 5 mg/L y se agitaron (Figura 33). La solución del metal pesado se preparó con una solución buffer compuesta de HAc 0.2M y NaAc 0.2M con pH~4 (Deutscher, 1990). El agua utilizada en la preparación de la solución buffer fue desionizada. Las diferentes esferas se expusieron con las soluciones de Hg(II) a distintos tiempos de contacto realizando tres réplicas del experimento (de 1 a 6 h con

diferencia de 1 h entre cada tiempo, por lo tanto, 6 soluciones del metal pesado para cada tipo y concentración de esferas) (Tabla 9). Las soluciones de Hg(II) se cuantificaron empleando un Espectrómetro de Absorción Atómica, por la técnica de Vapor Frío (Figura 34). El porcentaje de adsorción del metal pesado se determinó de acuerdo con la Ecuación 14.



**Figura 33.** Esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Hg(II) 5 mg/L.

**Tabla 9.** Diseño experimental de las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Hg(II) 5 mg/L.

Solución	No. de Soluciones					
	Esferas Quitosán (%)			Esferas Quitosán-TiO <sub>2</sub> (%)		
	2.0	2.5	3.0	2.0-0.8	2.5-1.0	3.0-1.2
Hg(II) 5 mg/L	6	6	6	6	6	-



Figura 34. Espectrómetro de Absorción Atómica.

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_m - C_p)}{C_m} \times 100 \quad (14)$$

donde,  $C_m$  es la concentración inicial del ion metálico (mg/L) y  $C_p$  es la concentración equilibrada de este ion (mg/L).

Las diferencias entre los porcentajes de adsorción de Hg(II) por las diferentes esferas a los distintos tiempos de contacto, fueron estudiadas mediante un análisis de varianzas (ANOVA) para experimentos de dos factores, con un análisis *post hoc* mediante la prueba de Tukey, utilizando el programa computacional Minitab® 16.1.0.0. Los valores de las medias con diferencia estadística significativa de  $p < 0.05$  fueron considerados como significativos.

### 3.8. *Selectividad de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>*

Del experimento de adsorción (Sección 3.7.), se seleccionó la concentración de esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> que logró el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II), con el fin de evaluar estas esferas con el Cu(II) y, de esta manera, conocer su selectividad. Para tal fin, se pesaron 0.4 g de los diferentes tipos de esferas, se añadieron en 100 mL de las soluciones estándares del ion de Cu(II) 5 mg/L y se agitaron (Figura 35). La solución del metal pesado se preparó con una solución buffer compuesta de HAc 0.2M y NaAc 0.2M con pH~4 (Deutscher, 1990). El agua en la preparación de la solución buffer fue

desionizada. Los diferentes tipos de esferas se expusieron con la solución de Cu(II) a distintos tiempos de contacto (de 1 a 6 h con diferencia de 1 h entre cada tiempo, por lo tanto, 6 soluciones del metal pesado para cada tipo de esferas) (Tabla 10). Las soluciones de Cu(II) se cuantificaron empleando un Espectrómetro de Absorción Atómica, por la técnica de Flama (Figura 34). El porcentaje de adsorción del metal pesado se determinó de acuerdo a la Ecuación 14.



**Figura 35.** Esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Cu(II) 5 mg/L.

**Tabla 10.** Diseño experimental de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Cu(II) 5 mg/L.

Solución	No. de Soluciones	
	Esferas Quitosán	Esferas Quitosán-TiO <sub>2</sub>
Cu(II) 5 mg/L	6	6

### ***3.9. Reciclaje de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub> para la Adsorción de Hg(II)***

Al igual que el experimento de selectividad (Sección 3.8.), se seleccionó la concentración de esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> que logró el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II) de acuerdo con el experimento de adsorción (Sección 3.7.), con el fin de evaluar

estas esferas con el metal pesado en varios ciclos de adsorción-regeneración y, de esta manera, conocer su capacidad de reciclaje. Para tal fin, se pesaron 0.4 g de los diferentes tipos esferas, se añadieron en 100 mL de las soluciones estándares del ion de Hg(II) a una concentración 5 mg/L y se agitaron. La solución del metal pesado se preparó con una solución buffer compuesta de HAc 0.2M y NaAc 0.2M con pH~4 (Deutscher, 1990). Los diferentes tipos de esferas se expusieron con las soluciones de Hg(II) al tiempo de contacto en el que se alcanzó el máximo porcentaje de adsorción del metal pesado según el experimento de adsorción (Sección 3.7.). Posteriormente, las esferas húmedas se añadieron en 50 mL de EDTA 0.05M, se agitaron por 2 h, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 60°C en una estufa hasta peso constante para su uso. Este proceso de adsorción-regeneración se repitió 5 veces con las mismas esferas, por lo tanto, fueron 5 soluciones de Hg(II) para cada tipo de esferas (Tabla 11). El agua utilizada en la preparación de la solución buffer y de EDTA fue desionizada. Las soluciones del metal pesado se cuantificaron empleando un Espectrómetro de Absorción Atómica, por la técnica de Vapor Frío (Figura 34). El porcentaje de adsorción de Hg(II) se determinó de acuerdo a la Ecuación 14.

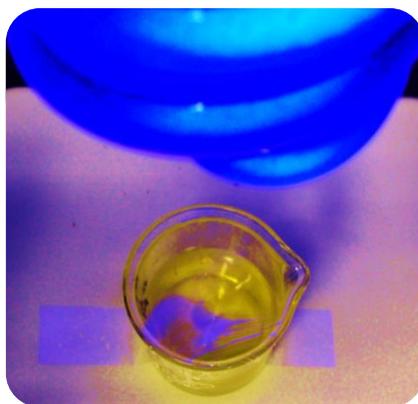
**Tabla 11.** Diseño experimental de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> en contacto con la solución del ion de Hg(II) 5 mg/L.

Solución	No. de Soluciones	
	Esferas Quitosán	Esferas Quitosán-TiO <sub>2</sub>
Hg(II) 5 mg/L	5	5

### ***3.10. Degradación Fotocatalítica del Rojo de Metilo por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>***

Se pesaron 0.4 g de las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub>, se añadieron en 100 mL de las soluciones de rojo de metilo 10 mg/L, se colocó una lámpara UV a 10 cm por encima de las soluciones del colorante azo y se agitaron (Figura 36). El agua utilizada en la preparación de la solución de rojo de metilo fue destilada. Las diferentes esferas se expusieron con las soluciones del colorante azo a distintos tiempos de contacto realizando

tres réplicas del experimento (de 1 a 6 h con diferencia de 1 h entre cada tiempo, por lo tanto, 6 soluciones de rojo de metilo para cada tipo y concentración de esferas) (Tabla 12). Las soluciones del colorante azo se analizaron empleando un Espectrómetro UV-Visible de doble haz, a una longitud de onda de 432 nm (Figura 37). El porcentaje de decoloración del rojo de metilo se determinó de acuerdo con la Ecuación 15.



**Figura 36.** Esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> en contacto con la solución de rojo de metilo 10 mg/L bajo luz UV.

**Tabla 12.** Diseño experimental de las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> en contacto con la solución de rojo de metilo 10 mg/L bajo luz UV.

Solución	No. de Soluciones					
	Esferas Quitosán (%)			Esferas Quitosán-TiO <sub>2</sub> (%)		
	2.0	2.5	3.0	2.0-0.8	2.5-1.0	3.0-1.2
Rojo de metilo 10 mg/L	6	6	6	6	6	-



Figura 37. Espectrómetro UV-Visible de doble haz.

$$\% \text{ Decoloración} = \frac{(C_c - C_a)}{C_c} \times 100 \quad (15)$$

donde,  $C_c$  es la concentración inicial del colorante (mg/L) y  $C_a$  es la concentración equilibrada de este colorante (mg/L).

Las diferencias entre los porcentajes de decoloración del rojo de metilo por las diferentes esferas a los distintos tiempos de contacto, fueron estudiadas mediante un análisis de varianzas (ANOVA) para experimentos de dos factores, con un análisis *post hoc* mediante la prueba de Tukey, utilizando el programa computacional Minitab® 16.1.0.0. Los valores de las medias con diferencia estadística significativa de  $p < 0.05$  fueron considerados como significativos.

### ***3.11. Reciclaje de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub> para la Degradación Fotocatalítica del Rojo de Metilo***

Del experimento de degradación fotocatalítica (Sección 3.10.), se seleccionó la concentración de esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> que logró el máximo porcentaje de decoloración del rojo de metilo, con el fin de evaluar estas esferas con el colorante azo en varios ciclos de adsorción-regeneración y, de esta manera, conocer su capacidad de reciclaje. Para tal fin, se pesaron 0.4 g de los diferentes tipos de esferas, se añadieron en 100 mL de las soluciones de rojo de metilo 10 mg/L, se colocó una lámpara UV a 10 cm por

encima de las soluciones del colorante azo y se agitaron. Los diferentes tipos de esferas se expusieron con la soluciones de rojo de metilo al tiempo de contacto en el que se alcanzó el máximo porcentaje de decoloración de acuerdo con el experimento de degradación fotocatalítica (Sección 3.10.). Posteriormente, las esferas húmedas se añadieron en 50 mL de EDTA 0.05M, se agitaron por 2 h, se lavaron con agua destilada y se secaron a 60°C en una estufa hasta peso constante para su uso. Este proceso de adsorción-regeneración se repitió 5 veces con las mismas esferas, por lo tanto, fueron 5 soluciones del colorante azo para cada tipo de esferas (Tabla 13). El agua utilizada en la preparación de la solución de rojo de metilo fue destilada, mientras que la de EDTA fue desionizada. Las soluciones del colorante azo se analizaron empleando un Espectrómetro UV-Visible de doble haz, a una longitud de onda de 432 y 532 nm (Figura 37). El porcentaje de decoloración del rojo de metilo se determinó de acuerdo con la Ecuación 15.

**Tabla 13.** Diseño experimental de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> en contacto con la solución de rojo de metilo 10 mg/L.

Solución	No. de Soluciones	
	Esferas Quitosán	Esferas Quitosán-TiO <sub>2</sub>
Rojo de metilo 10 mg/L	5	5

### ***3.12. Morfología y Composición Química de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>***

Del experimento de adsorción y de degradación fotocatalítica (Sección 3.7. y 3.10.), se seleccionó la concentración de esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> que logró el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II) y de degradación del rojo de metilo, con el fin de conocer su morfología y composición química antes y después de exponerlas en la solución del metal pesado y del colorante azo. Las esferas que no se expusieron en la solución de Hg(II) y de rojo de metilo se hidrataron con agua desionizada, mientras que las esferas después de exponerlas en las soluciones anteriores, no fue necesario que se hidrataran ya que luego de que se filtraran se continuó con el pre-tratamiento de las muestras para su observación y análisis. Cabe mencionar, que las esferas se expusieron en

las diferentes soluciones al tiempo de contacto en el que alcanzó el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II) y de degradación del rojo de metilo de acuerdo con el experimento de la Sección 3.7. y 3.10. Posteriormente, las esferas se congelaron para inmobilizar los elementos químicos presentes en las mismas y se liofilizaron a una presión de vacío de  $98 \times 10^{-3}$  mbar y a una temperatura de  $-51^{\circ}\text{C}$  por 24 h empleando una liofilizadora para extraer el agua y conservar su estructura molecular (Figura 38). Por último, las esferas se fijaron en portamuestras con cinta de grafito y se observaron empleando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo, en modo de electrones secundarios a un voltaje de aceleración de 0.5 kV, así como, se analizaron empleando un Espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X acoplado al microscopio (Figura 39). Cabe mencionar, que se observó y analizó la superficie de las esferas a diferentes ampliificaciones.



**Figura 38.** Liofilizadora.



**Figura 39.** Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo.

## Capítulo 4 Resultados y Discusión

### 4.1. Extracción del Quitosán

Los productos finales del proceso de extracción (quitina) y desacetilación (quitosán) se muestran en la Figura 40. Cabe mencionar, que los productos finales perdieron peso debido a que durante los procesos: los carbonatos se convierten en cloruros solubilizando a los minerales, básicamente el calcio; la estructura de la matriz se rompe haciendo solubles las proteínas, las cuales, arrastran consigo pigmentos y grasas; y además, el grupo aceto se remueve de la estructura de la quitina (Mármol *et al.*, 2011). Por esta razón, el rendimiento que se obtuvo fue del 24.8%, el cual representa la cantidad del biopolímero obtenida de los exoesqueletos de camarón.

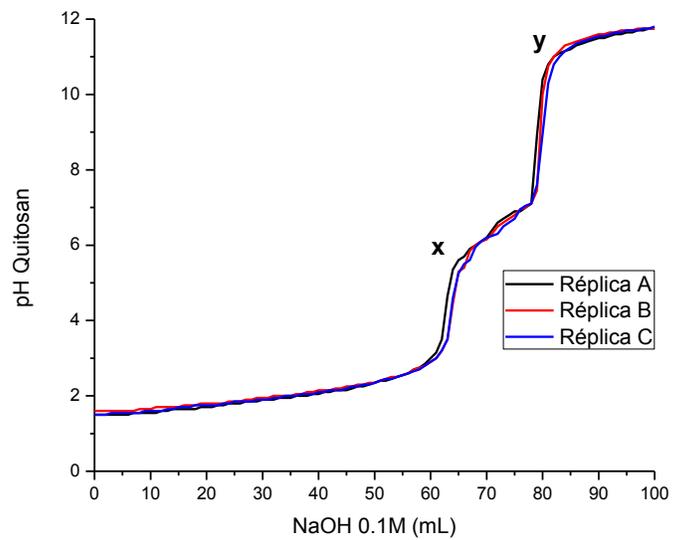


Figura 40. A) Exoesqueletos de camarón, B) exoesqueletos de camarón molidos, C) quitina y D) quitosán.

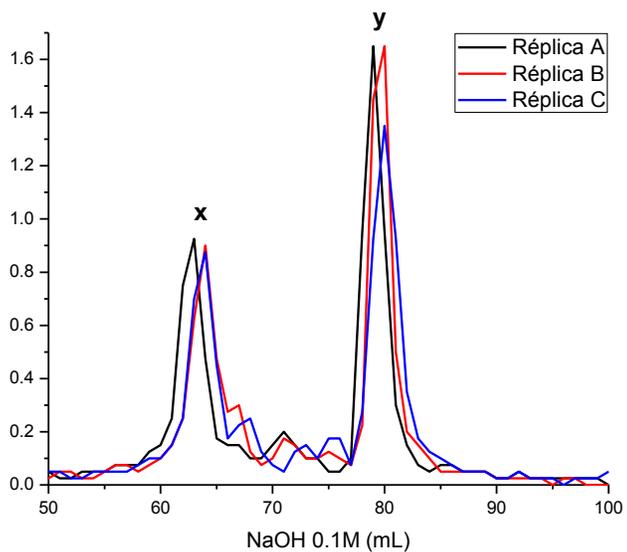
### 4.2. Caracterización del Quitosán

#### 4.2.1. Grado de Desacetilación (GD)

En la Figura 41 se muestra la variación del pH de la solución de quitosán (eje de las ordenadas) frente al volumen de la base añadido (eje de las abscisas), en la que se observan los dos puntos de inflexión,  $x$  y  $y$ . Los valores de estos puntos se determinaron de acuerdo con el criterio de la primera derivada y se muestran en la Figura 42. De esta Figura, los puntos de inflexión menores ( $x$ ) y mayores ( $y$ ); así como los pesos del biopolímero ( $w$ ) se muestran en la Tabla 14.



**Figura 41.** Curvas potenciométricas de las soluciones de quitosán.



**Figura 42.** Primera derivada de las curvas potenciométricas de las soluciones de quitosán.

**Tabla 14.** Puntos de inflexión menores ( $x$ ) y mayores ( $y$ ) de acuerdo al criterio de la primera derivada; y pesos del quitosán ( $w$ ).

Réplica	Punto de inflexión menor, $x$ (mL)	Punto de inflexión mayor, $y$ (mL)	Peso del quitosán, $w$ (g)
A	63	79	0.3005
B	64	80	0.3000
C	64	80	0.3002

Para determinar el grado de desacetilación (GD) del quitosán obtenido, los valores de la Tabla 14 se sustituyeron en la Ecuación 8. Una vez que se obtuvieron los grados de desacetilación, se calculó la media aritmética ( $\bar{x}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) de éstos para así determinar el GD promedio del biopolímero obtenido que fue del  $85.8 \pm 0.1\%$  (Tabla 15).

**Tabla 15.** Grados de desacetilación del quitosán obtenido, su media aritmética ( $\bar{x}$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ).

Réplica	Grado de desacetilación (%)
A	85.7
B	85.9
C	85.8
$\bar{x} \pm \sigma$	$85.8 \pm 0.1$

Generalmente, los quitosanos comerciales presentan un GD mínimo del 60%. Los procedimientos usuales de desacetilación termoalcalina de la quitina permiten lograr productos desacetilados en un 75–85%. La obtención de quitosanos solubles en ácidos diluidos (generalmente, un GD con más del 70%) constituye un criterio de la calidad del proceso de obtención de los quitosanos (De la Paz *et al.*, 2012).

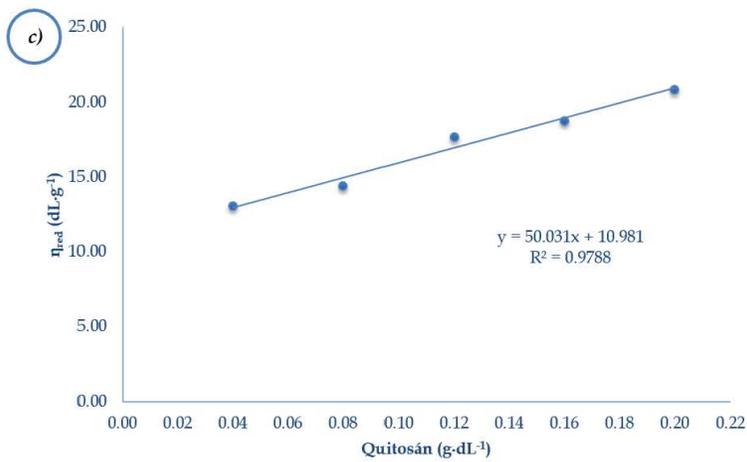
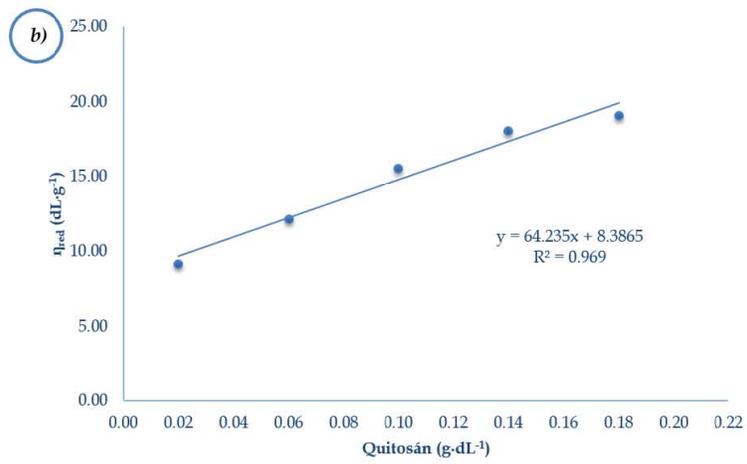
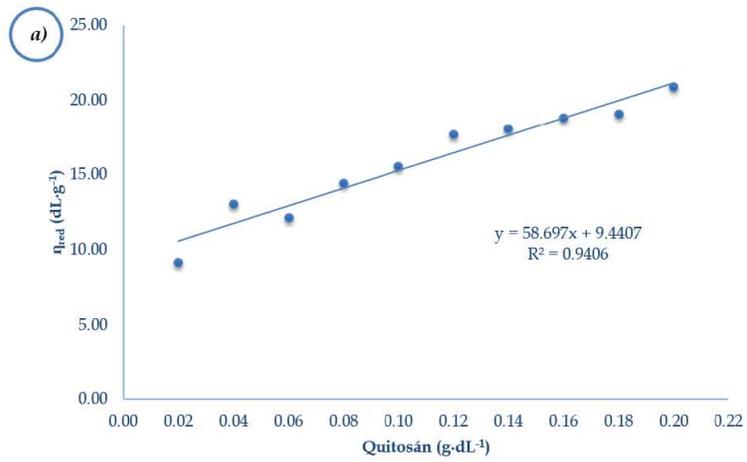
#### 4.2.2. *Peso Molecular Promedio Viscosimétrico ( $M_w$ )*

Una vez que se obtuvieron los tiempos de caída de la solución buffer y de las soluciones de quitosán, se calculó la media aritmética de éstos ( $\bar{x}$ ) para así determinar la viscosidad relativa, específica y reducida de las soluciones biopoliméricas de acuerdo a las Ecuaciones 9, 10 y 11, respectivamente (Tabla 16).

**Tabla 16.** Tiempos de caída; y viscosidades del buffer y de las soluciones de quitosán.

Quitosán (g·dL <sup>-1</sup> )	Tiempo (s)					$\bar{x}$ Tiempo (s)	Viscosidades		
	A	B	C	D	E		$\eta_{rel}$	$\eta_{esp}$	$\eta_{red}$ (dL·g <sup>-1</sup> )
Buffer	80.4	80.4	80.3	80.2	80.3	80.3	-	-	-
0.02	94.7	94.7	95.1	95.6	95.2	95.1	1.18	0.18	9.18
0.04	121.8	122.7	122.5	122.1	122.5	122.3	1.52	0.52	13.07
0.06	139.3	139.1	138.8	138.7	138.5	138.9	1.73	0.73	12.15
0.08	178.1	171.7	171.9	172.0	171.8	173.1	2.16	1.16	14.44
0.10	206.1	205.0	205.6	205.4	205.7	205.6	2.56	1.56	15.59
0.12	250.3	250.4	251.1	251.3	251.9	251.0	3.13	2.13	17.71
0.14	282.5	284.2	283.2	283.0	284.3	283.4	3.53	2.53	18.06
0.16	321.4	322.7	321.1	322.2	322.8	322.0	4.01	3.01	18.81
0.18	356.6	355.2	356.6	354.6	356.9	356.0	4.43	3.43	19.07
0.20	420.3	417.5	416.3	414.8	410.9	416.0	5.18	4.18	20.89

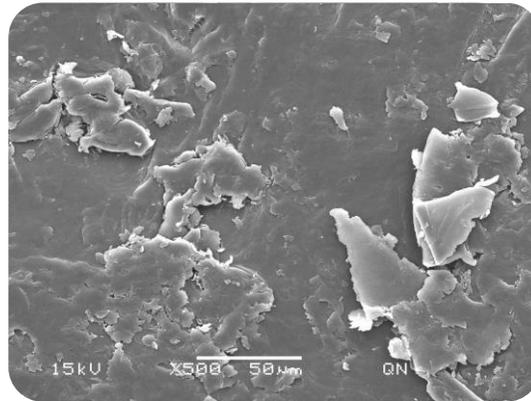
En las Figuras 43a, 43b y 43c se muestra la viscosidad reducida (eje de las ordenadas) frente a la concentración (eje de las abscisas) de las soluciones de quitosán, con la diferencia en que la Figura 43a se muestra el comportamiento de estas variables en todas las soluciones biopoliméricas y en las Figuras 43b y 43c sólo se muestra en algunas soluciones biopoliméricas, las cuales, se encuentran ordenadas de manera equidistante en ambos casos. Esto se realizó con el fin de seleccionar el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) que se aproximara más a la unidad, debido a que mientras más cercano se encuentre este parámetro a la unidad, la ecuación de la recta resultante describirá mejor el comportamiento de las variables experimentales. De acuerdo con los resultados obtenidos, la Figura 43c presentó la mejor  $R^2$  de 0.9788. Por lo tanto, la viscosidad intrínseca (ordenada al origen) fue de 10.981 dL·g<sup>-1</sup> de acuerdo con la ecuación de la recta, misma que se sustituyó en la ecuación Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (Ecuación 12) para determinar el peso molecular promedio viscosimétrico ( $M_w$ ) del quitosán obtenido que fue de 297.5 kDa. Cabe mencionar, que dicho valor obtenido se encontró dentro del rango reportado (100–600 kDa) de acuerdo con las condiciones experimentales en las que se trabajó (Kasaai, 2007).



**Figura 43.** Viscosidad reducida frente a la concentración de: a) todas las soluciones de quitosán; y b) y c) sólo algunas soluciones de quitosán.

### 4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

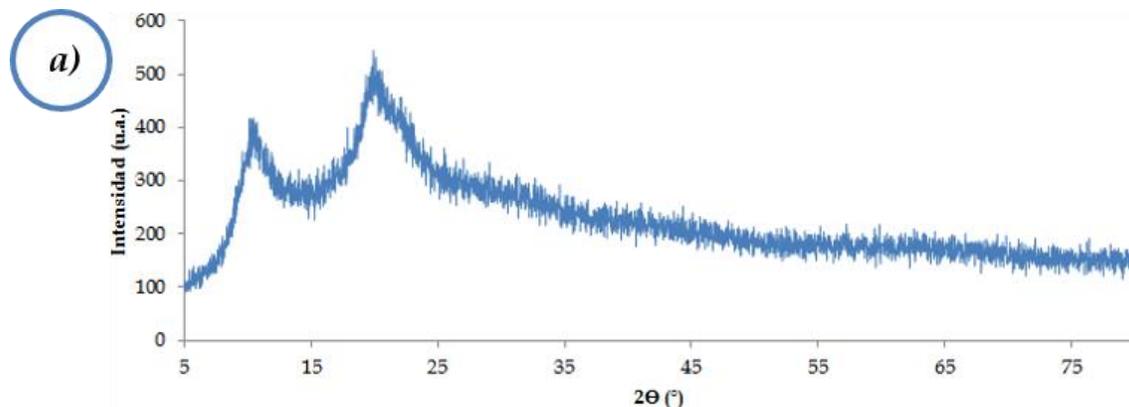
En la micrografía electrónica de la hojuela del quitosán a un aumento de 500X, se observó una superficie lisa sin porosidad con acumulación de microestructuras fibrosas y planas en algunos puntos (Figura 44).

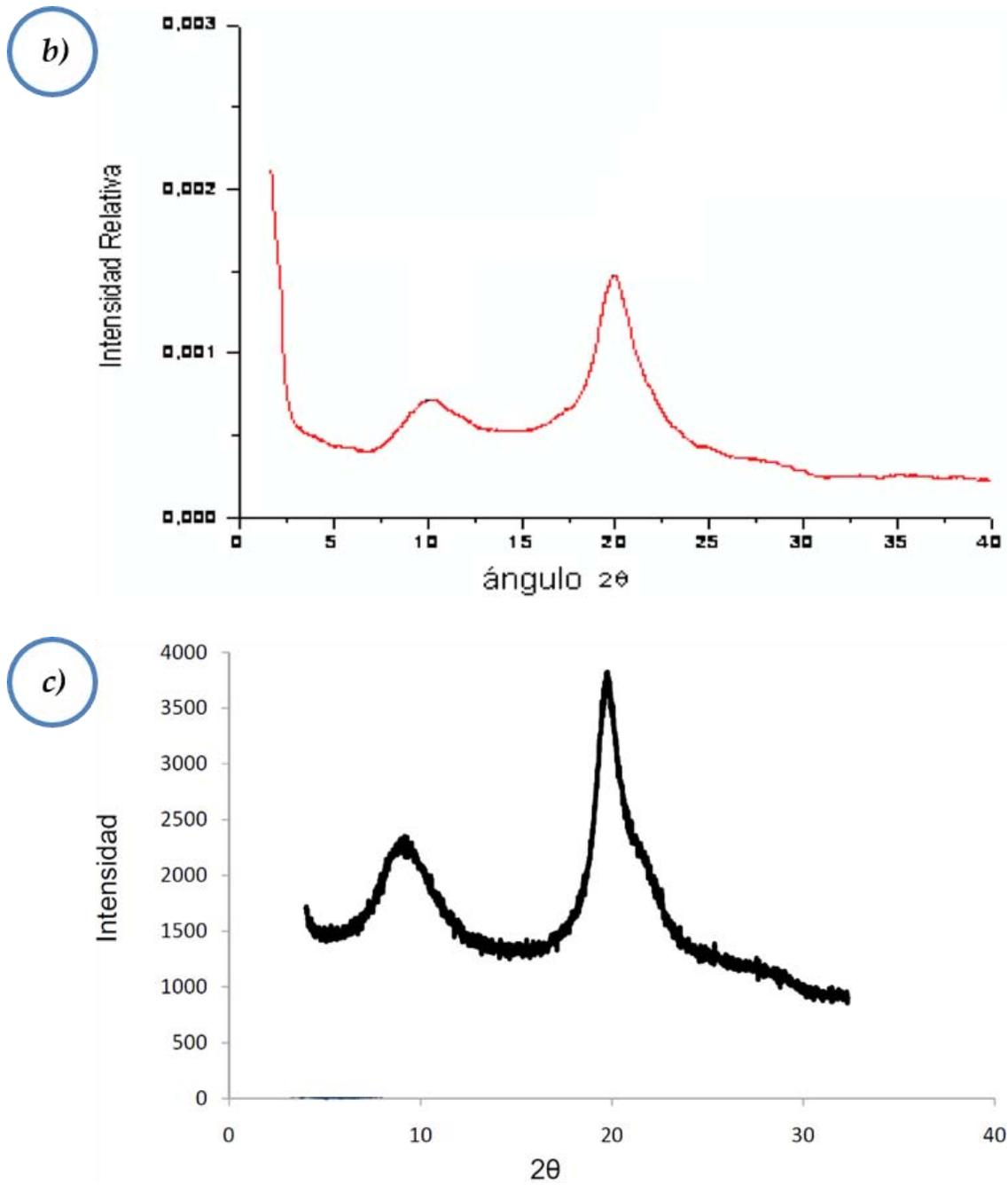


**Figura 44.** Micrografía electrónica de la hojuela del quitosán.

### 4.2.4. Difracción de Rayos X de Polvo (XRD-P)

El difractograma de rayos X del quitosán obtenido (Figura 45a) coincidió con los patrones de quitosán comercial reportados por Fuentes y Pastor, 2009 (Figura 45b) y Escobar *et al.*, 2011 (Figura 45c) presentando dos picos ubicados en  $2\theta=10.14$  y  $19.94^\circ$ . Por lo tanto, esto confirma la identidad de la sustancia pudiendo decir que el quitosán obtenido es semicristalino (debido al ensanchamiento de los picos).





**Figura 45.** Difractograma de rayos X del: a) quitosán obtenido,  $2\theta=10.14$  y  $19.94^\circ$  (superior); b) quitosán comercial reportado por Fuentes y Pastor, 2009,  $2\theta=10.08$  y  $19.94^\circ$  (central); y c) quitosán comercial reportado por Escobar et al., 2011,  $2\theta=9.50$  y  $19.50^\circ$  (inferior).

#### 4.2.5. Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

En la Tabla 17 se muestran las frecuencias y grupos funcionales de los espectros de infrarrojo del quitosán obtenido (Figura 46) y de quitosán comercial reportado por Suyatma *et al.*, 2011. Se puede observar que las bandas de la molécula de quitosán obtenido se encuentran aproximadamente en las mismas regiones que las del quitosán comercial denotando que se trata de la misma sustancia.

Ambos espectros de infrarrojo coinciden en que entre 3200–3500  $\text{cm}^{-1}$  se muestra una señal ancha debida a la vibración de tensión del grupo  $-\text{OH}$  y  $-\text{NH}_2$ , entre 2850–2950  $\text{cm}^{-1}$  aparece la vibración de tensión del grupo C-H, entre 1600–1700  $\text{cm}^{-1}$  se evidencia la vibración de tensión del grupo C=O (Amida I), entre 1500–1600  $\text{cm}^{-1}$  se ve la vibración de doblaje (torsión) del grupo  $-\text{NH}_2$ , entre 1400–1450  $\text{cm}^{-1}$  se muestra la vibración de doblaje (torsión) del grupo  $-\text{CH}_2$ , entre 1350–1400  $\text{cm}^{-1}$  aparece la vibración de doblaje del grupo  $-\text{CH}_3$ , entre 1300–1350  $\text{cm}^{-1}$  se evidencia la vibración de tensión del grupo C=O (Amida III), entre 1150–1200  $\text{cm}^{-1}$  se ve la vibración de tensión asimétrica del enlace C-O-C (enlace glucosídico), y entre 1000–1100  $\text{cm}^{-1}$  se muestra la vibración del anillo piranósico.

**Tabla 17.** Frecuencias y grupos funcionales de los espectros de infrarrojo del quitosán obtenido y de quitosán comercial reportado por Suyatma *et al.*, 2011.

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )		Grupo funcional
Quitosán obtenido	Quitosán comercial	
3445	3427	$-\text{OH}$ , $-\text{NH}_2$
2883	2900	C-H
1653	1652	C=O (Amida I)
1593	1557	$-\text{NH}_2$
1421	1410	$-\text{CH}_2$
1383	1379	$-\text{CH}_3$
1324	1312	C=O (Amida III)
1152	1160	C-O-C (enlace glucosídico)
1083	1075	Anillo piranósico
1035	1020	Anillo piranósico

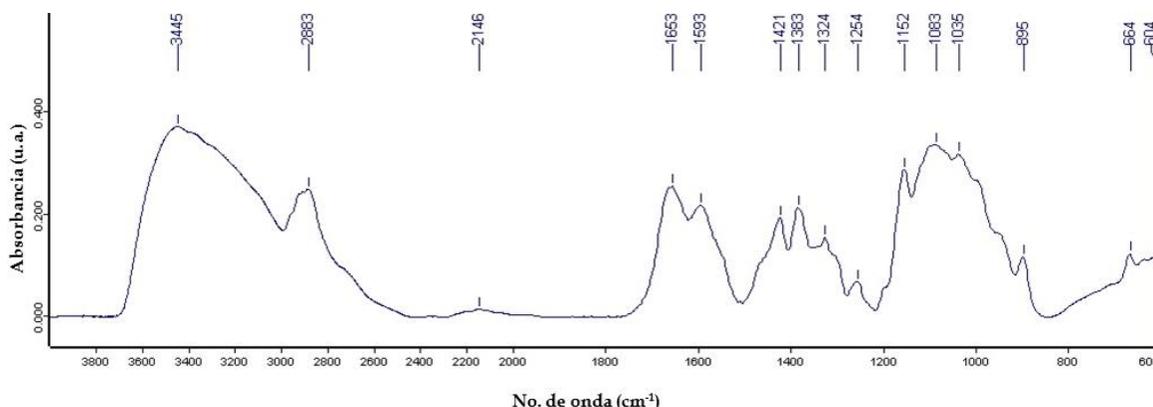


Figura 46. Espectro de infrarrojo del quitosán obtenido.

#### 4.2.6. Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)

De los 35 elementos analizados en el quitosán obtenido (Tabla 18), el calcio (Ca,  $\lambda=184.006$  nm) y el fósforo (P,  $\lambda=178.284$  nm) fueron los únicos elementos que se encontraron por arriba de su límite de cuantificación con una concentración de  $561.226 \pm 35.673$  y  $20.100 \pm 0.097$  mg/Kg, respectivamente. Dichos elementos al igual que el magnesio (Mg), son constituyentes esenciales del exoesqueleto de crustáceos, y su concentración depende, en gran medida, tanto del origen del biopolímero como de las condiciones químicas y del tipo de agua que se utilice en los lavados para su obtención. Estos elementos minerales al igual que otros, son considerados esenciales para la vida animal por las diversas funciones biológicas que desempeñan (FAO, 1989). Por lo tanto, el quitosán obtenido no constituye una vía de contaminación con elementos tóxicos al usarlo como bioadsorbente en el tratamiento de aguas residuales.

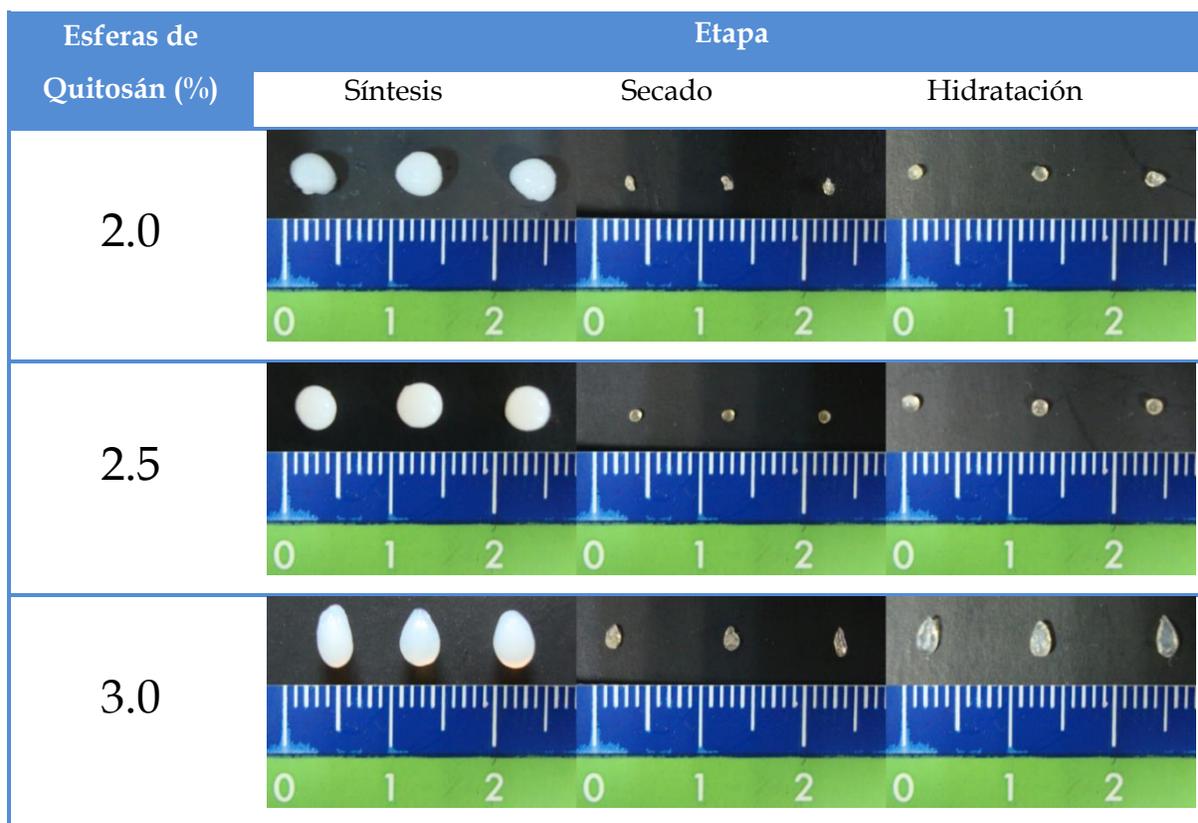
Tabla 18. Elementos analizados en el quitosán por ICP-OES (en los recuadros rojos se muestran los elementos encontrados).

Li	Al	Ca	Fe	As	Ag	Ba
Be	Si	Ti	Co	Se	Cd	Hg
B	P	V	Ni	Rb	Sn	Tl
Na	S	Cr	Cu	Sr	Sb	Pb
Mg	K	Mn	Zn	Mo	Te	Bi

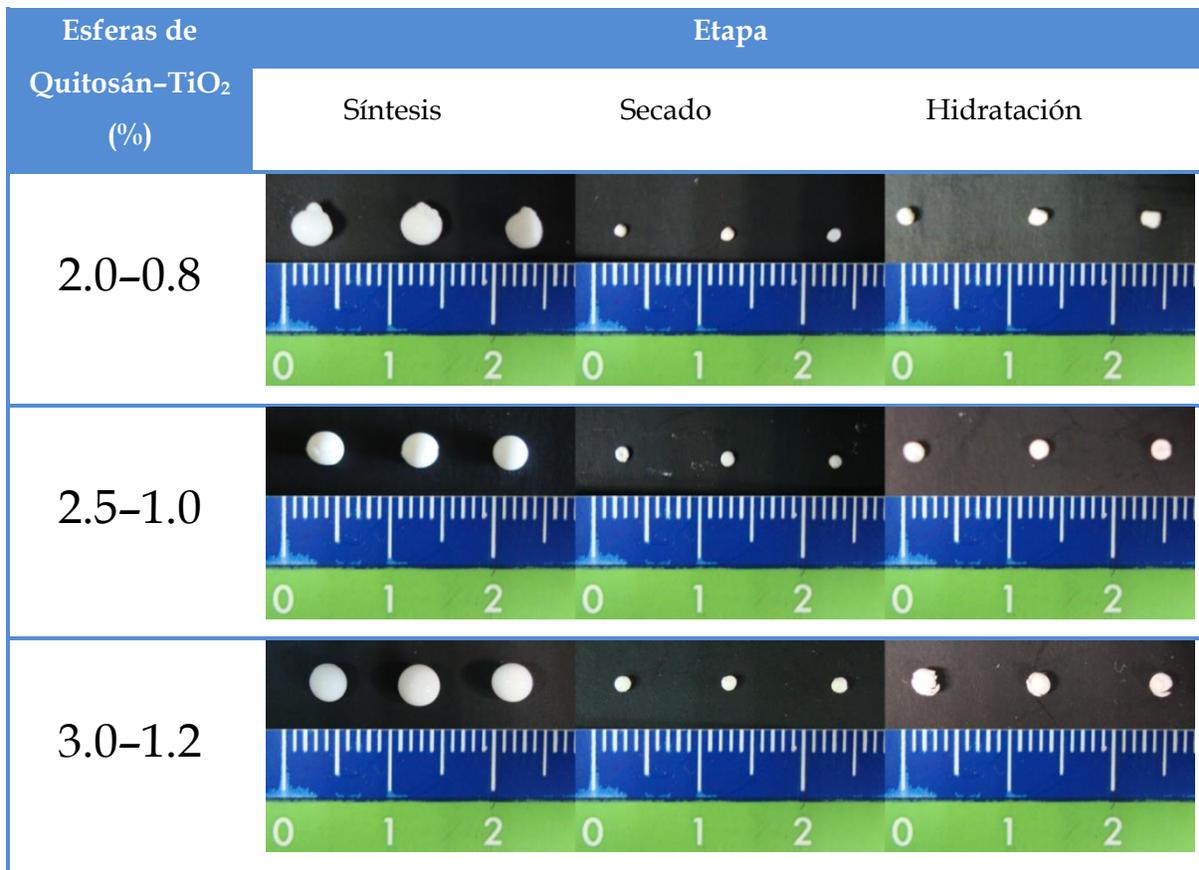
### *4.3. Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub> Impresas Molecularmente*

En la Figura 47 y 48, se muestra la forma que adquirieron las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a las diferentes concentraciones después de su síntesis por la técnica de impresión molecular de polímeros, de su posterior secado a peso constante y de su consecuente hidratación con agua desionizada. Durante la síntesis de las diferentes esferas, se pudo observar que la viscosidad de las soluciones de quitosán aumentó conforme su concentración fue mayor, es decir, mientras más concentrada era la solución de quitosán, más viscosa se volvía ésta, requiriendo de un mayor esfuerzo al gotearla en la solución alcalina, y dando lugar a la síntesis de las diferentes esferas con distintas formas. En general, en el caso de las esferas de quitosán, las de 2.0% presentaron una forma poco regular, las de 2.5% esférica y las de 3.0% en forma de gota; mientras que en el caso de las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub>, las de 2.0-0.8% exhibieron una forma esférica con un cono, las de 2.5-1.0% esférica y las de 3.0-1.2% aún más esférica. A pesar de que las esferas de quitosán 3.0%-TiO<sub>2</sub> 1.2% hayan sido las que mostraron una forma más esférica que las otras de quitosán-TiO<sub>2</sub>, éstas se deshacían al estar en contacto con el agua desionizada durante la hidratación, es por eso que esta concentración de esferas no se tomó en cuenta en los siguientes experimentos. Como se puede apreciar, las diferentes concentraciones de esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> guardan una relación de 60% de quitosán y 40% de TiO<sub>2</sub>, esta proporción se decidió así debido a que el quitosán se utilizó como material para inmovilizar las partículas de TiO<sub>2</sub> tratando de asegurar al máximo la unión del TiO<sub>2</sub> en las matrices del quitosán y evitar de esta manera su posible desprendimiento. También, se puede observar que el tamaño de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> secas a diferentes concentraciones (diámetro de 0.10-0.15 cm) se ve afectado después de que se hidrataran con agua desionizada (0.15-0.20 cm de diámetro) al disminuir significativamente con el alcanzado después de su síntesis (diámetro alrededor de 0.4 cm). Asimismo, se puede apreciar que las esferas de quitosán presentaron un color amarillo pálido transparente debido al color de las hojuelas del quitosán obtenido (Figura 40); mientras que las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> exhibieron un color blanco como resultado de la adición del TiO<sub>2</sub>, el cual es de este color. Cabe mencionar, que menores concentraciones de

las soluciones de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> también se intentaron durante la síntesis de las diferentes esferas, sin embargo, su viscosidad era demasiado baja para formar éstas en las soluciones alcalinas.



**Figura 47.** Esferas de quitosán a las diferentes concentraciones después de su síntesis, secado e hidratación (escala en cm).

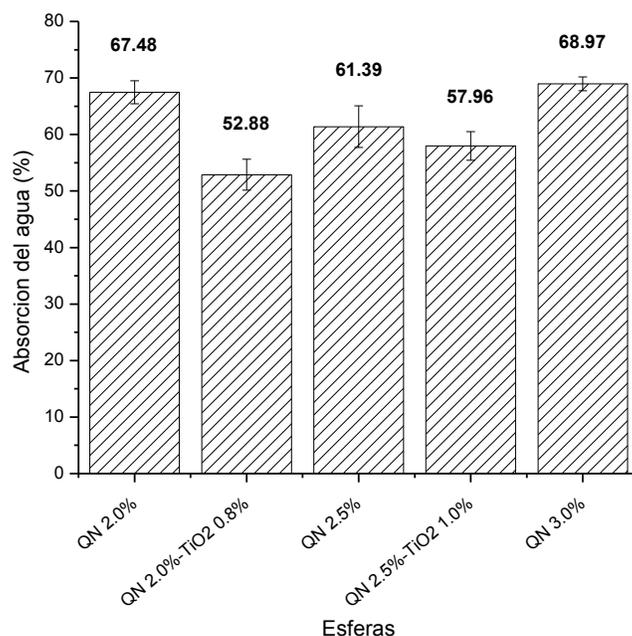


**Figura 48.** Esferas de quitósán-TiO<sub>2</sub> a las diferentes concentraciones después de su síntesis, secado e hidratación (escala en cm).

#### 4.4. Absorción de Agua por las Esferas de Quitósán y Quitósán-TiO<sub>2</sub>

En la Figura 49, se muestra el porcentaje de absorción de agua por las esferas de quitósán y quitósán-TiO<sub>2</sub> secas a las diferentes concentraciones después de que se hidrataran con agua desionizada. De acuerdo con el análisis de varianzas, existe diferencia significativa ( $p=0.000$ ) en el porcentaje de absorción de agua por los diferentes tipos de esferas a las distintas concentraciones (Apéndice 1.1.1.). En el análisis *post hoc* mediante la prueba de Tukey (Apéndice 1.1.2.), se puede observar que las esferas de quitósán presentaron un mayor porcentaje de absorción de agua en comparación con las esferas de quitósán-TiO<sub>2</sub>, esto se puede deber a que el quitósán es un material más hidrofílico que el TiO<sub>2</sub>. En las esferas de quitósán, desde el punto de vista estadístico, la concentración que exhibió un mayor porcentaje de absorción de agua fue la de 2.0 y 3.0% al no existir diferencia

significativa entre éstas, sin embargo, desde el punto de vista numérico, la concentración de esferas de quitosán 3.0% mostró el mayor porcentaje de absorción de agua con un 68.97%. Mientras que en las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> 2.0-0.8 y 2.5-1.0%, no existe diferencia significativa pero sí diferencia numérica por lo que la concentración de esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% presentó el mayor porcentaje de absorción de agua con un 57.96%. Por lo tanto, las diferentes esferas sintetizadas son permeables con propiedades de superficie para la absorción y/o adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos de acuerdo con García *et al.*, 2010.



**Figura 49.** Porcentaje de absorción de agua por las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a las diferentes concentraciones.

#### ***4.5. Adsorción de Hg(II) por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>***

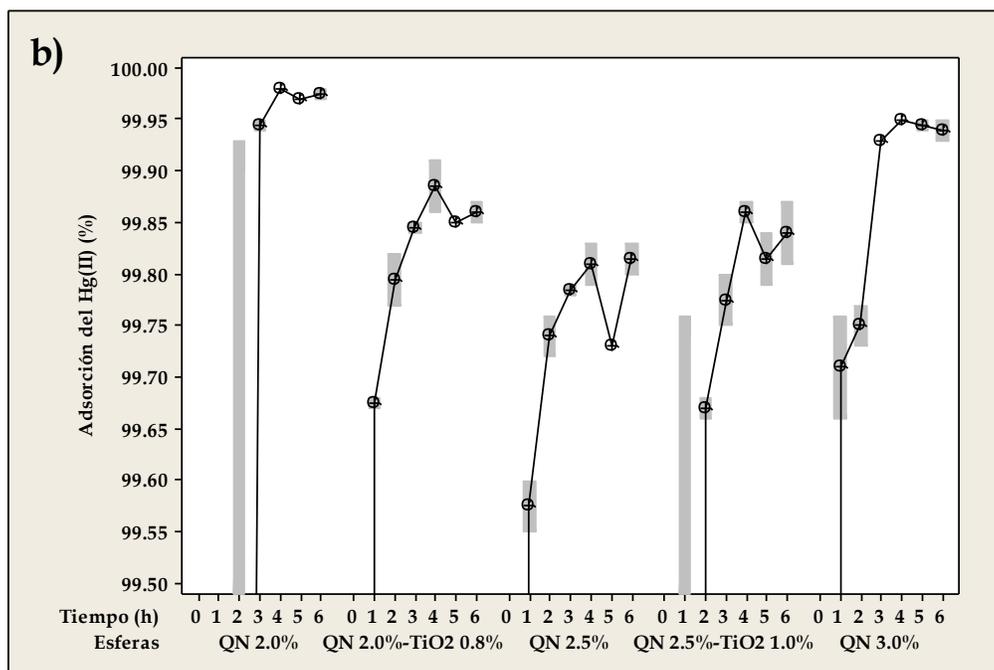
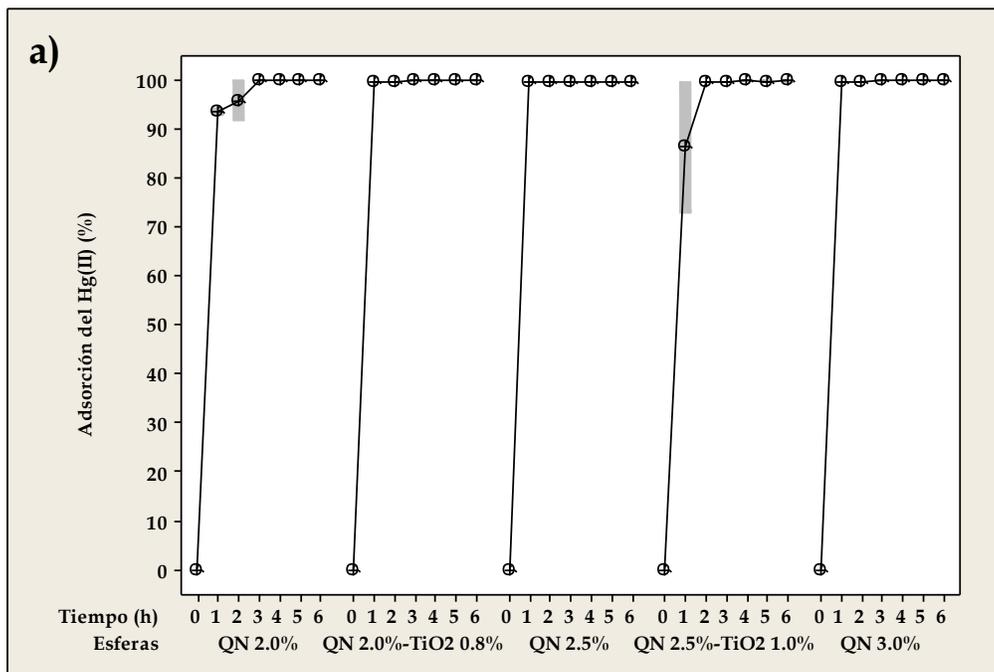
Es importante mencionar, que la concentración de la solución estándar de Hg(II) que se decidió usar para llevar a cabo el experimento de adsorción del metal pesado, es 1000 veces más (5 mg/L) la concentración máxima permisible más baja que establece la NOM-001-SEMARNAT-1996 que es de 0.005 mg/L (Sección 1.2.1.3.) (SEMARNAT, 2012). También es preciso decir, que el experimento de adsorción de Hg(II) se realizó a un pH~4,

debido a que varios autores coinciden por mencionar algunos (Son *et al.*, 2004; Ninomiya *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2005) en que bajo esta condición de pH se logra el mayor porcentaje de adsorción del metal pesado al usar adsorbentes en forma de esferas sintetizados a base de quitosán y otros materiales tales como el alcohol polivinílico (PVA), el dietilditiocarbamato de sodio y la poliacrilamida (PAM).

En la Tabla 19 y Figura 50, se muestra el porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar a una concentración de 5 mg/L utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto. De acuerdo al análisis de varianzas, el tiempo fue el único que entre los efectos de los factores y su interacción existe diferencia significativa (p=0.000) (Apéndice 1.2.1.). En el análisis *post hoc* mediante la prueba de Tukey del factor tiempo (Apéndice 1.2.2.), se puede observar que el porcentaje de adsorción de Hg(II) al exponer las diferentes esferas con la solución del metal pesado a los tiempos de contacto de 1 a 6 h no existe diferencia significativa entre éstos, sin embargo, sí la hay al comparar estos porcentajes de adsorción (1 a 6 h) con el porcentaje del tiempo de 0 h. Del análisis de varianzas (Apéndice 1.2.1.), también se puede apreciar que la adición del TiO<sub>2</sub> no tuvo influencia en la adsorción de Hg(II) al no existir diferencia significativa en el porcentaje de adsorción al utilizar las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> (p=0.385).

**Tabla 19.** Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L por las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto (en el recuadro rojo se muestran los máximos porcentajes).

Esferas	Adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L (%)					
	Tiempo (h)					
	1	2	3	4	5	6
QN 2.0%	93.55±0.93	95.91±5.69	99.95±0.01	<b>99.98±0.00</b>	99.97±0.00	99.98±0.01
QN 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8%	99.68±0.01	99.80±0.04	99.85±0.01	<b>99.89±0.04</b>	99.85±0.00	99.86±0.01
QN 2.5%	99.58±0.04	99.74±0.03	99.79±0.01	<b>99.81±0.03</b>	99.73±0.00	99.82±0.02
QN 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0%	86.38±18.92	99.67±0.01	99.78±0.04	<b>99.86±0.01</b>	99.82±0.04	99.84±0.04
QN 3.0%	99.71±0.07	99.75±0.03	99.93±0.00	<b>99.95±0.00</b>	99.95±0.01	99.94±0.01



**Figura 50.** Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L por las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto. El inciso a y b, trata de la misma gráfica con la diferencia en que el rango de porcentaje de adsorción de Hg(II) de la gráfica a) se encuentra más abierto (0-100%) en comparación con el rango de porcentaje de adsorción de la gráfica b) (99.5-100%), esto se hizo con el fin de que las diferencias del porcentaje fueran más perceptibles.

Desde el punto de vista numérico, se puede observar que las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> al tiempo de contacto de 4 h mostraron el máximo porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar a una concentración de 5 mg/L. En las esferas de quitosán, las del 2.0% presentaron el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II) con un 99.98%, sin embargo, las del 3.0% exhibieron una mayor velocidad de adsorción casi igualando el porcentaje de adsorción anterior con un 99.95%. Mientras que en las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub>, se puede apreciar que al incrementar la cantidad del TiO<sub>2</sub>, se disminuye ligeramente el porcentaje de adsorción de Hg(II), por lo que las esferas del 2.0-0.8% mostraron el máximo porcentaje de adsorción con un 99.89±0.04%.

También, desde el punto de vista numérico, se puede observar que al comparar el porcentaje de absorción de agua con el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II) utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> (Tabla 20), en el caso de las esferas de quitosán, éstas mostraron un desempeño semejante teniendo que las esferas de 2.0 y 3.0% presentaron un porcentaje de absorción y adsorción muy parecido siendo mayor en comparación con el de las esferas de 2.5%, por lo tanto, se coincide con García *et al.*, 2010, en que la permeabilidad de un hidrogel (como en este caso las esferas) se relaciona con sus propiedades de superficie para la absorción y/o adsorción de iones metálicos. Cabe mencionar, que a pesar de que las esferas de quitosán 3.0% exhibieron un porcentaje de absorción ligeramente mayor con respecto al de las esferas de 2.0%, las de 3.0% mostraron un porcentaje de adsorción ligeramente menor pero con una mayor velocidad de adsorción en comparación con la de las esferas de 2.0%. Mientras que en el caso de las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub>, éstas se comportaron de manera diferente en los distintos tipos de porcentaje al tener que las esferas de 2.5%-1.0% presentaron un porcentaje de absorción mayor con respecto al de las esferas de 2.0%-0.8%, sin embargo, sucede lo contrario con el porcentaje de adsorción teniendo que las esferas de 2.5-1.0% exhibieron un porcentaje de adsorción menor en comparación con el de las esferas de 2.0-0.8%. Asimismo, se puede apreciar que las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> mostraron el mínimo porcentaje de absorción con respecto a las esferas de quitosán, no obstante, las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> presentaron un porcentaje de adsorción superior que el de las esferas de quitosán 2.5% e inferior que el de las esferas de quitosán 2.0 y 3.0%. Este aumento en el porcentaje de adsorción que exhibieron las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> en comparación con

el de las esferas de quitosán 2.5%, se puede deber a que el TiO<sub>2</sub> pudiera estar modificando la estructura superficial de las esferas favoreciendo su desempeño para la adsorción de Hg(II).

**Tabla 20.** Porcentaje de absorción de agua y adsorción de Hg(II) por las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub>.

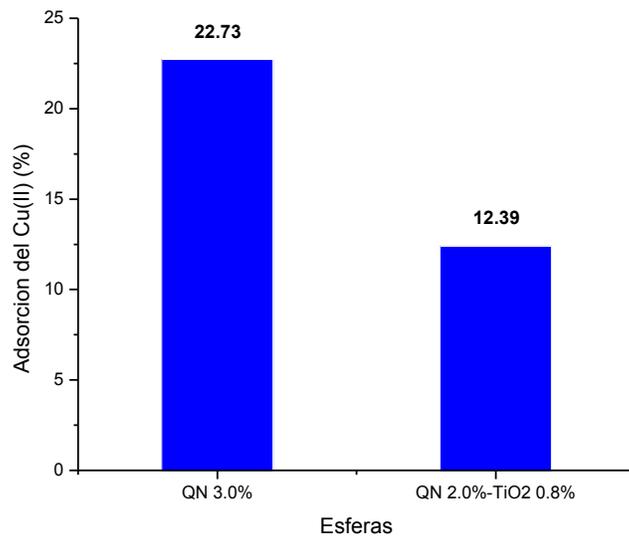
Esferas	Absorción de agua (%)	Adsorción de Hg(II) (%)
QN 2.0%	67.48±2.02	99.98±0.00
QN 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8%	52.88±2.75	99.89±0.04
QN 2.5%	61.39±3.68	99.81±0.03
QN 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0%	57.96±2.53	99.86±0.01
QN 3.0%	68.97±1.24	99.95±0.00

En la Tabla 21, se muestra la concentración final del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L después de ser tratada por las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto. La menor concentración de la solución de Hg(II) que por ende presentó el máximo porcentaje de adsorción al utilizar las diferentes esferas al tiempo de contacto de 4 h, se comparó con la concentración máxima permisible que establece la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996 (Sección 1.2.1.3.) (SEMARNAT, 2012). De esto, se puede decir que sólo la concentración de la solución de Hg(II) tratada con las esferas de quitosán 2.0% (0.001±0.000 mg/L) y 3.0% (0.003±0.001 mg/L), se encuentra por debajo de la concentración máxima permisible más baja que establece la normatividad (0.005 mg/L). En cambio, la concentración de la solución de Hg(II) tratada con las esferas de quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% (0.006±0.001 mg/L), quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% (0.007±0.001 mg/L) y quitosán 2.5% (0.009±0.001 mg/L), se restringe a ciertos usos del agua de acuerdo a estas normas.

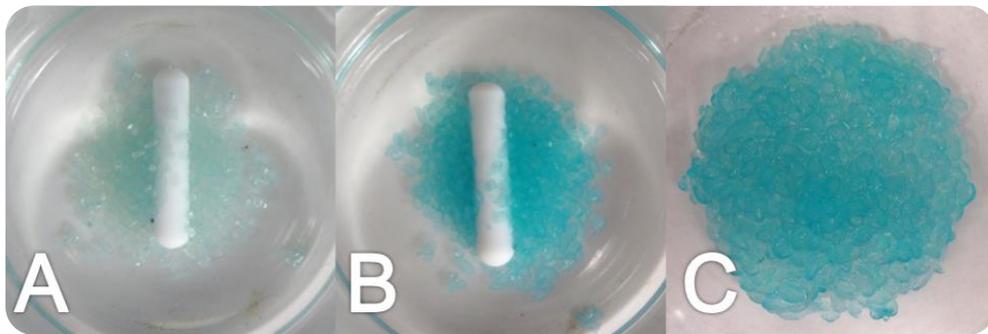
**Tabla 21.** Concentración final del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L después de haber sido expuesta con las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto (en el recuadro rojo se muestran las menores concentraciones).

Esferas	Concentración final del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L (mg/L)					
	Tiempo (h)					
	1	2	3	4	5	6
QN 2.0%	0.322±0.047	0.205±0.284	0.003±0.001	<b>0.001±0.000</b>	0.002±0.001	0.002±0.001
QN 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8%	0.016±0.000	0.011±0.002	0.008±0.001	<b>0.006±0.001</b>	0.008±0.001	0.007±0.000
QN 2.5%	0.022±0.002	0.013±0.001	0.011±0.000	<b>0.009±0.001</b>	0.013±0.000	0.010±0.001
QN 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0%	0.681±0.946	0.017±0.001	0.011±0.001	<b>0.007±0.001</b>	0.010±0.002	0.008±0.001
QN 3.0%	0.015±0.004	0.013±0.001	0.004±0.000	<b>0.003±0.001</b>	0.003±0.000	0.004±0.001

Debido al hecho de que se logró un alto porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar a una concentración de 5 mg/L utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> al exponerlas a una baja concentración del metal pesado (aunque esta concentración está muy por encima de la permisible), nos permite suponer que las esferas tienen una mayor capacidad de adsorción, es por eso, que se decidió evaluar las esferas a una mayor concentración del metal pesado con el fin de conocer su máxima capacidad de adsorción. Como es bien sabido, el Hg(II) es un metal pesado potencialmente tóxico más aún bajo estas condiciones, por lo que se decidió evaluar las esferas con el Cu(II) por tratarse de un metal menos peligroso. Para este fin, se pesaron 0.4 g de las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% secas (concentraciones de los diferentes tipos de esferas con las que se alcanzaron el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II) a una mayor velocidad), se añadieron en 100 mL de las soluciones del ion de Cu(II) 100 mg/L (20 veces más la concentración de la solución de Hg(II) 5 mg/L) y se agitaron por 4 h, que fue el tiempo de contacto en el que se logró el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II). Al igual que la solución de Hg(II), la de Cu(II) se preparó con una solución buffer compuesta de HAc 0.2M y NaAc 0.2M con pH~4, utilizando agua desionizada en su preparación. En la Figura 51, se muestra el porcentaje de adsorción del ion de Cu(II) de la solución estándar a una concentración de 100 mg/L utilizando las esferas de quitosán 3.0% (Figura 52) y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% (Figura 53).



**Figura 51.** Porcentaje de adsorción del ion de Cu(II) de la solución estándar 100 mg/L por las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% después de 4 h de contacto.



**Figura 52.** Esferas de quitosán 3.0% al tiempo de A) 0 h, B) 4 h y C) 4 h (filtradas), en contacto con la solución de Cu(II) 100 mg/L.



**Figura 53.** Esferas de quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% al tiempo de A) 0 h, B) 4 h y C) 4 h (filtradas), en contacto con la solución de Cu(II) 100 mg/L.

Al evaluar las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% a una alta concentración del Cu(II), se puede observar claramente la influencia que tiene la adición del TiO<sub>2</sub> en la síntesis de éstas sobre su porcentaje de adsorción, teniendo que las esferas de quitosán 3.0% mostraron un mayor porcentaje de adsorción del Cu(II) con un 22.78% en comparación con las esferas de quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% que presentaron sólo un 12.89%, esto se puede deber a que el TiO<sub>2</sub> pudiera estar bloqueando los grupos quelantes -NH<sub>2</sub> e -OH del quitosán. También, se puede apreciar que las capacidades de adsorción de las esferas evaluadas a una alta concentración del Cu(II) son mayores (quitosán 3%~5.681 mg/g y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8%~3.098 mg/g) con respecto a las capacidades de adsorción de estas esferas a una baja concentración de Hg(II) (quitosán 3%~1.249 mg/g y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8%~1.248 mg/g), este hecho confirma nuestra hipótesis de que las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> tienen una mayor capacidad de adsorción. Asimismo, se puede observar lo que pudiera ser la máxima capacidad de adsorción de Hg(II), la cual, dependerá de algunos factores tales como el ion metálico impreso en las esferas, el metal a remover, la concentración del ion, el pH, entre otros. Por esta razón, al tratarse de esferas impresas con el ion de Hg(II), éstas podrían tener una mayor capacidad de adsorción a una mayor concentración de Hg(II) en comparación con la capacidad de adsorción exhibida con el ion de Cu(II), la cual, no deja de ser sólo una aproximación.

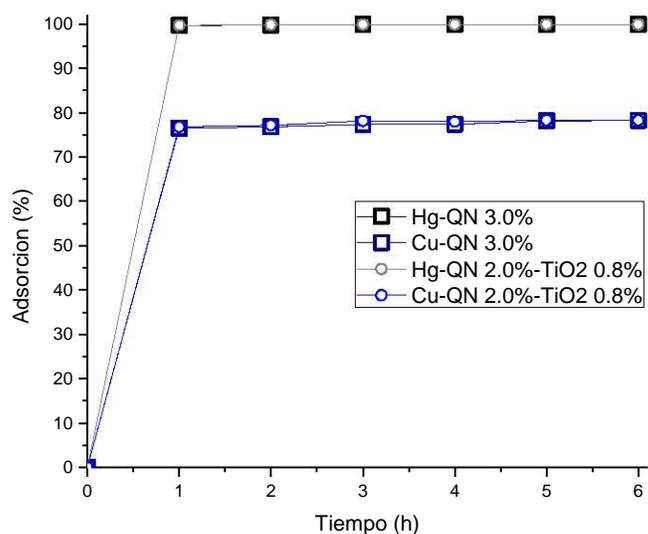
#### ***4.6. Selectividad de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>***

Con el fin de conocer la selectividad de las esferas, los diferentes tipos de esferas con los que se lograron el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II) a una mayor velocidad (quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8%), se expusieron en una solución de Cu(II) bajo las mismas condiciones que el experimento de adsorción de Hg(II) (Sección 3.7.). En la Tabla 22 y Figura 54, al comparar los porcentajes de adsorción de Hg(II) del experimento anterior (Sección 4.5.) con los porcentajes del Cu(II), se puede observar que las esferas evaluadas mostraron un porcentaje de adsorción de Hg(II) significativamente mayor en comparación con el porcentaje del Cu(II), esto se puede deber a la afinidad de tamaño, forma y funcionalidad química entre los iones de Hg(II) y las cavidades de estos iones en

las esferas como resultado de su impresión, sin embargo, también pueden intervenir otros factores que ya se han mencionado anteriormente tales como la concentración del ion metálico a remover y el pH en el que se encuentre la solución. Asimismo, se puede apreciar que las esferas de quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% presentaron un porcentaje y velocidad de adsorción del Cu(II) ligeramente mayor con respecto a las esferas de quitosán 3.0%, caso contrario a lo que sucede con los porcentajes de Hg(II) por estas esferas. El máximo porcentaje de adsorción del Cu(II) que se alcanzó con las esferas de quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% fue de 78.23% al tiempo de contacto de 6 h, mientras que con las esferas de quitosán 3.0% fue oscilando después de 4 h, sin embargo, el máximo porcentaje de adsorción que se logró fue de 78.29% al tiempo de contacto de 5 h. Por lo tanto, los porcentajes de adsorción de los diferentes iones metálicos por dichas esferas, exhibieron distintos comportamientos aún bajo las mismas condiciones experimentales.

**Tabla 22.** Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) y Cu(II) de las diferentes soluciones estándares 5 mg/L por las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% a los distintos tiempos de contacto (en los recuadros rojos se muestran los máximos porcentajes).

Esferas	Solución estándar 5 mg/L	Adsorción del ion de Hg(II) y Cu(II) (%)					
		Tiempo (h)					
		1	2	3	4	5	6
QN 3.0%	Hg(II)	99.71	99.75	99.93	<b>99.95</b>	99.95	99.94
	Cu(II)	76.45	76.82	77.32	77.41	78.13	<b>78.23</b>
QN 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8%	Hg(II)	99.68	99.80	99.85	<b>99.89</b>	99.85	99.86
	Cu(II)	76.83	77.17	78.15	77.97	<b>78.29</b>	78.22



**Figura 54.** Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) y Cu(II) de las diferentes soluciones estándares 5 mg/L por las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% a los distintos tiempos de contacto.

#### ***4.7. Reciclaje de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub> para la Adsorción de Hg(II)***

Con el fin de conocer la estabilidad y reutilización de las esferas para la adsorción de Hg(II), los diferentes tipos de esferas con los que se lograron el máximo porcentaje de adsorción del metal pesado a una mayor velocidad (quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8%), se expusieron en una solución de Hg(II) bajo las mismas condiciones que el experimento de adsorción de este metal (Sección 3.7.), con la diferencia en que estas esferas sólo se expusieron al tiempo de contacto de 4 h en varios ciclos de adsorción-regeneración, debido a que a este tiempo se alcanzó el máximo porcentaje de adsorción. En la Tabla 23, se puede observar que las esferas evaluadas mostraron porcentajes de adsorción de Hg(II) muy semejantes al del experimento de adsorción del metal pesado (Sección 4.5.) siendo estos porcentajes de adsorción muy parecidos tras la realización de los 5 ciclos de adsorción-regeneración. Por lo tanto, el uso de EDTA como agente quelante para la

desorción de Hg(II), permite la utilización de estas esferas en sucesivos ciclos de adsorción-regeneración sin alguna disminución importante en su desempeño.

**Tabla 23.** Porcentaje de adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L por las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.

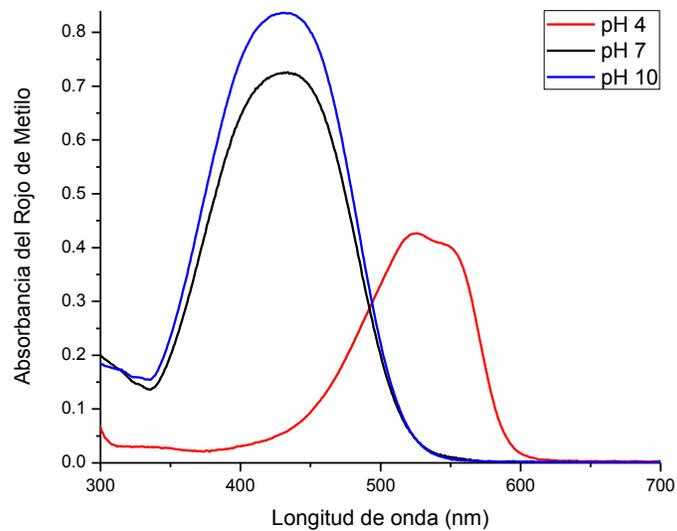
Ciclo de adsorción-regeneración	Adsorción del ion de Hg(II) de la solución estándar 5 mg/L (%)	
	Esferas Quitosán 3.0%	Esferas Quitosán 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8%
1	99.95	99.86
2	99.96	99.89
3	99.95	99.88
4	99.93	99.87
5	99.93	99.88

#### ***4.8. Degradación Fotocatalítica del Rojo de Metilo por las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>***

En la Figura 55, se muestra la coloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L a pH~4, 7 y 10. Se puede observar que el colorante azo se ve influenciado por el efecto del pH al tratarse de un indicador de este parámetro, teniendo que a pH ácido (~4) presenta un color rosa, a pH neutro (~7) amarillo y a pH alcalino (~10) amarillo más claro. Al analizar estas soluciones en el espectrómetro UV-Visible a un barrido de longitud de onda que iba de 300 a 700 nm (Figura 56), se puede apreciar que las diferentes soluciones exhiben distintos comportamientos de absorbancia como era de esperarse, teniendo que a pH ácido muestra su máxima absorbancia a una longitud de onda de 532 nm, mientras que a pH neutro y alcalino presenta su máxima absorbancia a la misma longitud de onda de 432 nm. A pesar de esta semejanza en la longitud de onda, el pH alcalino exhibe una mayor absorbancia en comparación con la del pH neutro. También, se puede observar claramente que la máxima absorbancia del pH ácido es mucho menor con respecto a la del pH neutro y alcalino.



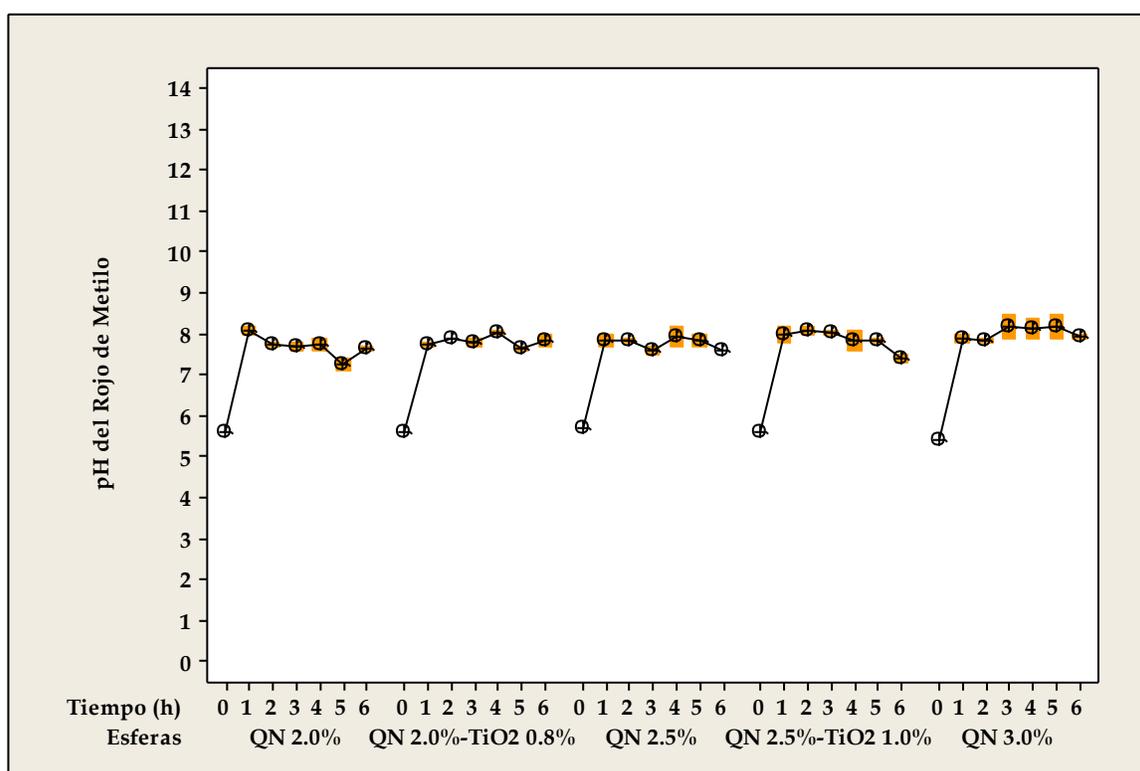
**Figura 55.** Coloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L a pH~4, 7 y 10.



**Figura 56.** Espectro de absorción UV-Visible de la solución de rojo de metilo 10 mg/L a pH~4, 7 y 10.

Debido a que el rojo de metilo se ve influenciado por el efecto del pH, este parámetro se midió en la solución del colorante azo 10 mg/L después de haber sido expuesta con las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV, con el fin de conocer si la degradación del rojo de metilo se estaba dando bajo las mismas condiciones de pH. De acuerdo con el análisis de varianzas, la interacción entre el tiempo y los tratamientos existe diferencia significativa ( $p=0.015$ ) (Apéndice 1.3.1.), sin embargo, se puede observar que el factor tiempo tiene un mayor efecto de dicho parámetro ( $p=0.000$ ) en comparación con el factor tratamiento ( $p=0.013$ ) y esto se puede ver reflejado en la Figura 57, al tener que la variación del pH es muy semejante en los

diferentes tratamientos (esferas), no obstante, este parámetro es distinto en el tiempo, teniendo que al tiempo de contacto de 0 h (solución del colorante azo antes de tratarla con las diferentes esferas) el pH es de  $5.6 \pm 0.1$ , mientras que a los demás tiempos (1–6 h) dicho parámetro es muy parecido con un  $7.8 \pm 0.3$ . Este aumento del pH se puede deber a que las diferentes esferas continuaban estando alcalinizadas con la solución de NaOH 0.05M (pH~12.3) de la última etapa de su síntesis a pesar de los lavados que se les hizo con agua desionizada para tratar de remover al máximo posible el remanente de este reactivo químico. Por lo tanto, se puede decir que el experimento de degradación del rojo de metilo se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de este parámetro con leves diferencias en los tratamientos (esferas).



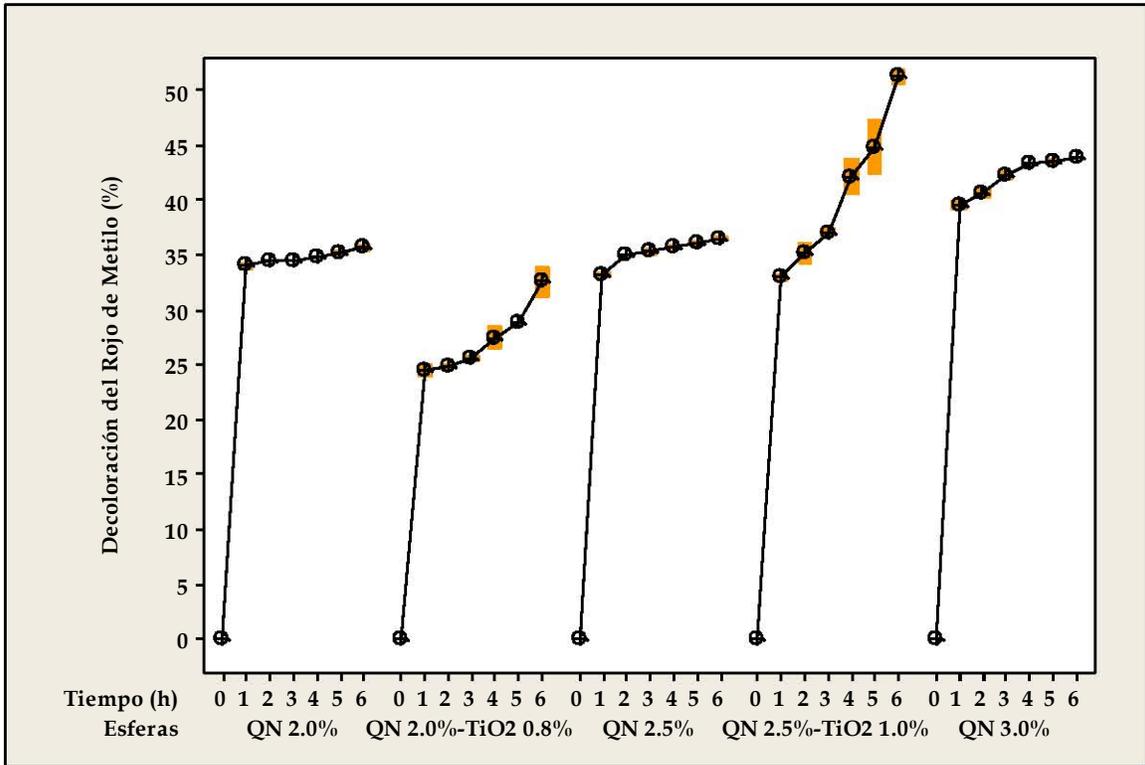
**Figura 57.** Variación del pH de la solución de rojo de metilo 10 mg/L después de haber sido expuesta con las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV.

En la Tabla 24 y Figura 58, se muestra el porcentaje de decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV. De acuerdo al análisis de varianzas, la

interacción entre el tiempo y los tratamientos existe diferencia significativa ( $p=0.000$ ) (Apéndice 1.4.1.). Se puede observar que el porcentaje de decoloración utilizando las diferentes esferas aumenta conforme el tiempo de contacto es mayor, teniendo que el máximo porcentaje se logró al tiempo de 6 h. También, se puede apreciar que el porcentaje de decoloración utilizando las esferas de quitosán aumenta a medida que su concentración es mayor, por lo que el máximo porcentaje se alcanzó utilizando las esferas de quitosán 3.0% con un  $43.89\pm 0.03\%$ . Al igual que en las esferas de quitosán, lo mismo sucede con el porcentaje de decoloración y la concentración de las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub>, al tener que el máximo porcentaje se logró utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% (esferas con la mayor concentración de quitosán-TiO<sub>2</sub>) con un  $51.32\pm 0.88\%$ .

**Tabla 24.** Porcentaje de decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV (en el recuadro rojo se muestran los máximos porcentajes).

Esferas	Decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L (%)					
	Tiempo (h)					
	1	2	3	4	5	6
QN 2.0%	34.07±0.35	34.50±0.01	34.54±0.01	34.93±0.05	35.21±0.24	<b>35.71±0.33</b>
QN 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8%	24.59±0.76	24.98±0.25	25.61±0.34	27.53±1.51	28.82±0.13	<b>32.62±2.03</b>
QN 2.5%	33.23±0.22	34.98±0.11	35.35±0.31	35.80±0.22	36.20±0.29	<b>36.58±0.12</b>
QN 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0%	32.99±0.34	35.23±1.28	37.07±0.41	42.19±2.11	44.93±3.41	<b>51.32±0.88</b>
QN 3.0%	39.58±0.54	40.71±0.54	42.31±0.57	43.32±0.08	43.57±0.15	<b>43.89±0.03</b>



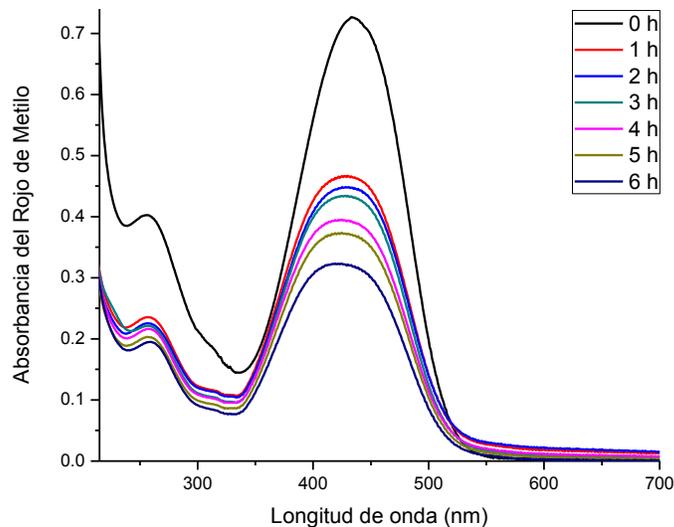
**Figura 58.** Porcentaje de decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV.

Asimismo en la Tabla 24 y Figura 58, se puede observar que el porcentaje de decoloración del rojo de metilo utilizando las diferentes esferas de quitosán es muy semejante desde el tiempo de contacto de 1 h, sin embargo, este comportamiento es distinto al utilizar las diferentes esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub>, teniendo que el porcentaje de decoloración aumenta en mayor medida a pesar de que estas esferas mostraron el mínimo porcentaje de absorción de agua en comparación con las esferas de quitosán (Tabla 25), a tal punto en que las esferas de quitosán 2.0%-TiO<sub>2</sub> 0.8% lograron un porcentaje de decoloración del rojo de metilo muy parecido con respecto a las esferas de quitosán 2.0 y 2.5%, mientras que las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% alcanzaron un porcentaje de decoloración mayor en comparación con las esferas de quitosán 3.0%. Por lo tanto, esto nos permite llegar a una conclusión en cuanto los procesos que se están llevando a cabo en este experimento, al tener que las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> aparte de que realizan el proceso de adsorción del rojo de metilo como lo hacen las esferas de quitosán en su totalidad, también llevan a cabo el proceso de degradación del colorante azo, aunque en menor medida.

**Tabla 25.** Porcentaje de absorción de agua y decoloración del rojo de metilo utilizando las diferentes esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub>.

Esferas	Absorción de agua (%)	Decoloración del rojo de metilo (%)
QN 2.0%	67.48±2.02	35.71±0.33
QN 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8%	52.88±2.75	32.62±2.03
QN 2.5%	61.39±3.68	36.58±0.12
QN 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0%	57.96±2.53	51.32±0.88
QN 3.0%	68.97±1.24	43.89±0.03

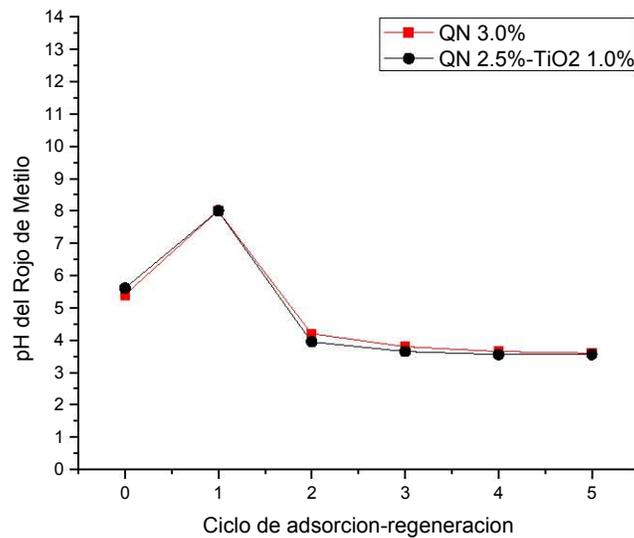
Debido a que el máximo porcentaje de decoloración del rojo de metilo se logró utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0%, en la Figura 59 se muestra el espectro de absorción UV-Visible de la decoloración de la solución de rojo de metilo utilizando estas esferas a los diferentes tiempos de contacto bajo luz UV, manifestándose esta decoloración con la disminución de la absorbancia.



**Figura 59.** Espectro de absorción UV-Visible de la decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% a los diferentes tiempos de contacto bajo luz UV.

## ***4.9. Reciclaje de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub> para la Degradación Fotocatalítica del Rojo de Metilo***

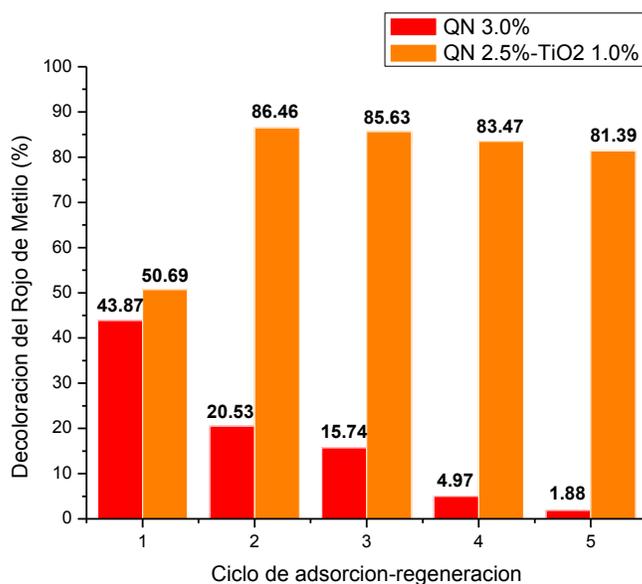
Con el fin de conocer la capacidad de reutilización de las esferas para la decoloración del rojo de metilo, los diferentes tipos de esferas con los que lograron el máximo porcentaje de decoloración (quitosán 3.0% y quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0%), se expusieron en una solución del colorante azo bajo las mismas condiciones que el experimento de degradación fotocatalítica (Sección 3.11.), con la diferencia en que estas esferas sólo se expusieron al tiempo de contacto de 6 h en varios ciclos de adsorción-regeneración, debido a que a este tiempo se alcanzó el máximo porcentaje de decoloración. En la Figura 60, se puede observar que las soluciones de rojo de metilo tratadas con los diferentes tipos de esferas mostraron una variación del pH muy semejante tras la realización de los 5 ciclos de adsorción-regeneración, teniendo que al ciclo 0 (solución del colorante azo antes de tratarla con estas esferas) el pH es de  $5.5 \pm 0.1$ , al primer ciclo aumenta a  $8.0 \pm 0.0$ , mientras que al segundo ciclo disminuye manteniéndose casi constante hasta el último ciclo a  $4.0 \pm 0.2$ . Este aumento del pH en el primer ciclo se puede deber a la misma razón que se mencionó anteriormente en el experimento de degradación fotocatalítica (Sección 4.8.), mientras que la disminución del pH a partir del segundo ciclo puede ser debido a que los diferentes tipos de esferas se acidificaron con la solución de EDTA 0.05M (pH~4.3) que se utilizó para la desorción del rojo de metilo a pesar de los lavados que se les hizo con agua destilada para tratar de remover al máximo posible el remanente de este agente quelante.



**Figura 60.** Variación del pH de la solución de rojo de metilo 10 mg/L después de haber sido expuesta con las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.

En la Figura 61, se puede observar que en el primer ciclo de adsorción-regeneración, los porcentajes de decoloración del rojo de metilo utilizando las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% son muy semejantes al del experimento de degradación fotocatalítica (Sección 4.8.), sin embargo, este comportamiento es muy diferente en los demás ciclos, teniendo que el porcentaje de decoloración utilizando las esferas de quitosán 3.0% disminuye significativamente conforme se utilizan en cada uno de los ciclos habiendo una pérdida en el último ciclo del 95.72% en comparación con el valor del primer ciclo (Figura 62 y 63), mientras que el porcentaje de decoloración utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% aumenta significativamente habiendo una mejora en el segundo ciclo del 70.57% con respecto al valor del primer ciclo, mostrando una leve disminución en los demás ciclos con una pérdida del 5.86% en el último ciclo en comparación con el valor del segundo ciclo (Figura 64 y 65). Esta disminución del porcentaje de decoloración que presentaron las esferas de quitosán 3.0% se puede deber ya sea a un envenenamiento de estas esferas con el colorante azo o bien a una modificación de los grupos funcionales de dichas esferas que los hace menos afines al rojo de metilo de acuerdo con Díaz *et al.*, 2007 y García *et al.*, 2010. Mientras que el aumento del porcentaje

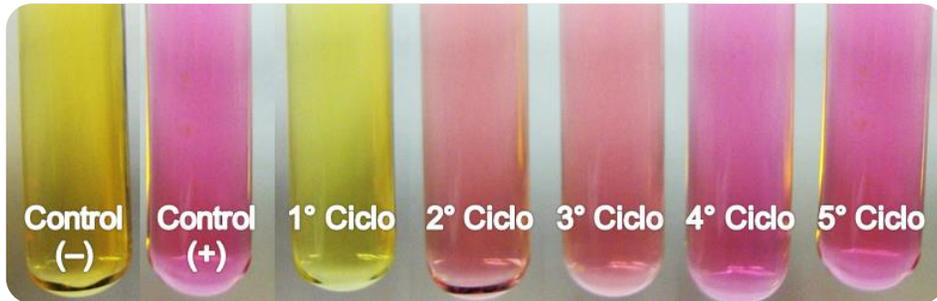
de decoloración que exhibieron las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% puede ser debido a que la acidificación con la solución de EDTA 0.05M haya modificado a los grupos funcionales de estas esferas favoreciendo la degradación del colorante azo hasta un 86.46% en el segundo ciclo. Una razón por la que la degradación del rojo de metilo no haya alcanzado el 100% se puede deber a que el TiO<sub>2</sub> no pueda mostrar su poder oxidativo al estar inmovilizado en las matrices del quitosán, además, según Li *et al.*, 2008 y Li *et al.*, 2007 mencionan que incluso con el TiO<sub>2</sub> puro, la degradación fotocatalítica difícilmente puede alcanzar el 100% debido a que existen algunos factores que afectan la eficiencia de degradación tales como la naturaleza y concentración del colorante, la pureza y concentración del TiO<sub>2</sub>, la agitación, el pH, la radiación UV, entre otros. Por lo tanto, el uso de EDTA como agente quelante para la desorción del colorante azo, por un lado inutiliza a las esferas de quitosán 3.0% para que realicen el proceso de adsorción del rojo de metilo, pero por el otro, favorece a las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% para que lleven a cabo a mayor medida el proceso de degradación del colorante azo.



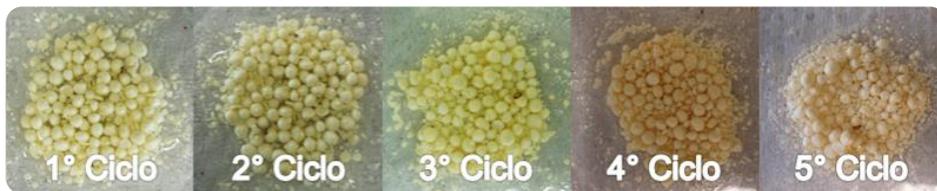
**Figura 61.** Porcentaje de decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.



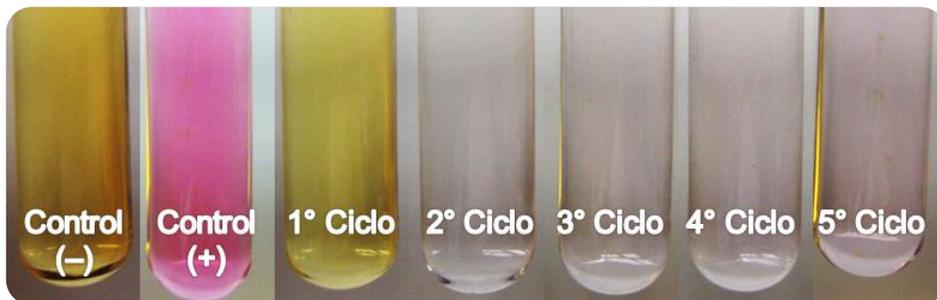
**Figura 62.** Esferas de quitosán 3.0% después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.



**Figura 63.** Decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 3.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.

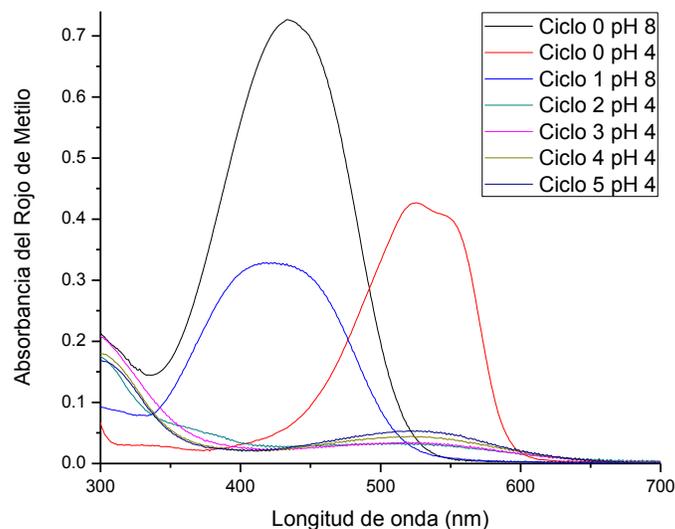


**Figura 64.** Esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.



**Figura 65.** Decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.

Debido a que el máximo porcentaje de decoloración del rojo de metilo se logró utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0%, en la Figura 66 se muestra el espectro de absorción UV-Visible de la decoloración de la solución de rojo de metilo utilizando estas esferas a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración, manifestándose esta decoloración con la disminución de la absorbancia.



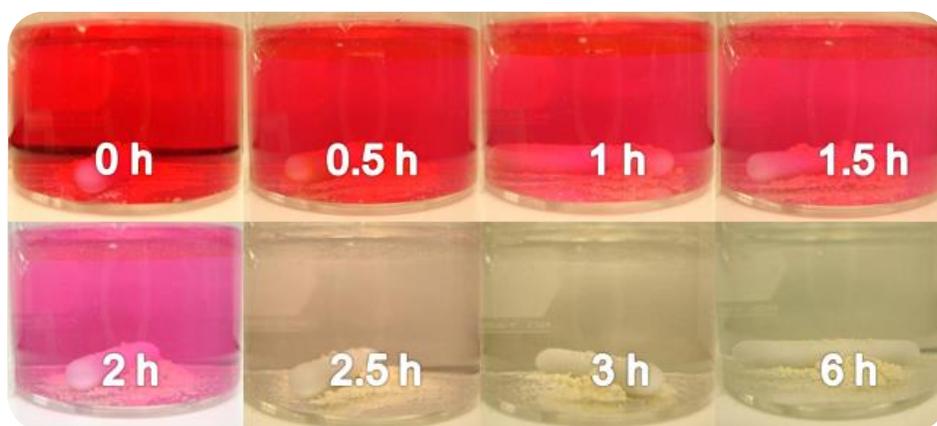
**Figura 66.** Espectro de absorción UV-Visible de la decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% a los diferentes ciclos de adsorción-regeneración.

Desde el punto de vista cualitativo, en la Figura 67 y 68 se muestra la decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% a diferentes tiempos de contacto en el 5° ciclo de adsorción-regeneración. En el caso de la solución de rojo de metilo utilizando las esferas de quitosán 3.0%, se puede observar que a los tiempos de contacto de 0.5-6 h presenta una leve decoloración en comparación con el tiempo de 0 h (solución del colorante azo con pH~4 antes de tratarla con estas esferas), sin embargo, en el caso de la solución de rojo de metilo utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0%, se puede apreciar que su decoloración aumenta conforme el tiempo de contacto es mayor, teniendo que a partir del tiempo de 2.5 h se logra una decoloración significativa con respecto al tiempo de contacto de 0 h (solución del

colorante azo con pH~4 antes de tratarla con estas esferas), por lo que no es necesario esperar un mayor tiempo como en el experimento de degradación fotocatalítica (Sección 4.8.). Por lo tanto, la acidificación de las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% con la solución de EDTA 0.05M no sólo favorece la degradación del rojo de metilo sino también mejora su velocidad de degradación.



**Figura 67.** Decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 3.0% a diferentes tiempos de contacto en el 5° ciclo de adsorción-regeneración.



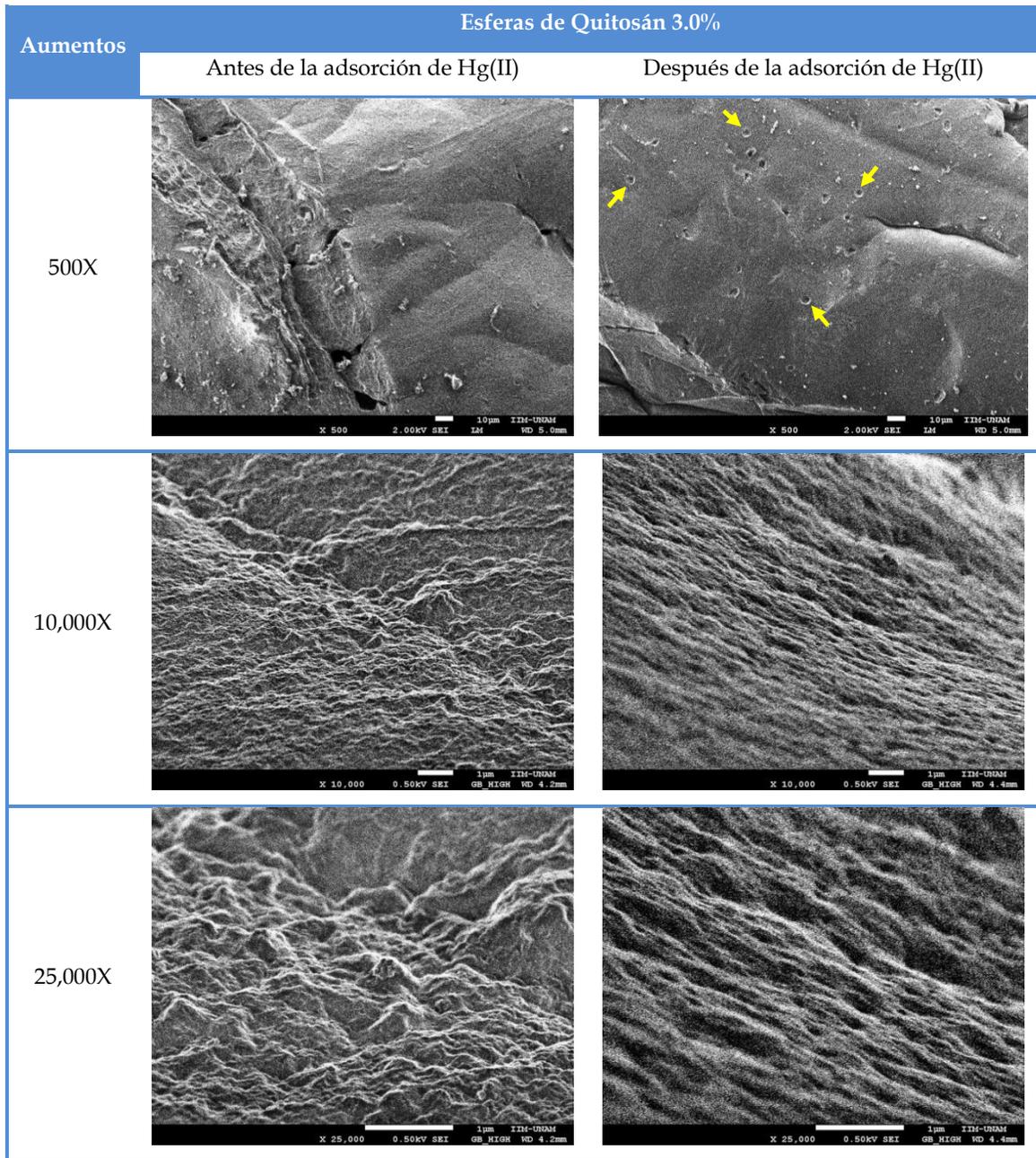
**Figura 68.** Decoloración de la solución de rojo de metilo 10 mg/L utilizando las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% a diferentes tiempos de contacto en el 5° ciclo de adsorción-regeneración.

## ***4.10. Morfología y Composición Química de las Esferas de Quitosán y Quitosán-TiO<sub>2</sub>***

De acuerdo a los resultados del experimento de adsorción y de degradación fotocatalítica (Sección 4.5. y 4.8.), el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II) y de decoloración de la solución de rojo de metilo se logró con las esferas de quitosán 3.0% y quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0%, respectivamente. Por lo tanto, estas esferas se seleccionaron para conocer su morfología y composición química.

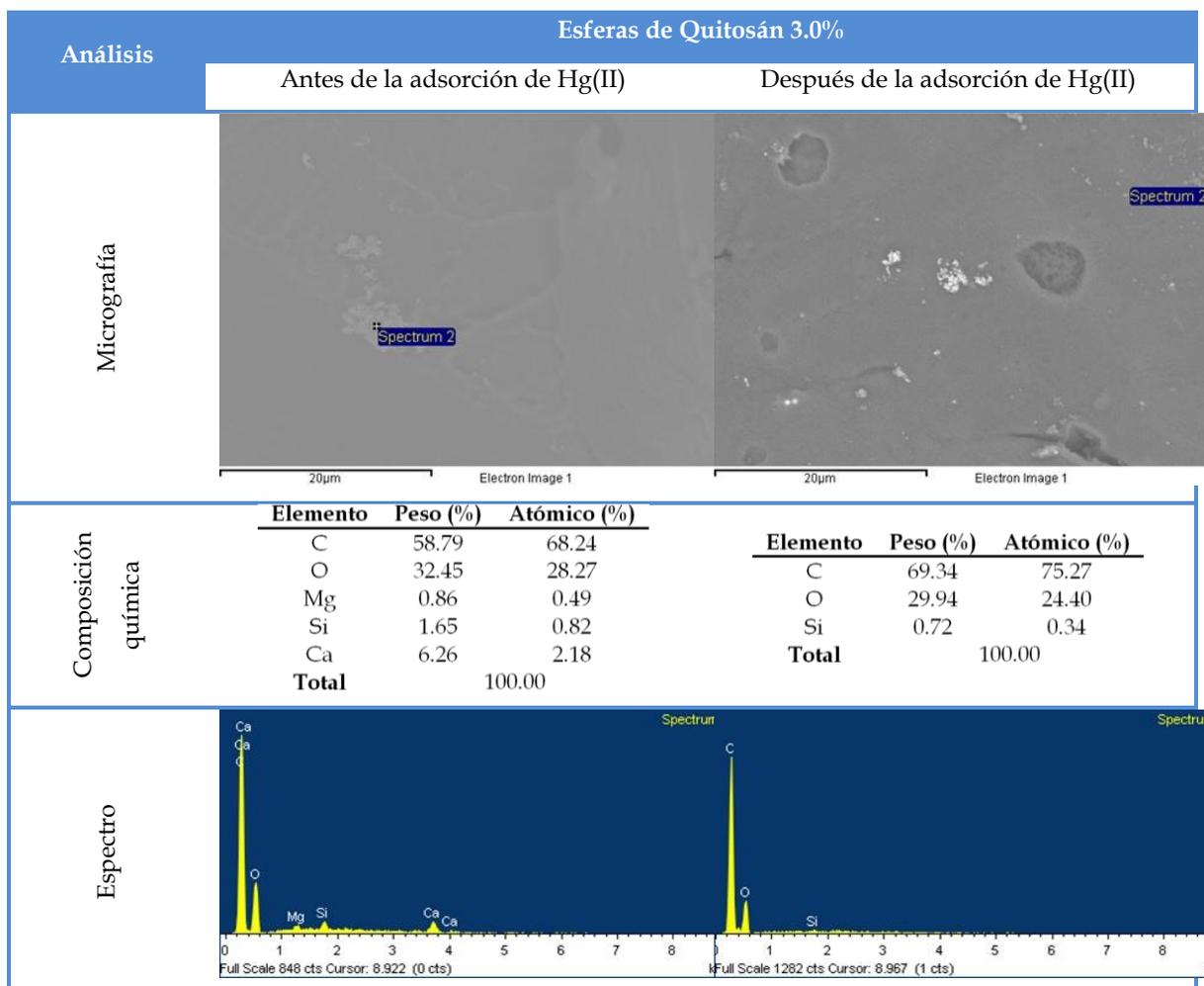
### ***4.10.1. Esferas de Quitosán 3.0% para la Adsorción de Hg(II)***

En la Figura 69, se muestra la morfología superficial de las esferas de quitosán 3.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de Hg(II) 5 mg/L a diferentes aumentos. En el caso de las micrografías de estas esferas a 500X antes y después de la adsorción de Hg(II), se puede observar que la morfología es muy semejante teniendo que ésta es lisa en su mayoría, con la diferencia en que después de la adsorción del metal pesado se pueden apreciar algunas cavidades circulares, pudiendo ser causadas por el desgaste continuo de dichas esferas al estar en contacto con el agua y al choque entre ellas mismas. En cambio, en las micrografías de estas esferas a 10,000 y 25,000X antes de la adsorción de Hg(II) se puede observar una morfología diferente al tener que ésta es muy rugosa, mientras que después de la adsorción del metal pesado se puede apreciar que esta rugosidad se ve más atenuada dejando entrever cierta porosidad, pudiéndose deber también al desgaste que se mencionó anteriormente. De acuerdo con Li *et al.*, 2008 y García *et al.*, 2010, esta rugosidad y porosidad permite que la superficie de contacto sea mayor, y a su vez, hace que se mejore el transporte de los iones hacia los sitios activos del material, siendo en este caso los grupos quelantes -NH<sub>2</sub> e -OH del quitosán.



**Figura 69.** Morfología superficial de las esferas de quitosán 3.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de Hg(II) 5 mg/L a diferentes aumentos.

En la Figura 70, se muestra la composición química puntual de las esferas de quitosán 3.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de Hg(II) 5 mg/L. En las diferentes micrografías de estas esferas se presenta el lugar en donde se llevó a cabo el análisis elemental con la leyenda de "Spectrum #". De acuerdo a este análisis, dichas esferas exhibieron una composición química muy semejante antes y después de la adsorción de Hg(II), teniendo que el carbono (C) y el oxígeno (O) fueron los elementos que se encontraron mayoritariamente en comparación con los demás hallados tales como el calcio (Ca), el silicio (Si) y el magnesio (Mg). Esta composición química de las esferas se debe a que la molécula del quitosán está cargada mayoritariamente de materia orgánica, mientras que la presencia de elementos como el Ca, Si y Mg depende, como ya se había mencionado anteriormente, tanto del origen del biopolímero, así como de las condiciones químicas y del tipo de agua que se utilice en los lavados para su obtención (Miranda y Lizárraga, 2012). Es importante mencionar, que también se esperaba encontrar Hg en la superficie de las esferas después de la adsorción del metal pesado, sin embargo, una razón por la que no se haya detectado este metal se puede deber, por una parte, en que la superficie de las esferas no se haya saturado lo suficiente de Hg(II) debido a que éstas demostraron tener una mayor capacidad de adsorción de acuerdo al experimento que se realizó con el Cu(II) a una alta concentración; y por la otra, en que el análisis elemental por la técnica de Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (XEDS) es puntual (Gómez y Campos, 2009); por lo tanto, se cree que esto hizo que se volviera aún más difícil ubicar un punto en la superficie de las esferas en donde se pudiera detectar la presencia de Hg. Cabe mencionar, que las esferas se analizaron por XEDS aprovechando que esta técnica se encontraba acoplada al Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM), no obstante, otra manera de comprobar la presencia de este metal en las esferas es por la misma técnica que se utilizó para su cuantificación en solución, siendo ésta la Espectrometría de Absorción Atómica (AAS).

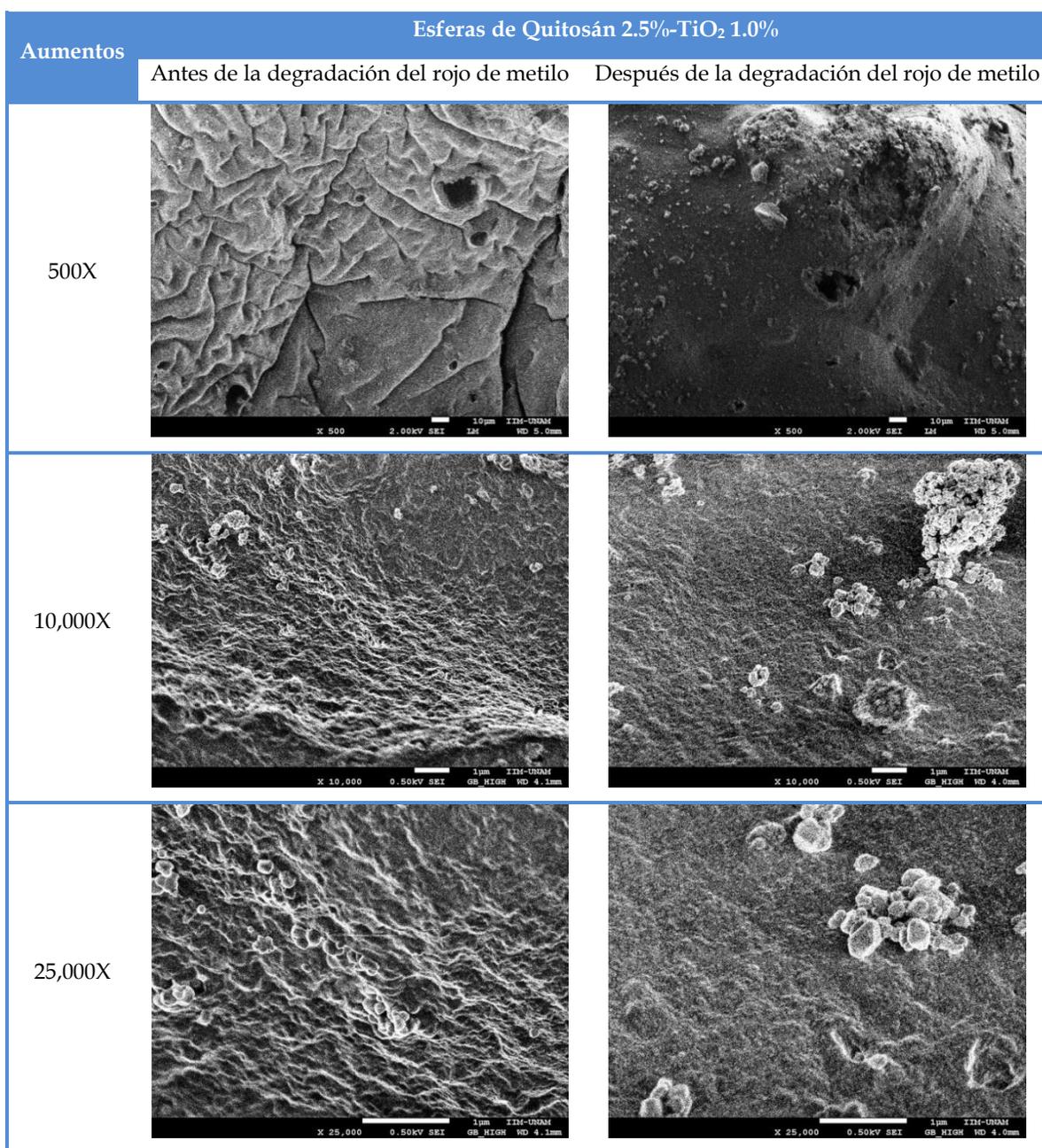


**Figura 70.** Composición química puntual de las esferas de quitosán 3.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de Hg(II) 5 mg/L.

#### ***4.10.2. Esferas de Quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% para la Degradación Fotocatalítica del Rojo de Metilo***

En la Figura 71, se muestra la morfología superficial de las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L a diferentes aumentos. En las diferentes micrografías, se puede observar que la morfología de estas esferas es muy distinta en comparación con la de las esferas de quitosán 3.0%, teniendo que las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% antes de la degradación del rojo de metilo presentan una superficie rugosa al aumento de 500X, volviéndose esta superficie aún más rugosa con algunos gránulos pequeños a 10,000 y 25,000X. De esto, se puede decir que la adición del TiO<sub>2</sub> en la síntesis de las esferas no sólo afecta su capacidad de adsorción y de degradación de acuerdo a los experimentos de la Sección 4.5. y 4.8., sino también su morfología. Por otro lado, se puede apreciar que así como la morfología superficial de las esferas de quitosán 3.0% se ve afectada después de la adsorción de Hg(II), sucede lo mismo con la morfología de las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% después de la degradación del colorante azo, al tener que la rugosidad se ve muy atenuada en los diferentes aumentos a tal punto en que estas esferas exhibieron una superficie lisa con desprendimientos de material al aumento de 500X, pudiéndose deber también al desgaste continuo de dichas esferas al estar en contacto con el agua y al choque entre ellas mismas. Es importante mencionar, que a pesar de que la morfología superficial de las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% se ve modificada después de la degradación del rojo de metilo, se observó que esta modificación morfológica tiene pocos efectos sobre la degradación del colorante azo, al tener que se logró una degradación significativa del rojo de metilo al exponer estas esferas en varios ciclos de adsorción-regeneración con una leve disminución en su rendimiento según el experimento de reciclaje de la Sección 4.9. Otra de las razones por la que se puede deber esta ligera disminución en el rendimiento de las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0%, podría estar relacionada con dicha modificación morfológica, teniendo que al ser más lisa la morfología, la superficie de contacto es menor afectando, de esta manera, el proceso de adsorción y por consecuencia el de degradación del colorante azo, ya que como es bien sabido, para que se pueda llevar a cabo la degradación de la materia orgánica (rojo de metilo) en el catalizador (TiO<sub>2</sub>), es necesario

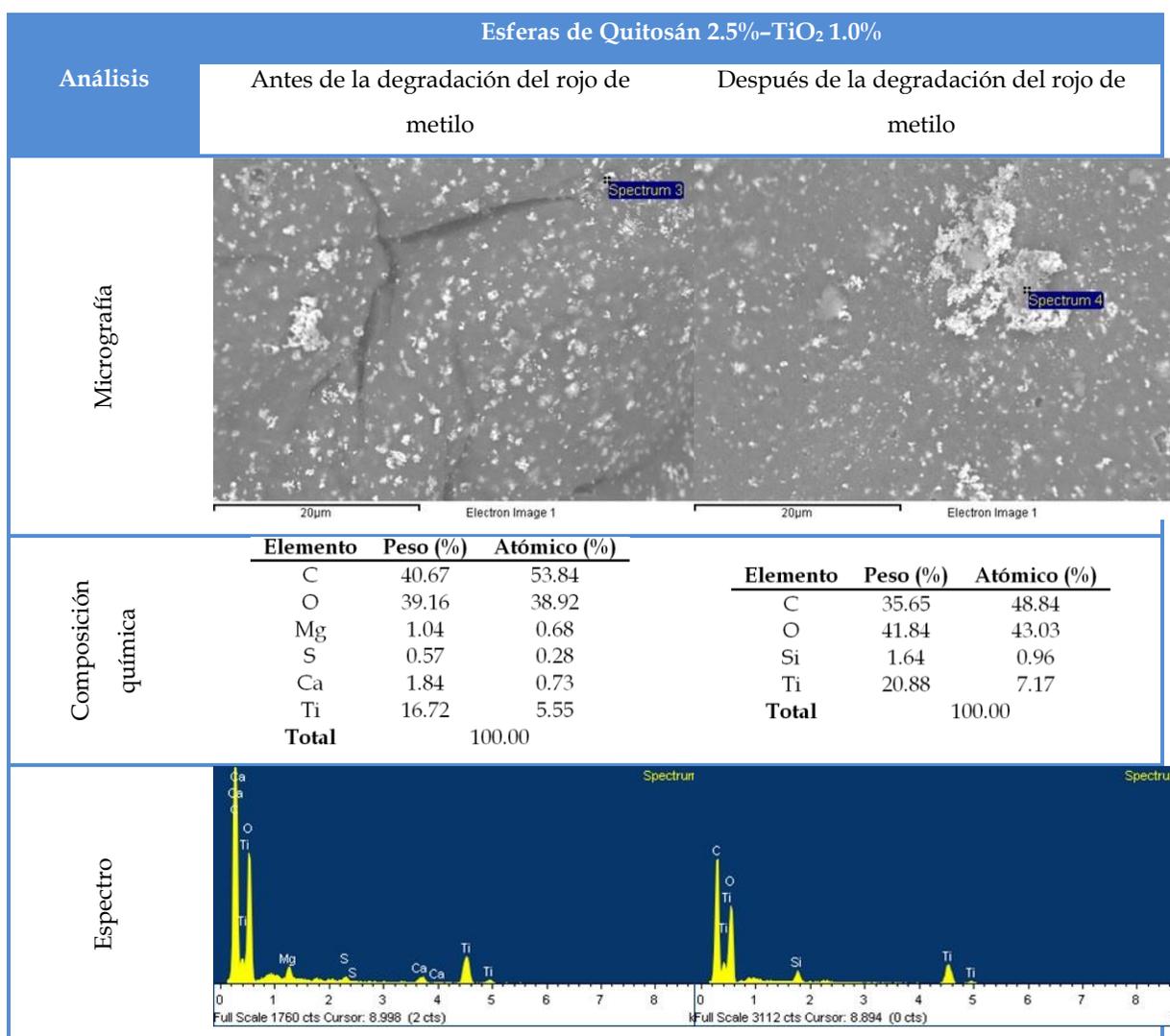
que anteriormente esta materia orgánica sea adsorbida en la superficie de dicho catalizador (Li *et al.*, 2008).



**Figura 71.** Morfología de las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L a diferentes aumentos.

En la Figura 72, se muestra la composición química puntual de las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L. En el análisis elemental, se puede observar que estas esferas presentaron una

composición química muy semejante que la de las esferas de quitosán 3.0% con la diferencia en que también se encontró el elemento titanio (Ti) como resultado de la adición de  $\text{TiO}_2$  en la síntesis de las esferas. En las diferentes micrografías, se puede apreciar que el  $\text{TiO}_2$ , representado como puntos blancos, se dispersó de manera regular en la solución de quitosán a pesar de su viscosidad. Por lo tanto, se puede decir que esta dispersión del  $\text{TiO}_2$  en las matrices del biopolímero, también pudo haber sido un factor importante para que se llevara a cabo una degradación significativa del rojo de metilo en el experimento de reciclaje de la Sección 4.9.



**Figura 72.** Composición química puntual de las esferas de quitosán 2.5%- $\text{TiO}_2$  1.0% antes y después de haber sido expuestas con la solución de rojo de metilo 10 mg/L.

# *Conclusiones*

## **1. Caracterización física y química del quitosán:**

- El quitosán obtenido posee un alto grado de desacetilación del 85.8% y un peso molecular promedio viscosimétrico de 297.5 kDa de acuerdo con el método de titulación potenciométrica y viscosimetría capilar.
- Según el análisis de SEM a un aumento de 500X, la morfología superficial del quitosán obtenido es lisa con acumulación de microestructuras fibrosas y planas en algunos puntos.
- El quitosán obtenido es semicristalino con una composición química muy semejante a la del quitosán comercial de acuerdo al estudio de XRD-P y FT-IR.
- Según el análisis de ICP-OES, el quitosán obtenido no constituye una vía de contaminación con elementos tóxicos al usarlo como bioadsorbente en el tratamiento de aguas residuales.

## **2. Síntesis de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> impresas molecularmente:**

- La viscosidad de las soluciones de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> afecta a la síntesis de las esferas en su forma física y sus propiedades mecánicas.

## **3. Adsorción de Hg(II) por las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub>:**

- La capacidad de absorción de agua que poseen las esferas de quitosán se relaciona con sus propiedades de superficie para la adsorción de Hg(II), sin embargo, no es así con las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub>.
- Las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> logran altos porcentajes de adsorción de Hg(II), no obstante, las esferas de quitosán tienen un mayor efecto sobre el porcentaje de adsorción de Hg(II) en comparación con las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub>.
- Las esferas de quitosán 3.0% alcanzan el máximo porcentaje de adsorción de Hg(II) a una mayor velocidad con un 99.95%.
- La concentración de la solución de Hg(II) tratada con las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> es comparable con la concentración máxima permisible que establece la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996.

- Las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> poseen una mayor capacidad de adsorción de Hg(II) a la concentración evaluada.
- Las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> son semi-selectivas al ion de Hg(II).
- El uso de EDTA para la desorción de Hg(II) permite que las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> sean reutilizables en sucesivos ciclos de adsorción-regeneración sin alguna disminución importante en su desempeño.

#### **4. Degradación fotocatalítica del rojo de metilo por las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub>:**

- La capacidad de absorción de agua que poseen las esferas de quitosán se relaciona con sus propiedades de superficie para la adsorción del rojo de metilo, sin embargo, no es así con las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub>.
- Las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> tienen un mayor efecto sobre el porcentaje de decoloración de la solución de rojo de metilo en comparación con las esferas de quitosán.
- El aumento de la cantidad de TiO<sub>2</sub> en las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> favorece la degradación del rojo de metilo.
- La acidificación de las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> con la solución de EDTA para la desorción del rojo de metilo favorece el porcentaje y velocidad de degradación del rojo de metilo.
- Las esferas de quitosán 2.5%-TiO<sub>2</sub> 1.0% logran el máximo porcentaje de degradación de la solución de rojo de metilo con un 86.46%.
- El uso de EDTA para la desorción del rojo de metilo permite que las esferas de quitosán-TiO<sub>2</sub> sean reutilizables en sucesivos ciclos de adsorción-regeneración con una leve disminución en su desempeño.

#### **5. Morfología y composición química de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub>:**

- Las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> poseen una superficie rugosa y porosa con algunas diferencias morfológicas.
- La rugosidad y porosidad de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> favorece la adsorción de Hg(II) y del rojo de metilo.

- El desgaste en la morfología superficial de las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> después de la adsorción de Hg(II) y de la degradación del rojo de metilo, tiene muy pocos efectos sobre la adsorción del metal pesado y la degradación del colorante azo.
- Las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> son amigables al ambiente debido a que éstas se componen de materiales no tóxicos.

## Referencias

- Zainal, Z., Hui, L.K., Hussein, M.Z., Abdullah, A.H. y Hamadneh, I.(M.K.)R. (2009). Characterization of TiO<sub>2</sub>-chitosan/glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 138-145.
- Li, Q., Su, H. y Tan, T. (2008). Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO<sub>2</sub> adsorbent and its multi-functional performances. *Biochemical Engineering Journal*, 38(2), 212-218.
- Li, Q., Su, H., Li, J. y Tan, T. (2007). Studies of adsorption for heavy metal ions and degradation of methyl orange based on the surface of ion-imprinted adsorbent. *Process Biochemistry*, 42(3), 379-383.
- Miretzky, P. y Cirelli, A.F. (2009). Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 10-23.
- Muthuraman, G. y Teng, T.T. (2009). Extraction of methyl red from industrial wastewater using xylene as an extractant. *Progress in Natural Science*, 19(10), 1215-1220.
- No, H.K., Prinyawiatkul, W. y Meyers, S.P. (2005). Treatment of wastewaters with the biopolymer chitosan. En Yarema, K.J. (Ed.), *Handbook of carbohydrate engineering* (535-562). Boca Ratón: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Wan Ngah, W.S., Teong, L.C. y Hanafiah, M.A.K.M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446-1456.
- Lee, H.C., Jeong, Y.G., Min, B.G., Lyoo, W.S. y Lee, S.C. (2009). Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams. *Fibers and Polymers*, 10(5), 636-642.
- Liu, L.F., Zhang, P.H. y Yang, F.L. (2010). Adsorptive removal of 2,4-DCP from water by fresh or regenerated chitosan/ACF/TiO<sub>2</sub> membrane. *Separation and Purification Technology*, 70(3), 354-361.
- Yang, D., Li, J., Jiang, Z., Lu, L. y Chen, X. (2009). Chitosan/TiO<sub>2</sub> nanocomposite pervaporation membranes for ethanol dehydration. *Chemical Engineering Science*, 64(13), 3130-3137.
- Manahan, S.E. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Barcelona: Reverté; D.F., México: Reverté; UNAM.
- Baird, C. (2001). *Química ambiental* (2a ed.). Barcelona; D.F., México: Reverté.
- Chang, R. y Goldsby, K.A. (2013). *Química* (11a ed.). D.F., México: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V.
- Soderberg, T. (2012). *Organic chemistry with a biological emphasis, volume I*. Morris: University of Minnesota.

- Real Academia Española. (2001). *Diccionario de la lengua española* (22a ed.). Consultado el 3 de Marzo de 2014, de <http://www.rae.es/recursos/diccionarios/drae>
- O'Neil, B. (2011, 13 de Mayo). How much water is really available? Mensaje publicado por <http://waterwiseconsulting.wordpress.com/2011/05/13/how-much-water-is-really-available/>
- World Health Organization. (2010). *Children's exposure to mercury compounds*. Geneva: World Health Organization.
- World Health Organization Regional Office for Europe. (2006). *Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. Copenhagen: Publications WHO Regional Office for Europe.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2012). *Norma oficial mexicana en materia de aguas residuales*. Consultado el 10 de Marzo de 2014, de <http://www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/nom-aguas-residuales>
- Sabnis, R.W. (2008). *Handbook of acid-base indicators*. Boca Ratón: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Miranda, S.P. y Lizárraga, E.G. (2012). Is chitosan a new panacea? Areas of application. En Nedra, D. (Ed.), *The complex world of polysaccharides* (3-46). InTech.
- Lárez, C. (2003). Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(2), 91-109.
- Devlieghere, F., Vermeulen, A. y Debevere, J. (2004). Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology*, 21, 703-714.
- Olteanu, C.E. y Enescu, D. (2007). Chitosan involved tissue engineering and regenerative medicine. *Romanian Biotechnology*, 12, 3217-3233.
- Hidalgo, J.L., Lizárraga, E.G. y Miranda, S.P. (2010). Hidrogeles en aplicaciones biomédicas, *Cuarto Coloquio de Tecnología de la UNAM*, Juriquilla, Querétaro, México, Enero 2010. ISBN: 978-607-02-1192-8.
- Brzeski, M. (1983). Production and application of chitin and chitosan in Poland, chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. *Elsevier Applied Science*, 161-169.
- Sandford, P.A. (1983). Chitosan: comercial uses and potential applications in chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. *Elsevier Applied Science*, 51-69.
- Muzzarelli, R.A.A. y Muzzarelli, C. (2005). Chitosan chemistry: relevance to the biomedical sciences. *Advances in Polymer Science*, 186, 151-209.
- Gómez, M.E. y Campos A. (2009). *Histología, embriología e ingeniería tisular bucodental* (3a ed.). D.F., México: Médica Panamericana.

- Hernández, H. y Espejo, E. (2002). *Mecánica de fractura y análisis de falla*. Colombia: Colección Sede.
- Universitat Politècnica de València. (2012). *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo*. Consultado el 17 de Marzo de 2014, de <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>
- Atkins, P. y Jones, L. (2006). *Principios de química: los caminos del descubrimiento* (3a ed.). Buenos Aires: Médica Panamericana.
- Quiñones, C.A. (2012). *Difracción de rayos X: un enfoque experimental*. (Tesis de maestría). Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Universidad Nacional de Callao; Callao, Perú.
- Buquet, A. (2006). *Manual de criminalística moderna: la ciencia y la investigación de la prueba*. D.F., México; Buenos Aires; Madrid: Siglo XXI.
- Bailey, P.S. y Bailey, C.A. (1998). *Química orgánica. Conceptos y aplicaciones* (5a ed.). Naucalpan de Juárez: Prentice Hall Hispanoamericana.
- Martín, B., Nicolás, M.J. y López, B. (2012). Espectrometría de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier. *Reduca*, 4(10), 53.
- Amador, J. (2010). Ensayos espectrometría óptica atómica. *Temas de Ciencia y Tecnología*, 14(41), 3-10.
- Silva, M.C. y García, M.J. (2006). *Técnico especialista en laboratorio de atención primaria del instituto catalán de la salud*. Sevilla: Mad.
- Abburra, R. (2007). *Evaluación y control de los impactos generados por sustancias y residuos no convencionales*. Córdoba: Brujas.
- Owen, T. (2000). *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna. Conceptos básicos*. Alemania: Agilent Technologies.
- Skoog, D.A. (2008). *Principios de análisis instrumental*. D.F., México: Cengage Learning.
- Yang, S., Zhang, H., Shi, Y. y Wan, A. (2013). The latest applications of chitin and chitosan in wastewater treatment. *Advanced Materials Research*, 666, 151-157.
- Díaz, E., Villarán, M.C., Río, F., Ramírez, C.A. y Lorenzo, L. (2007). Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> y Co<sup>2+</sup>. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8(1), 20-37.
- Lourenco, N.D., Novais, J.M. y Pinheiro, H.M. (2001). Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal of Biotechnology*, 89, 163-174.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. y Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255.

- Gemeay, A.H., Mansour, I.A., El-Sharkawy, R.G. y Zaki, A.B. (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193, 109-120.
- Hai, F., Yamamoto, K. y Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Review in Environmental and Science Technology*, 37, 315-377.
- Verma, P., Baldrian, P. y Nerud, F. (2003). Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt (II)/ascorbic acid/hydrogen peroxide system. *Chemosphere*, 50, 975-979.
- Solpan, D., Güven, O., Takács, E., Wojnárovits, L. y Dajka, K. (2003). High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of azo dyes: steady-state gamma radiolysis experiments. *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 531-534.
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N. y Pattabhi, S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 87, 129-132.
- Hunger, K. (2003). *Industrial dyes chemistry, properties, applications* (3a ed.). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Dos Santos, A., Cervantes, F. y Van Lier, J. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98, 2369-2385.
- Finar, I.L. (1959). *Química orgánica. Principios fundamentales*. Madrid: Alhambra.
- Fonseca, G.A. (2012). *Degradación de colorantes tipo azo con ZnO nanoestructurado soportado*. (Tesis de maestría). Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México; D.F., México.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco, J. y Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overviews and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- An, T.C., Zhu, X.H. y Xiong, Y. (2002). Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor. *Chemosphere*, 46, 897-903.
- Ying, S.A., Mohd, G.T.I. y Abdul, R.S. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. *Applied Catalysis A: General*, 389, 1-8.
- Chatterjee, D. y Dasgupta, S. (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 186-205.
- Herrmann, J., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S. y Blanco, J. (1999). Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect

- between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catalysis Today*, 54, 255–265.
- Modirshahla, N., Hassani, A., Behnajady, M.A. y Rahbarfam, R. (2011). Effect of operational parameters on decolorization of acid yellow 23 from wastewater by UV irradiation using ZnO and ZnO/SnO<sub>2</sub> photocatalysts. *Desalination*, 271, 187–192.
- García, L., García, B., Antonio, R.C., Zabala, R.E., Granados, M., Dadó, I.I., Reyes, J. y Luna, J.G. (2010). Síntesis y caracterización de esferas de quitosano-EGDE-PVA para adsorción de Cu(II). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11(7), 541–549.
- Bizarro, M., Sánchez-Arzate, A., Garduño-Wilches, I., Alonso, J.C. y Ortiz, A. (2010). Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties. *Catalysis Today*, 166, 129–134.
- Miranda, S.P. (2000). Proceso para la extracción de quitina a partir de crustáceos y su conversión a quitosán. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, México, No. de patente 293022, No. de expediente 005444, No. de folio 1175930–5.
- Hidalgo, J.L. y Miranda, S.P. (2012). Caracterización del quitosán para aplicación en el tratamiento de aguas, *Segundo Congreso de Tecnología de la UNAM*, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, Junio 4–6 2012. ISBN: 978–607–02–3266–4.
- Hidalgo, J.L. y Miranda, S.P. (2013). *Caracterización del quitosán: grado de desacetilación y peso molecular*. (Manual). Cuautitlán Izcalli: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Hidalgo, C., Suárez, Y. y Fernández, M. (2008). Validación de una técnica potenciométrica para determinar el grado de desacetilación de la quitosana. *Ars Pharm*, 49(3), 245–257.
- De Alvarenga, E.S. (2011). Characterization and properties of chitosan. En Elnashar, M. (Ed.), *Biotechnology of biopolymers* (91–108). InTech.
- Hernández, H., Águila, E., Flores, O., Viveros, E.L. y Ramos, E. (2009). Obtención y caracterización del quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Superficies y Vacío*, 22(3), 57–60.
- Hidalgo, J.L. y Miranda, S.P. (2009). Secuencia y dimensionamiento de las ecuaciones para determinar el peso molecular viscosimétrico de diferentes quitosanos obtenidos por vía química, *Tercer Coloquio de Tecnología de la UNAM*, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, Junio 2009.
- Kasaai, M.R. (2007). Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydrate Polymers*, 68, 477–488.
- Deutscher, M.P. (1990). *Methods in enzymology. Guide to protein purification*. San Diego: Academic Press, Inc.

- Mármol, Z., Páez, G., Rincón, M., Araujo, K., Aiello, C., Chandler, C. y Gutiérrez, E. (2011). Quitina y quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones. *Revista Tecnocientífica URU*, 53-58.
- De la Paz, N., Fernández, M., López, O.D., Nogueira, A., García, C.M., Pérez, D., Tobella, J.L., Montes de Oca, Y. y Díaz, D. (2012). Optimización del proceso de obtención de quitosano derivada de la quitina de langosta. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(3), 103-116.
- Fuentes, L.B. y Pastor, A. (2009). Preparación, caracterización y evaluación de películas de quitosano proveniente de calamar gigante "*Dosidicus gigas*" para uso médico. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 75(1), 3-11.
- Escobar, D.M., Urrea, C.A., Gutiérrez, M. y Zapata, P.A. (2011). Producción de matrices de quitosano extraído de crustáceos. *Revista Ingeniería Biomédica*, 5(9), 20-25.
- Suyatma, N.E., Copinet, A., Legin, E., Fricoteaux, F. y Coma, V. (2011). Different grafting techniques on chitosan. *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 166-171.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (1989). *Nutrientes esenciales-minerales*. Consultado el 24 de Marzo de 2014, de <http://www.fao.org/docrep/field/003/ab492s/ab492s04.htm>
- Son, B.C., Park, K., Song, S.H. y Yoo, Y.J. (2004). Selective biosorption of mixed heavy metal ions using polysaccharides. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21(6), 1168-1172.
- Ninomiya, T., Oshita, K., Oshima, M. y Motomizu, S. (2003). Synthesis of dithiocarbamate-chitosan resin and its adsorption behavior for trace metals. *Bunseki Kagaku*, 52, 811-818.
- Li, N., Bai, R. y Liu, C. (2005). Enhanced and selective adsorption of mercury ions on chitosan beads grafted with polyacrylamide via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Langmuir*, 21(25), 11780-11787.

# Apéndices

## 1. Análisis Estadísticos

### 1.1. Absorción de agua por las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub>.

#### 1.1.1. Análisis de varianzas (ANOVA) para experimentos de un solo factor:

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Tratamiento	4	534.28	133.57	20.18	0.000
Error	10	66.19	6.62		
Total	14	600.47			

\* Valores de  $p \leq 0.05$  son estadísticamente significativos.

#### 1.1.2. Análisis *post hoc* mediante la prueba de Tukey para determinar las diferencias significativas en los tratamientos:

Tratamiento (Esferas)	Absorción de agua (%)		1	2	3	4
	Media	Desv. Est.				
QN 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8%	52.88	2.75	a			
QN 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0%	57.96	2.53	a	b		
QN 2.5%	61.39	3.68		b	c	
QN 2.0%	67.48	2.02			c	d
QN 3.0%	68.97	1.24				d

\* Medias con letra diferente son estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ ).

### 1.2. Adsorción de Hg(II) por las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los diferentes tiempos de contacto.

#### 1.2.1. Análisis de varianzas (ANOVA) para experimentos de dos factores:

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Tratamiento	4	47.9	12.0	1.07	0.385
Tiempo	6	84214.2	14035.7	1255.57	0.000
Interacción	24	252.4	10.5	0.94	0.555
Error	35	391.3	11.2		
Total	69	84905.9			

\* Valores de  $p \leq 0.05$  son estadísticamente significativos.

1.2.2. Análisis *post hoc* mediante la prueba de Tukey del factor tiempo para determinar las diferencias significativas:

Tiempo (h)	Adsorción de Hg(II) (%)		1	2
	Media	Desv. Est.		
0	0.00	0.00	a	
1	95.78	8.40	b	
2	98.97	2.49	b	
3	99.86	0.08	b	
4	99.90	0.07	b	
5	99.86	0.09	b	
6	99.89	0.07	b	

\* Medias con letra diferente son estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ ).

### 1.3. pH de las soluciones del rojo de metilo expuestas con las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV.

1.3.1. Análisis de varianzas (ANOVA) para experimentos de dos factores:

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Tratamiento	4	0.5220	0.13050	3.71	0.013
Tiempo	6	44.5434	7.42390	211.25	0.000
Interacción	24	1.8880	0.07867	2.24	0.015
Error	35	1.2300	0.03514		
Total	69	48.1834			

\* Valores de  $p \leq 0.05$  son estadísticamente significativos.

1.3.2. Análisis *post hoc* mediante la prueba de Tukey de la interacción Tiempo-Tratamiento para determinar las diferencias significativas:

Tratamiento (Esferas)	Tiempo (h)	pH		1	2	3	4
		Media	Desv. Est.				
QN 2.0%	0	5.6	0.0	d			
	1	8.1	0.1	a	b		
	2	7.8	0.1	a	b	c	
	3	7.7	0.1	a	b	c	
	4	7.8	0.2	a	b	c	
	5	7.3	0.2			c	
	6	7.7	0.1	a	b	c	
QN 2.0%-TiO <sub>2</sub> 0.8%	0	5.6	0.0	d			

	1	7.8	0.1	a b c
	2	7.9	0.0	a b c
	3	7.8	0.1	a b c
	4	8.1	0.1	a b
	5	7.7	0.1	a b c
	6	7.9	0.2	a b c
QN 2.5%	0	5.7	0.0	d
	1	7.9	0.2	a b c
	2	7.9	0.1	a b c
	3	7.6	0.1	a b c
	4	8.0	0.4	a b c
	5	7.9	0.2	a b c
	6	7.6	0.0	a b c
QN 2.5%-TiO <sub>2</sub> 1.0%	0	5.6	0.0	d
	1	8.0	0.3	a b c
	2	8.1	0.1	a b
	3	8.1	0.1	a b
	4	7.9	0.4	a b c
	5	7.9	0.1	a b c
	6	7.4	0.1	b c
QN 3.0%	0	5.4	0.0	d
	1	7.9	0.1	a b c
	2	7.9	0.1	a b c
	3	8.2	0.4	a
	4	8.2	0.4	a b
	5	8.2	0.4	a
	6	8.0	0.1	a b c

\* Medias con letra diferente son estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ ).

#### 1.4. Degradación fotocatalítica del rojo de metilo por las esferas de quitosán y quitosán-TiO<sub>2</sub> a los distintos tiempos de contacto bajo luz UV.

##### 1.4.1. Análisis de varianzas (ANOVA) para experimentos de dos factores:

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Tratamiento	4	1405.0	351.25	447.41	0.000
Tiempo	6	11497.6	1916.27	2440.87	0.000
Interacción	24	503.4	20.98	26.72	0.000
Error	35	27.5	0.79		
Total	69	13433.5			

\* Valores de  $p \leq 0.05$  son estadísticamente significativos.

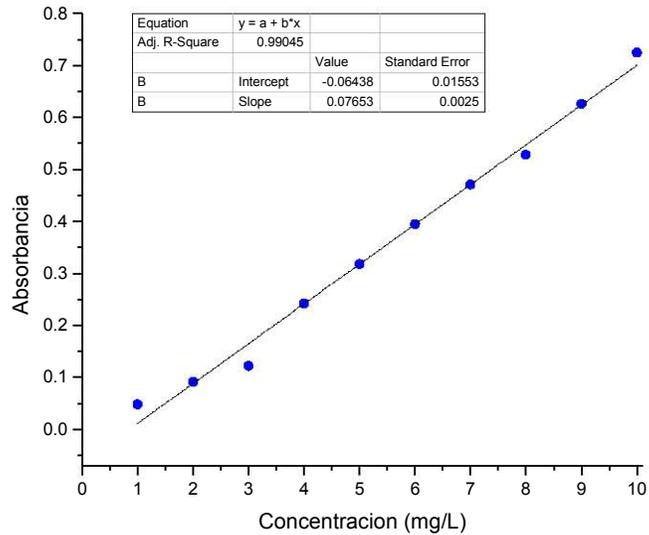
1.4.2. Análisis *post hoc* mediante la prueba de Tukey de la interacción Tiempo-Tratamiento para determinar las diferencias significativas:

Tratamiento (Esferas)	Tiempo (h)	pH													
		Media	Desv. Est.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
QN 2.0%	0	0.00	0.00												1
	1	34.07	0.35							g	h	i			
	2	34.50	0.01							g	h	i			
	3	34.54	0.01							g	h	i			
	4	34.93	0.05							g	h	i			
	5	35.21	0.24							g	h	i			
	6	35.71	0.33							g	h	i			
QN 2.0%-TiO2 0.8%	0	0.00	0.00												1
	1	24.59	0.76												k
	2	24.98	0.26												k
	3	25.61	0.34										j	k	
	4	27.53	1.51										j	k	
	5	28.82	0.13										j		
	6	32.62	2.03										i		
QN 2.5%	0	0.00	0.00												1
	1	33.23	0.22									h	i		
	2	34.98	0.11							g	h	i			
	3	35.35	0.31							g	h	i			
	4	35.80	0.22							g	h	i			
	5	36.20	0.29							f	g	h	i		
	6	36.58	0.12							f	g	h			
QN 2.5%-TiO2 1.0%	0	0.00	0.00												1
	1	32.99	0.34									h	i		
	2	35.23	1.28								g	h	i		
	3	37.07	0.41							e	f	g			
	4	42.19	2.11				b	c	d						
	5	44.93	3.41				b								
	6	51.32	0.88				a								
QN 3.0%	0	0.00	0.00												1
	1	39.58	0.54						d	e	f				
	2	40.71	0.54							c	d	e			
	3	42.31	0.57				b	c	d						
	4	43.32	0.09				b	c							
	5	43.57	0.15				b	c							
	6	43.89	0.03				b	c							

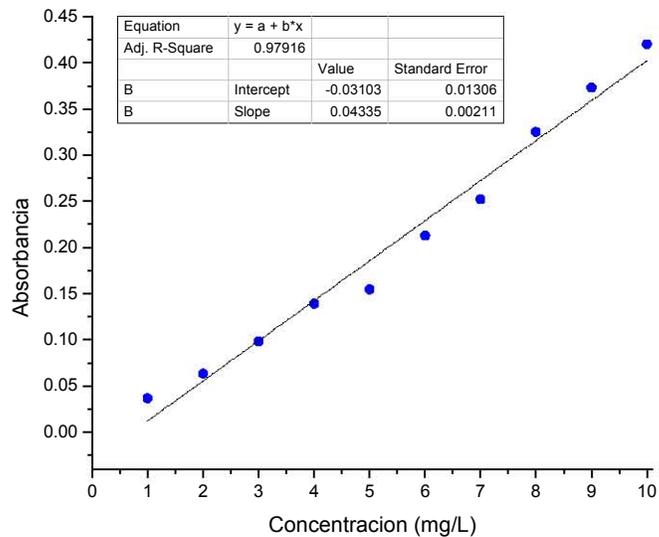
\* Medias con letra diferente son estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ ).

## 2. Curvas de Calibración del Rojo de Metilo

### 2.1. Curva de calibración de la solución de rojo de metilo a diferentes concentraciones (1-10 mg/L) a pH~7.8.



### 2.2. Curva de calibración de la solución de rojo de metilo a diferentes concentraciones (1-10 mg/L) a pH~4.0.



### 2.3. Curva de calibración de la solución de rojo de metilo a diferentes concentraciones (1-10 mg/L) a pH~8.0.

