



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

Evaluación de la disminución de Pb^{2+} contenido en agua mediante membranas
cerámicas ($\alpha-Al_2O_3$, ZrO_2 y TiO_2) impregnadas con quitosano

Que como parte de los requisitos para obtener Grado de
Maestro en Ciencia y Tecnología Ambiental

Presenta:

I.Q. María Fernanda Munguía Quintero

Dirigido por:

Dr. Víctor Pérez Moreno

Dr. Víctor Pérez Moreno
Presidente

Dr. Miguel Angel Ramos López
Secretario

Dr. Rufino Nava Mendoza
Vocal

Dr. José Alberto Rodríguez Morales
Suplente

Dr. Miguel Ángel Rea López
Suplente

Centro Universitario. Querétaro, Qro.
Agosto del 2019
México

Este trabajo está dedicado a:

Mis padres;

Maricela Quintero Lugo y Ernesto Julio Munguía Quiroz.

Por siempre confiar en mí y enseñarme que puedo realizar lo que me proponga. Y, especialmente, gracias por todo el amor incondicional que siempre me han brindado.

A mis hermanos;

María José Munguía Quintero,

Ernesto Julio Munguía Quintero.

A mi pareja;

Luis Gerardo Cruz Flores.

Gracias por acompañarme en este camino que hemos decidido vivir juntos.

Al resto de mi familia y a todas las personas que representan algo importante para mí.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro por haberme permitido cursar este posgrado que representa un gran y firme pilar para mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para llevar a cabo este posgrado.

Al Fondo para el Fortalecimiento de la Investigación (FOFI-UAQ), por los recursos otorgados para la realización de este proyecto.

Al Dr. Víctor Pérez Moreno, por darme la oportunidad de trabajar con él, por brindarme el apoyo a lo largo de la maestría y la elaboración de este proyecto.

A mis sinodales Dr. Miguel Angel Ramos López, Dr. Rufino Nava Mendoza, Dr. José Alberto Rodríguez Morales y Dr. Miguel Ángel Rea López por la revisión, crítica y contribuciones a lo largo de este proyecto.

A los profesores de la Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental por compartir sus conocimientos y experiencias.

A mis compañeros de la maestría Mirelle, Alexandra, Edwin, Nathanael y Carmen por las experiencias compartidas a lo largo de la maestría y por su apoyo en la elaboración de este proyecto.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) por las caracterizaciones SEM y XPS realizadas a los materiales.

Al Centro de Estudios Académicos sobre Contaminación Ambiental (CEACA) por los análisis de determinación de Pb(II) en agua y análisis FTIR.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	12
2. JUSTIFICACIÓN	15
3. ANTECEDENTES	17
3.1 Generalidades del agua	17
3.2 Tratamientos de agua residual	18
3.2.1 Pretratamientos y tratamientos primarios	18
3.2.2 Tratamientos secundarios	18
3.2.3 Tratamientos terciarios	18
3.3 Metales pesados	19
3.3.1 Contaminación por metales pesados	19
3.3.2 Plomo	20
3.3.3 Fuentes de contaminación del plomo	20
3.3.4 Efectos nocivos del plomo	20
3.3.5 Límites permisibles del plomo en agua	21
3.4 Técnicas de remoción de metales pesados	21
3.4.1 Coagulación-floculación	21
3.4.2 Precipitación química	21
3.4.3 Intercambio iónico	22
3.4.4 Adsorción	23
3.4.5 Filtración con membranas	23
3.5 Membranas	24
3.5.1 Clasificación de las membranas	24
3.5.2 Caracterización de membranas	25
3.5.3 Aplicaciones de membranas	27
3.6 Membranas cerámicas	27
3.6.1 Modificación de membranas cerámicas	28
3.7 Quitina y quitosano	29
3.7.1 Quitina	29
3.7.2 Quitosano	30

3.7.2	Aplicaciones del quitosano	31
3.7.3	Quitosano-glutaraldehído	31
3.7.4	Enlace covalente de coordinación	34
3.7.5	Quitosano – Pb(II)	34
4.	HIPÓTESIS	35
5.	OBJETIVOS	36
5.1	Objetivo general.....	36
5.2	Objetivos específicos.....	36
6.	METODOLOGÍA	37
6.1	Impregnación de membranas cerámicas con quitosano	37
6.1.1	Impregnación con quitosano	38
6.2	Caracterización de las membranas impregnadas con quitosano	40
6.2.1	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	40
6.2.2	Difracción de rayos X (DRX)	40
6.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	41
6.3	Evaluación de la eficiencia de membranas cerámicas impregnadas con quitosano en la disminución de plomo	41
6.3.1	Preparación de la muestra	41
6.3.2	Experimento de disminución de plomo.....	41
6.3.3	Identificación de los determinantes de eficiencia de remoción.....	44
6.3.4	Análisis de la disminución de plomo.....	45
6.3.5	Eficiencia del sistema microfiltración-adsorción	45
6.4	Caracterización post-uso de membranas cerámicas y membranas cerámicas impregnadas con quitosano	46
6.4.1	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	46
6.4.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	46
6.4.3	Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	46
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
7.1	Impregnación de membranas de cerámicas con quitosano	48
7.2	Caracterización de las membranas cerámicas impregnadas	48

7.2.1 Espectroscopía Infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR).....	48
7.2.2 Difracción de Rayos X	49
7.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido	50
7.3 Evaluación de la eficiencia de disminución de Pb(II) de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano	55
7.3.1 Flux.....	55
7.3.2 Disminución de Pb(II) usando membranas cerámicas impregnadas con quitosano.....	56
7.3.2 Identificación de los determinantes de eficiencia de remoción de Pb(II)	61
7.3.3 Capacidad de adsorción	65
7.4 Caracterización post-uso de membranas cerámicas impregnadas	67
7.4.1 FTIR	67
7.4.2 MEB-EDS.....	68
7.4.3 XPS	70
8 CONCLUSIONES	76
9 BIBLIOGRAFÍA	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos para la eliminación de metales pesados (Ihsanullah et al., 2016).....	22
Tabla 2. Comparación de capacidades de adsorción del quitosano para diferentes metales pesados.....	33
Tabla 3. Características de diferentes capas de la membrana cerámica utilizada.	38
Tabla 4. Diseño factorial para identificar los determinantes de la eficiencia de remoción de Pb(II).	44
Tabla 5. Eficiencia de la membrana cerámica en la remoción de Pb(II).	57
Tabla 6. Eficiencia de la membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano en la remoción de Pb(II).....	58
Tabla 7. Eficiencia de la membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano en la remoción de Pb(II).....	59
Tabla 8. Porcentaje de remoción de Pb(II) con membranas cerámicas impregnadas con quitosano y sin quitosano a los 20 min.	61
Tabla 9. Análisis para encontrar los determinantes de eficiencia de remoción.....	62
Tabla 10. Energías de enlace de las membranas cerámicas con y sin quitosano antes y después de su usarse en la remoción de Pb(II).	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de separación mediante el uso de membranas.	24
Figura 2. Esquema de una membrana asimétrica.	28
Figura 3. Estructura de la quitina.	29
Figura 4. Estructura del quitosano.	30
Figura 5. Entrecruzamiento de las cadenas de quitosano con glutaraldehído.	32
Figura 6. Mecanismo de interacción entre el Pb(II) y el quitosano.	34
Figura 7. Corte axial de una membrana TAMI.	38
Figura 8. Impregnación de membrana cerámica con solución de quitosano.	39
Figura 9. Sistema de microfiltración-adsorción.	42
Figura 10. Espectros FTIR de las muestras. (1) membrana cerámica, (2) con 0.32% de quitosano, (3) con 1.27% de quitosano.	49
Figura 11. Difractogramas DRX. A membrana cerámica, B con 0.32% de quitosano, C con 1.27% de quitosano.	50
Figura 12. Micrografías de la superficie externa. A membranas cerámicas, B membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.	52
Figura 13. Micrografías de superficie interna. A membranas cerámicas, B membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.	53
Figura 14. Micrografía de la superficie lateral de la membrana cerámica impregnada con quitosano. A con detector de electrones secundarios, B con detector de electrones retrodispersados.	54
Figura 15. Flux del permeado a 2 bares.	56
Figura 16. Concentración con respecto al tiempo. A membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, B membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.	60
Figura 17. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados. A Concentración de quitosano, B concentración inicial de Pb(II), C flujo del permeado.	63

Figura 18. Grafica de efectos principales para la remoción de Pb(II).	64
Figura 19. Capacidad de adsorción de mg Pb(II)/ g quitosano. A membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, B membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.	66
Figura 20. Espectros FTIR de las muestras. (1) membrana cerámica, (2) con 0.32% de quitosano, (3) con 0.32% de quitosano y usada en la remoción de Pb(II), (4) con 1.27% de quitosano, (5) con 1.27% de quitosano y usada en la remoción de Pb(II).	67
Figura 21. MEB-EDS post-uso de las membranas cerámicas impregnadas y no impregnada con quitosano. A1 y A2 membrana cerámica, B1 y B2 membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C1 y C2 membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.....	69
Figura 22. Espectros generales XPS. (3) membrana cerámica, (2) membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano, (1) membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano y usada en la remoción de Pb(II).....	71
Figura 23. Espectro XPS de O1s. A membrana cerámica impregnada con quitosano, B membrana cerámica Impregnada con 0.32% y usada en la remoción de Pb(II), C membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano y usada en la remoción de Pb(II).	72
Figura 24. Espectro XPS de N1s. (1) membrana cerámica impregnada con quitosano, (2) membrana cerámica impregnada con 1.27% y usada en la remoción de Pb(II), (3) membrana cerámica impregnada con 0.32% y usada en la remoción de Pb(II).	73
Figura 25. Espectro XPS de Pb4f. A membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano, B membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C membrana cerámica.	74
Figura 26. Espectro XPS de Pb4f5/2 y Pb4f7/2. A membrana cerámica, B membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.	75

RESUMEN

La contaminación del agua es uno de los principales problemas a nivel mundial. Los metales pesados, debido a sus reacciones químicas, a que son bioacumulables en organismos vivos y a su toxicidad, son considerados como unos de los contaminantes más peligrosos del agua. El plomo (Pb) es uno de los metales pesados con más uso a nivel industrial y es altamente tóxico para los seres humanos, por lo que es necesario encontrar medidas para contrarrestar este problema. Una alternativa para la eliminación de estos contaminantes es la microfiltración con membranas inorgánicas que presentan ventajas como estabilidad química y térmica, resistencia física y una vida útil larga. Aunque las membranas son ineficaces para eliminación total de los iones de metales pesados disueltos en agua, estas se pueden modificar para mejorar su selectividad y eficiencia en la eliminación de plomo. Un agente de modificación es el quitosano, un biopolímero que ya ha demostrado ser eficiente en la eliminación de metales pesados debido a sus sitios efectivos de enlace con iones metálicos. Por lo tanto, en la presente investigación membranas cerámicas tubulares (Tami industries) se impregnaron (modificaron) con quitosano para mejorar la eficiencia en la remoción de plomo contenido en agua. Las membranas cerámicas impregnadas con soluciones de quitosano de 0.32% y 1.27% se caracterizaron para determinar su estructura, morfología y composición por DRX, FTIR, MEB. Se evaluó la eficiencia de las membranas cerámicas en la remoción de Pb(II), así como el efecto de la concentración de quitosano impregnado, la concentración inicial de Pb(II) y el flujo del permeado. El Pb(II) depositado en las membranas cerámicas impregnadas con quitosano se determinó por MEB-EDS y (XPS). La membrana cerámica impregnada con la solución de 1.27% de quitosano presentó una eficiencia de 98% remoción de Pb(II).

(Palabras Clave: Membrana cerámica, Quitosano, Remoción de Plomo, Tratamiento de Aguas).

ABSTRACT

Water pollution is one of the main problems worldwide. Due to their chemical reactions, bioaccumulation and toxicity, heavy metals are considered one of the most dangerous pollutants of water. Lead (Pb) is one of the heavy metals with more industrial uses and is highly toxic to humans. Metal pollutants can be eliminated from water using microfiltration with membranes. Such inorganic membranes have many advantages including chemical and thermal stability, physical resistance and long useful life. Membranes, however, do not completely eliminate heavy metals ions from water, but they can be modified to improve their selectivity and efficiency in the elimination metals including lead. A modification agent is chitosan, a biopolymer that has shown to be efficient in the removal of heavy metals due to its effective binding NH_2 and OH sites with metal ions. In the present investigation tubular ceramic membranes (Tami industries) were impregnated with chitosan to improve their removal efficiency of lead from water. Ceramic membranes were impregnated with 0.32% and 1.27% chitosan solutions and characterized to determine their structure, morphology and composition by XRD, FTIR and SEM. Deposition of Pb(II) on ceramic membranes impregnated with chitosan was determined by SEM-EDS and XPS. Membranes were tested to determine Pb(II) removal efficiency and effects of chitosan concentration during impregnation, initial Pb(II) concentration and permeate flow. Ceramic membranes impregnated with 1.27% of chitosan solution showed the highest (98%) removal efficiency of Pb(II) from water.

(Key Words: Ceramic membrane, Chitosan, Removal Lead, Water Treatment)

1. INTRODUCCIÓN

La sustancia más abundante en el planeta tierra es el agua, ya que cubre tres cuartas partes de su superficie. Constituye aproximadamente el 70% del peso de la mayoría de los seres vivos, por lo que la disponibilidad de agua de buena calidad es una necesidad indispensable para los seres vivos y, más que cualquier otro factor, condiciona la calidad de vida de las personas (Nelson & Cox, 2005; Dimas *et al.*, 2015).

En México, como resultado del desarrollo industrial, se registra una creciente y preocupante contaminación ambiental de suelos y cuerpos de agua, la cual es causada principalmente por la poca educación ambiental durante varios siglos de activación minera y desde hace décadas por la intensa explotación petrolera (Monge-Amaya *et al.*, 2008). La contaminación por metales pesados ha incrementado debido a las actividades antropogénicas, y son considerados como los contaminantes más peligrosos del agua, debido a sus transformaciones químicas (Sabath & Robles-Osorio, 2012; Covarrubias & Peña-Cabriales, 2017), los metales pesados de interés incluyen al cadmio, plomo, cromo, mercurio y cobre. Estos se consideran sustancias bioacumulables y nocivas para organismos vivos (Ngah *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013). Entre las principales fuentes de contaminación se encuentran la minería, la metalúrgica, la agricultura, los vehículos automotores y el aporte natural de ciertos acuíferos (Covarrubias & Peña-Cabriales, 2017).

Uno de los metales más usados es el plomo (Pb). Los niveles ambientales de ese metal han aumentado al menos 1000 veces en los últimos tres siglos como resultado de la actividad antropogénica (Rodríguez-Rey *et al.*, 2016). El plomo es altamente tóxico para los seres humanos y tiende a acumularse en huesos, dientes, hígado, pulmón, riñón, cerebro y bazo lo que puede provocar problemas en el proceso de síntesis de hemoglobina, función renal, sistema reproductivo y sistema inmunológico (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011; Abdullah *et al.*, 2016).

La eliminación de iones de metales pesados es un paso importante en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, a pesar del hecho de

que se han implementado varias tecnologías para la remediación y eliminación de metales pesados, la mejora de las tecnologías sigue siendo un tema de interés para la comunidad científica (Fu & Wang, 2011; Abdullah *et al.*, 2016; Gebru & Das, 2017).

La eliminación de metales pesados en agua puede darse mediante diferentes técnicas: coagulación-floculación (Pang *et al.*, 2011), precipitación química (Chen *et al.*, 2009), adsorción (Gupta *et al.*, 2012; He *et al.*, 2014; Yin *et al.*, 2018), intercambio iónico (Inglezakis *et al.*, 2007), filtración con membrana (ultrafiltración, nanofiltración, osmosis inversa) (Gherasim & Mikulášek, 2014; Nędzarek *et al.*, 2015), entre otras (Caviedes-Rubio *et al.*, 2015).

Las ventajas de la microfiltración con membranas cerámicas incluyen la estabilidad química y térmica, resistencia física y una vida útil larga (Guerra *et al.*, 2012). Por otro lado, la microfiltración es ineficaz para eliminar los iones de metales pesados disueltos en agua, debido a la estructura de los poros de las membranas (Chaabane *et al.*, 2006; Fu & Wang, 2011). Las membranas cerámicas pueden modificarse para que de manera selectiva puedan eliminar aniones o cationes (Bonilla-Suárez, 2011). La modificación consiste en la impregnación y activación de algún elemento. Pueden ser, por ejemplo, materiales adsorbentes que al incorporarlos al soporte den materiales híbridos o compuestos.

El quitosano es un biomaterial que ha demostrado tener una alta eficiencia en el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados, debido a que es un buen agente quelatante de iones metálicos gracias a los grupos hidroxilo y amina (Sang-Hun *et al.*, 2007; Trimukhe & Varma, 2008; Mora-Molina *et al.*, 2012). El quitosano ha sido utilizado como un agente de modificación impregnándose en la superficie, creando sitios de adsorción mejorando la eficiencia de sistemas de microfiltración (Zhou *et al.*, 2013; Jana *et al.*, 2011).

Debido a lo anteriormente expuesto, en el presente proyecto de investigación se impregnarán membranas cerámicas con quitosano para evaluar su eficiencia en la remoción de Pb(II) contenido en agua.

2. JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua es uno de los principales problemas que enfrenta la sociedad. Una gran amenaza es la contaminación con metales pesados ya que son altamente tóxicos para los seres vivos y persistentes en suelos y aguas (Amabilis-Sosa *et al.*, 2016). La presencia de metales pesados en el agua residual se debe a varios procesos, como purificación de metales, galvanizado, trabajo metalúrgico, residuos químicos de confección, minería, manufactura de baterías entre otros (Sabath & Robles-Osorio, 2012). El plomo es altamente tóxico, en exposiciones agudas los órganos más sensibles son el sistema nervioso central, el sistema hematológico y el sistema cardiovascular. Mientras que en exposiciones crónicas el plomo afecta los sistemas gastrointestinal, renal, neuromuscular y hematopoyético (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011). La legislación mexicana (NOM-127-SSA1-1994) establece una concentración máxima permisible de Pb de 0.025 mg L^{-1} para fuentes de establecimiento de agua potable por lo que el consumo de agua en concentraciones que rebasen el máximo permisible se considera una amenaza para la salud. Es por ello que se ha optado por la búsqueda de diferentes técnicas para disminuir la presencia de Pb(II) en agua.

De las diferentes técnicas convencionales para la eliminación de metales pesados la filtración por membranas es competitiva desde el punto de vista ambiental, debido a que estos procesos son considerados como tecnología limpia por la mínima generación de residuos. Además, el agua obtenida tiene una buena calidad que asegura la posibilidad de su reuso. Un tipo de membranas son las cerámicas que resultan ser una excelente alternativa ya que tienen ventajas de estabilidad química, térmica y mecánica. En membranas, la separación esta determinada por el tipo de filtración, la afinidad con los componentes a permear y por el tamaño del poro (Muro *et al.*, 2009). Una forma de aumentar la selectividad y eficiencia de las membranas cerámicas es modificarlas por impregnación o activación de un elemento; así se mejora la adsorción de los componentes de interés (Bonilla-Suárez, 2011).

El quitosano es un biomaterial que ha demostrado tener alta eficiencia en el tratamiento de aguas con contaminación por metales pesados (Trimukhe y Varma, 2008). En su gran variedad de formas como cápsulas, películas y membranas el quitosano ha sido efectivo en la remoción de metales trazas como Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cr(VI), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Fe(II), presentes en aguas contaminadas (Cartaya *et al.*, 2009). El quitosano se considera un bioadsorbente con alta capacidad de reaccionar con iones metálicos disueltos en agua, debido a sus propiedades y a que es un buen agente quelatante de iones metálicos gracias a los grupos $-NH_2$, y $-OH$ (Sang-Hun *et al.*, 2007; Trimukhe & Varma, 2008; Mora-Molina *et al.*, 2012). El quitosano se puede inmovilizar en soportes insolubles mediante reacciones de acoplamiento o injerto para dar materiales híbridos o compuestos (Crini, 2005; Barakat, 2011) y así mejorar la eficiencia de remoción.

El uso de membranas cerámicas impregnadas modificadas con quitosano ha demostrado ser una tecnología eficiente en la remoción de metales pesados como el As(III), Hg(I), Ni(II) y Cu(II) presentando porcentajes de remoción de 100 % para el As(III) y Hg(I), de 76% y 89% para el Ni(II) y Cu(II) respectivamente (Jana *et al.*, 2011; Chooaksorn & Nitorisavut, 2015).

En la presente investigación se propone evaluar la disminución de Pb(II) contenido en agua usando membranas cerámicas impregnadas con quitosano.

3. ANTECEDENTES

3.1 Generalidades del agua

El agua es fundamental para la vida en el planeta, es indispensable para la creación y sobrevivencia de todos los seres vivos, así como también es necesaria para el desarrollo económico y comercial. Además de ser esencial para la vida, un 78% del cuerpo humano está constituido por agua (Monforte-García & Cantú-Martínez, 2009).

El incremento poblacional mundial, la inadecuada gestión del recurso del agua, la descarga de una gran variedad de contaminantes y las condiciones socioeconómicas de los países en vías de desarrollo han influido de manera significativa a la dificultad para suministrar agua potable a la población, generando así una crisis hídrica de magnitudes preocupantes (Dimas *et al.*, 2015). Se estima que alrededor de 780 millones de personas en el mundo carecen de un suministro adecuado y millones de niños mueren cada año a causa de enfermedades provocadas por la contaminación de este líquido (Haddeland *et al.*, 2014; Yin & Deng, 2015).

Una gran cantidad de los cuerpos de agua en México se encuentran contaminados. Las principales causas son: contaminación microbiológica por desechos de aguas municipales no tratadas, fertilizantes y pesticidas, sustancias químicas inorgánicas dentro de las cuales se incluyen ácidos, sales y metales tóxicos, como el mercurio y el plomo, provenientes de desechos industriales. Lo anterior ocasiona que el agua de las fuentes contaminadas no pueda ser utilizada por los seres humanos y que las especies que viven en los cuerpos de agua que se encuentren en dichas condiciones se estén extinguiendo. De esta manera se afecta al ciclo hidrológico de manera directa (Monforte-García & Cantú-Martínez, 2009).

3.2 Tratamientos de agua residual

3.2.1 Pretratamientos y tratamientos primarios

Los pretratamientos y tratamientos primarios son aquellos que se encargan de la eliminación de sólidos en suspensión, coloides, ácidos y bases fuertes, metales pesados, aceites y grasas. Entre los más comunes se encuentran: cribado, neutralización, coagulación-floculación, sedimentación, filtración, flotación, desarenado, desaceitado, precipitación química y arrastre con aire y vapor (Barrenetxea, 2011).

3.2.2 Tratamientos secundarios

Los tratamientos secundarios se refieren a todos los procesos de tratamientos biológicos de las aguas residuales tanto aerobios como anaerobios. Ejemplos: lodos activados, filtros percoladores, lagunas, etc. Los cuales tienen por objeto la eliminación de la materia orgánica biodegradable (Ramalho, 1996).

3.2.3 Tratamientos terciarios

El tratamiento terciario (también conocido como tratamiento avanzado) es la serie de procesos destinados a conseguir una calidad del efluente superior. Entre los tratamientos terciarios destacan:

- Procesos de incineración: eliminación de compuestos orgánicos.
- Procesos de oxidación y reducción: destrucción o transformación de la materia orgánica y de compuestos orgánicos oxidables.
 - Procesos electroquímicos: eliminación o transformación de especies disueltas.
- Adsorción con carbón activado: eliminación de compuestos orgánicos.
- Procesos de membrana y de intercambio iónico: eliminación de especies disueltas y coloides en su caso (Ramalho, 1996; Barrenetxea, 2011).

3.3 Metales pesados

El término “metal pesado” se refiere a aquellos elementos químicos metálicos que tengan una alta densidad relativa con potencial de causar problemas de toxicidad o sea venenoso incluso en concentraciones muy bajas. Los ejemplos de metales pesados incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr) y plomo (Pb), entre otros (Prieto-Méndez *et al.*, 2009).

Los metales pesados son especies químicas no degradables, ni biológica ni químicamente en la naturaleza, por tal motivo una vez vertidos al medio ambiente, solo pueden distribuirse entre los entornos: aire, agua y suelo. Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para los seres vivos, a los iones metálicos presentes en los abastecimientos de aguas superficiales y subterráneos se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente (Cuizano *et al.*, 2010).

Elementos como el cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, mercurio, níquel, plata y uranio son potencialmente tóxicos y pueden causar daños en concentraciones tan pequeñas como 1 ppm (Olmos, 2003; Londoño-Franco *et al.*, 2016).

3.3.1 Contaminación por metales pesados

La contaminación por metales pesados ha ido en aumento debido a actividades antropogénicas. Entre las principales fuentes de contaminación de metales pesados se encuentran la minería, la metalúrgica, la agricultura, los vehículos automotores y el aporte natural de ciertos acuíferos (Covarrubias & Peña-Cabriales, 2017).

En México, existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ambientes costeros y marinos donde se ha detectado la acumulación de metales tóxicos en tejidos de peces y moluscos de consumo humano (Villanueva & Botello 1992; García-Hernández *et al.*, 2007). La minería es una de las principales causas de la

contaminación ambiental de metales pesados ocasionada por el inadecuado manejo de sus residuos denominados “jales mineros”, los estados con estos problemas de contaminación son Zacatecas, San Luis Potosí, Guerrero y Sonora (Meza-Figueroa *et al.*, 2009; Mireles *et al.*, 2012; Cortés-Jiménez *et al.*, 2013).

3.3.2 Plomo

El plomo es un elemento natural que se encuentra en el grupo IV A (metales) de la tabla periódica, con un peso atómico de 207.2, es de color gris-azulado. Se encuentra presente en la corteza terrestre de forma natural y en pequeñas cantidades de forma de galena (PbS), curocita (PbCO₃) y anglesita (PbSO₄). El plomo tiene valencias +2 y +4, de las cuales el Pb⁺² es la forma más común y reactiva (Volke-Sepulveda *et al.*, 2005; Rodríguez-Rey *et al.*, 2016).

3.3.3 Fuentes de contaminación del plomo

La contaminación por Pb se debe principalmente a la actividad antropogénica. Se estima que la concentración en efluentes industriales sin tratamiento va de 100 a 250 mgL⁻¹. Las principales fuentes de contaminación son las industrias de la fundición y extracción de minerales, metalúrgica, aleaciones y aceros, corrosión metálica, pinturas y pigmentos, baterías, electrónica, agricultura y ganadería (Volke-Sepulveda *et al.*, 2005; Caviedes-Rubio *et al.*, 2015).

3.3.4 Efectos nocivos del plomo

El plomo es un contaminante ambiental altamente tóxico para los seres humanos puede acumularse en huesos, dientes, hígado, pulmón, riñón, cerebro y bazo. La exposición constante a plomo son el sistema nervioso central, el sistema hematológico y el cardiovascular. Mientras que el plomo en exposiciones crónicas afecta los sistemas gastrointestinal, renal, reproductivo neuromuscular y hematopoyético (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011; Abdullah *et al.*, 2016). De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, la exposición ambiental al plomo es un problema de salud pública a escala mundial, ya que ha sido motivo de

complicaciones, especialmente por la exposición crónica, la cual se estima como causal de 143 000 muertes cada año (Azcona-Cruz *et al.*, 2015).

3.3.5 Límites permisibles del plomo en agua

En México existen normas como la NOM-127-SSA1-1994 “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización” que establece el límite máximo permisible de 0.025 mg/L para el plomo.

3.4 Técnicas de remoción de metales pesados

El tratamiento del agua contaminada por metales pesados se ha convertido en un reto, entre los métodos para la eliminación de metales pesados en sistemas acuosos se encuentran precipitación química o electroquímica, coagulación-floculación, intercambio iónico, adsorción, filtración entre otros (Ali *et al.*, 2017). Las principales ventajas y desventajas de los métodos para la eliminación de metales pesados se muestran en la Tabla 1.

3.4.1 Coagulación-floculación

Método aplicado para tratar metales pesados en aguas residuales con el cual se logra desestabilizar el coloide y aglomerarlo posteriormente. En la etapa de coagulación se elimina la doble capa eléctrica que caracteriza a los coloides y con la floculación se aglomeran mediante la atracción de partículas con el aglutinamiento de los floculantes. Los factores que se tienen que tener en cuenta para esta técnica son la dosis química apropiada, el efecto energético de la mezcla y el tiempo de la mezcla (Pang *et al.*, 2011; Ismail *et al.*, 2012).

3.4.2 Precipitación química

En los procesos industriales es la técnica más utilizada debido a que es económica, selectiva y fácil de operar, su mantenimiento suele ser costoso debido a la alta generación de lodos. Se utiliza la precipitación por hidróxidos y sulfuros. En este método los productos químicos reaccionan con los iones de metales pesados

para formar precipitados insolubles y estos se separan del agua por sedimentación o filtración (Chen *et al.*, 2009; Fu & Wang, 2011; Caviedes-Rubio *et al.*, 2015).

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos para la eliminación de metales pesados (Ihsanullah *et al.*, 2016).

Método	Ventajas	Desventajas
Coagulación-Floculación	<ul style="list-style-type: none"> • Remueve la turbidez • Produce lodos con características de deshidratación 	<ul style="list-style-type: none"> • Se necesita tratamiento secundario • Mayor generación de lodos
Precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> • Operación simple • Bajo costo de operación 	<ul style="list-style-type: none"> • Generación de lodos • Costo operacional adicional para la disposición de los lodos • Inefectivo para el tratamiento del agua con una baja concentración de metales pesados
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Alta capacidad de remoción • Alta eficiencia de eliminación • Cinética rápida 	<ul style="list-style-type: none"> • Costo elevado de las resinas sintéticas • La regeneración de las resinas puede causar una contaminación secundaria
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Fáciles condiciones de operación • Alta capacidad de unión con los metales • La recuperación de metales pesados es posible • Amplio rango de pH • Bajo costo 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja selectividad • El costo del adsorbente y su generación pueden ser elevados. • La capacidad de adsorción es dependiente del pH
Filtración por membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Alta selectividad de separación • Bajo requerimiento de espacio 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevados costos operacionales por la saturación de la membrana • Bajo flujo de permeado

3.4.3 Intercambio iónico

Técnica de separación física la cual consiste en transferir los iones en solución a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero de la misma carga. Los iones intercambiados no se modifican químicamente. Las principales ventajas del intercambio iónico es la selectividad y la recuperación del

valor del metal. Este proceso se ha utilizado ampliamente para eliminar metales del agua residual gracias a sus ventajas, tales como alta capacidad de tratamiento, alta eficiencia y rápida cinética (Caviedes-Rubio *et al.*, 2015; Zewail & Yousef, 2015).

La resina de intercambio iónico, ya sea sintética o natural, tiene la capacidad específica de intercambiar sus cationes con los metales en las aguas residuales. Las resinas sintéticas son comúnmente preferidas para eliminar metales pesados en solución, debido a su alta eficiencia (Inglezakis & Grigoropoulou, 2003; Alyüz & Veli, 2009).

3.4.4 Adsorción

Técnica utilizada para la remoción de una amplia variedad de contaminantes gracias a su alta capacidad, cinética rápida y selectiva para algunos adsorbentes de lo cual también depende su rendimiento. Proceso físico en el que los contaminantes disueltos se adhieren a la superficie porosa de las partículas sólidas, los tipos pueden ser fisisorción y quimisorción (Caviedes-Rubio *et al.*, 2015; Sharma & Bhattacharya, 2017). La adsorción es reconocida como un método efectivo y económico para el tratamiento de aguas residuales con metales pesados, con la gran ventaja de que en ocasiones puede ser reversible (Gupta *et al.*, 2012; He *et al.*, 2014; Yin *et al.*, 2018). Los adsorbentes pueden regenerarse mediante un proceso de desorción adecuado (Fu & Wang, 2011; Nagireddi *et al.*, 2017).

3.4.5 Filtración con membranas

La tecnología de membranas es un método de filtración de solutos disueltos en un fluido. Se basa en la separación por la diferencia de los pesos moleculares y el tamaño de partícula. Esta técnica presenta altas eficiencias en la separación de componentes de interés, además de que el agua obtenida posee gran calidad, lo que asegura su reutilización. Su disposición se determina por el tipo de filtración, la afinidad de las membranas a los componentes a permear y por el tamaño de poro de la misma para retener partículas de mayor tamaño (Fersi *et al.*, 2005; Caviedes-Rubio *et al.*, 2015).

La separación por membrana se emplea comúnmente para tratar de recuperar sales metálicas de residuos generados en procesos galvanoplásticos, en el reciclaje de aceites, en la producción de alimentos, entre otras. Diferentes autores han reportado altas eficiencias en la eliminación de iones metálicos con la filtración con membranas (Gherasim & Mikulášek, 2014; Nędzarek *et al.*, 2015)

Los procesos de separación de membranas pueden clasificarse en varios tipos: filtración (diámetros de poro de más de 10^4 nm), microfiltración (entre 10^2 y 10^4 nm), ultrafiltración (entre 1 y 10^2 nm), nanofiltración (diámetros de poro inferiores a 1 nm) y osmosis inversa (Benito *et al.*, 2004).

3.5 Membranas

Una membrana es una barrera selectiva entre dos fases actúa como una barrera pasiva o activa al transporte de materia entre las fases (Figura 1) (Mulder, 2000; Judd & Jefferson, 2005). La variedad de membranas existentes es muy amplia, por lo que su clasificación atiende a diferentes parámetros: Las membranas pueden ser finas o gruesas, naturales o sintéticas, simétricas o no.

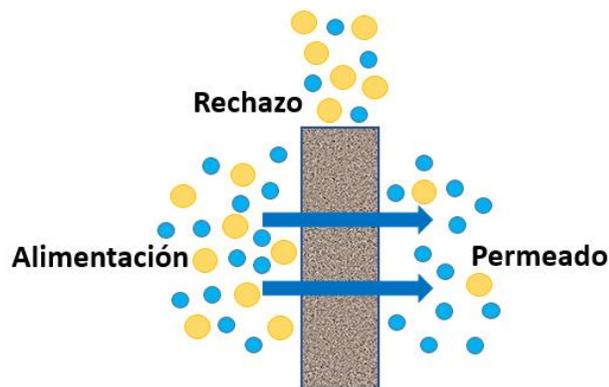


Figura 1. Proceso de separación mediante el uso de membranas.

3.5.1 Clasificación de las membranas

La clasificación general de las membranas es por su naturaleza y estructura. En primer lugar, se tienen membranas biológicas y sintéticas. Las biológicas se encargan de realizar labores de transporte muy complejas y

específicas de los organismos vivos; mientras que las sintéticas son más simples en estructura o función, y se clasifican en inorgánicas (metálicas, vítreas y cerámicas), poliméricas (polímeros funcionalizados y no funcionalizados), líquidas (de volumen, de emulsión y soportadas) y compuestas (por capas superpuestas, por inclusión y por mezcla de polímeros) (Díaz, 2008; Lorente-Ayza, 2017). Una característica que distingue a las membranas inorgánicas es que son estables química y térmicamente, además tienen una alta resistencia a la presión y son inertes ante la degradación microbiológica (Guerra *et al.*, 2012).

En cuanto a los tipos de estructura, la membrana puede ser simétrica (estructura constante en la sección transversal de la membrana) o asimétrica (la estructura varía a lo largo de la sección transversal de la membrana). Las membranas simétricas pueden ser porosas o densas homogéneas; mientras que las membranas asimétricas también pueden ser porosas o compuestas (partes densas y porosas). Existen membranas con geometría plana, tubular, espiral y en forma de fibras huecas (Strathmann *et al.*, 2006; Lorente-Ayza, 2017).

3.5.2 Caracterización de membranas

La caracterización estructural de una membrana consiste en determinar experimentalmente los siguientes parámetros: distribución de tamaños de poro; poroso o porosidad y rugosidad superficial. En cuanto a la caracterización funcional de las membranas, lo que estudia es la permeabilidad, coeficientes de retención, características de adsorción, así como diversas pruebas de compatibilidad química, mecánica y física (Hernández & Prádanos, 1999; Ali *et al.*, 2017).

Existen diferentes técnicas de caracterización, entre ellas se encuentran la microscopia electrónica, la microscopia de fuerza atómica, la termoporometría, los métodos espectroscópicos, los test de retención de solutos, entre otros (Hernández & Prádanos, 1999; Benito *et al.*, 2004).

- Espectroscopía Infrarroja con la transformada de Fourier (FT-IR): proporciona información de la estructura y concentración molecular por medio de un espectro de

absorción de infrarrojo. Todas las moléculas pueden manifestar una serie de bandas de absorción. Cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un enlace específico dentro de la molécula, lo que permite identificar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula de estudio, ya que cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta (Matthäus *et al.*, 2008; Colagar *et al.*, 2011; Barraza-Garza *et al.*, 2013).

- Difracción de rayos X (DRX): se basa en que una gran parte de los sólidos. Están compuestos por sustancias cristalinas, las cuales presentan redes tridimensionales debido al arreglo de sus átomos al solidificarse. En general, los sólidos se caracterizan por las grandes fuerzas de cohesión que existen entre las partículas que los componen; es por ello que suelen distribuirse de manera ordenada y periódica en el espacio. Estos sólidos reciben el nombre de sólidos cristalinos. Existen también algunos sólidos que no poseen orden a largo alcance y reciben el nombre de sólidos amorfos o vidrios (Reyes-Melo & Hinojosa-Rivera, 2000).

- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): la microscopia electrónica de barrido puede producir imágenes ampliadas e información físico-química de la superficie de prácticamente cualquier tipo de espécimen, esto a través de un haz de electrones que recorre la superficie, detectores que transducen las señales y las transforman en corrientes eléctricas que se emplean para formar una imagen en un monitor (Echlin, 2011). El microscopio electrónico tiene el poder de concentrar de forma controlada un haz de electrones de alta energía sobre una zona determinada de la muestra. Estos electrones pueden ceder parte de su energía al espécimen, abriendo paso a una serie de fenómenos de transiciones energéticas en el material estudiado. Esto da lugar a un gran número de técnicas espectroscópicas. Una de las más comunes es la espectroscopia de emisión de rayos X. Cuando el haz de electrones es enfocado sobre la muestra provoca una serie de tránsitos electrónicos de diferentes niveles de energía. El ion excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico, lo que proporciona un método de

análisis elemental que es de los más usados en las ciencias de materiales (Faraldos & Goberna, 2011).

- Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X (XPS): el análisis de una muestra por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X proporciona información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la muestra a excepción del H y He. También es posible obtener información rica y detallada sobre la química, la estructura electrónica, la organización, y la morfología de la superficie; por lo que es considerada una de las herramientas analíticas más potentes (Faraldos & Goberna, 2011).

3.5.3 Aplicaciones de membranas

Los procesos con membranas tienen una amplia aplicación industrial: desde desalinización de aguas, producción de agua ultra pura o hemodiálisis; hasta aplicaciones en la industria alimentaria, química y farmacéutica, en laboratorios analíticos y especialmente en el tratamiento y reutilización, tanto de efluentes industriales, como de aguas residuales (Lorente-Ayza, 2017).

Las membranas pueden usarse tanto para eliminar contaminantes indeseables (con el objetivo de reutilizar el retenido, o en el caso de aguas residuales, poder descargarlas al exterior), como para concentrar o recuperar materiales con alto valor añadidos en el permeado. Ambas funciones son de gran importancia, ya que permiten alcanzar dos objetivos de muchos procesos industriales: reutilización de aguas y recuperación de materias primas o subproductos valiosos (Judd & Jefferson, 2005; Strathmann *et al.*, 2006; Viana & Menéndez, 2008).

3.6 Membranas cerámicas

Las membranas cerámicas son regularmente porosas. Consisten habitualmente en varias capas de uno o más materiales cerámicos. Los materiales utilizados en la preparación de estas membranas son Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SiC , etc. o una combinación de éstos, que se disponen en una estructura asimétrica

(Figura 2). Las membranas cerámicas constan de un soporte macroporoso, una o varias capas intermedias mesoporosas y una capa superior microporosa. El soporte proporciona resistencia mecánica, las capas intermedias hacen de puente entre el soporte y la capa superior la cual es la capa selectiva donde se lleva a cabo el proceso de separación de la membrana (Lorente-Ayza, 2017).

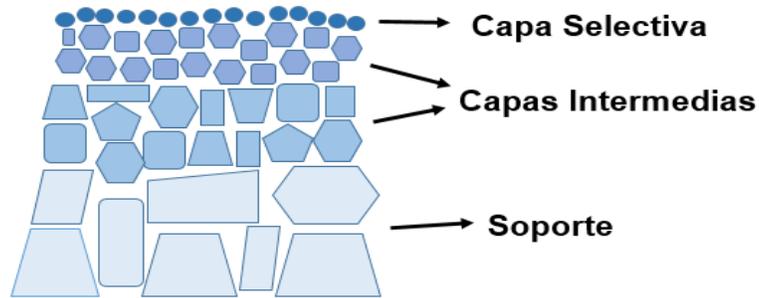


Figura 2. Esquema de una membrana asimétrica.

Las membranas cerámicas comerciales son, en su mayoría, porosas y poseen geometría plana o tubular. También se han desarrollado membranas multicanales monolíticas y fibras cerámicas huecas para aumentar el área de superficie por cada unidad de volumen, lo cual proporciona una mayor área de separación por unidad de volumen en cada elemento. El desarrollo de membranas cerámicas va orientado a satisfacer los procesos de filtración de muchas industrias, tratamiento de aguas y líquidos procedentes de fermentaciones y tratamiento de efluentes gaseosos (Benito *et al.*, 2004; Viana & Menéndez, 2008).

3.6.1 Modificación de membranas cerámicas

Las membranas cerámicas, en especial de microfiltración, pueden modificarse para que de manera selectiva puedan rechazar aniones o cationes. La modificación de una membrana cerámica consiste en la impregnación y activación de algún elemento. De esta manera se mejora el desempeño de una membrana sin perder su propiedad de porosidad, gracias a cargas eléctricas (Bonilla-Suárez, 2011).

3.7 Quitina y quitosano

3.7.1 Quitina

La quitina se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza, es la segunda sustancia orgánica más abundante en la naturaleza después de la celulosa (Wan Ngh & Isa, 1998; Mármol *et al.*, 2013). Sus fuentes principales son el exoesqueleto de muchos crustáceos (langosta, cangrejo y camarón), alas de insectos (escarabajos, cucarachas), paredes celulares de hongos, algas etc. (Hernández Cocolletzi *et al.*, 2009). La obtención de la quitina se produce al tratar sus fuentes en un medio alcalino para la eliminación de los componentes grasos y proteína, y en un medio ácido para eliminar los carbonatos que contribuyen a la dureza del esqueleto (Lemus *et al.*, 2007).

La quitina [poli(β N-acetil-glucosamina)] es un biopolímero lineal su estructura se muestra en la Figura 3. La quitina tiene un alto peso molecular, baja reactividad, es insoluble en agua, se disuelve fácilmente en ácidos concentrados, en algunos fluoroalcoholes y soluciones al 5% de cloruro de litio, lo que limita su aplicación (Ramírez *et al.*, 2010; Mármol *et al.*, 2013).

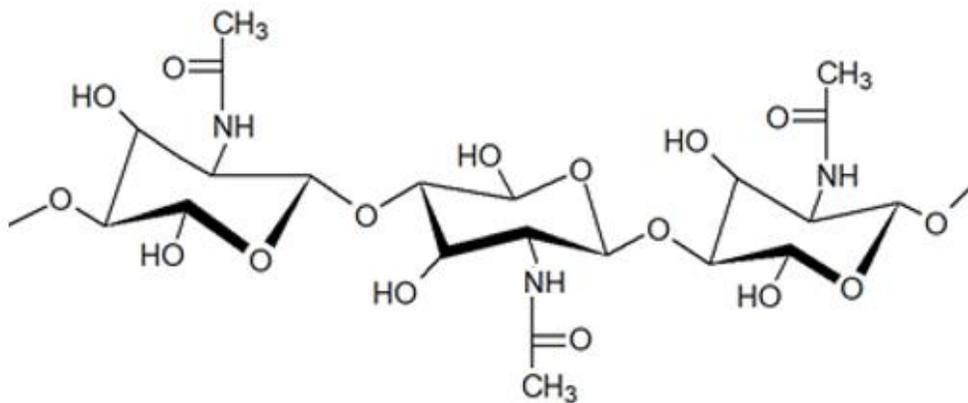


Figura 3. Estructura de la quitina.

3.7.2 Quitosano

El quitosano es la forma N-desacetilada de la quitina, se sintetiza al tratar a la quitina en condiciones alcalinas fuertes; sustituyendo los grupos acetamido por grupos amino, eliminando al menos un 50% de sus grupos acetilo, cuando el grado de desacetilación alcanza un 100% se conoce al polímero como quitano (Lárez, 2006).

El quitosano es un polímero catiónico lineal, su nombre químico es poliaminosacárido (poli-2-amino-2-deoxi-(1,4)-D-glucosamina). Su estructura se muestra en la Figura 4. El quitosano no se presenta como una molécula única, sus moléculas pueden variar en los valores de peso molecular y grados de desacetilación promedio o grupos aminos libres lo cual determina la calidad y uso de este polímero (Peniche, 2006). El quitosano posee mejores propiedades de reactividad y solubilidad, es biodegradable, de alto peso molecular, estructura porosa (teniendo una alta capacidad de absorción) y ambientalmente amigable (Varma *et al.*, 2004).

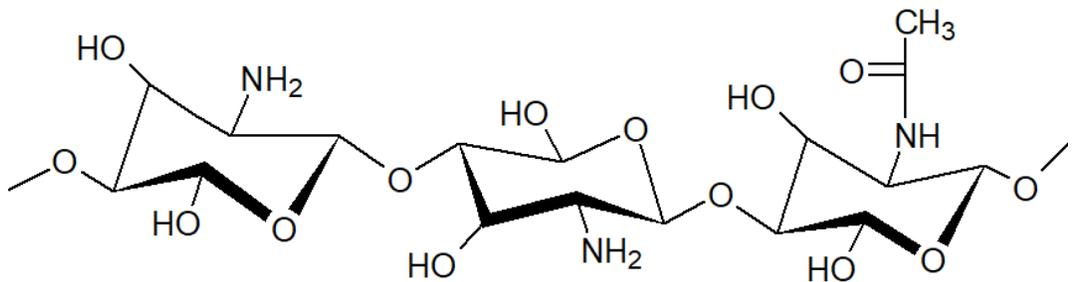


Figura 4. Estructura del quitosano.

La preparación del quitosano como adsorbente existen dos formas principales: (a) reacciones de reticulación, una reacción entre los grupos hidroxilos o amino de las cadenas, con un agente de acoplamiento para formar redes reticuladas insolubles en agua (geles); (b) inmovilización del quitosano en soportes insolubles mediante reacciones de acoplamiento o injerto para dar materiales híbridos o compuestos (Crini, 2005; Barakat, 2011).

3.7.2 Aplicaciones del quitosano

Gracias a las propiedades funcionales y fisicoquímicas del quitosano, se han encontrado una gran cantidad de aplicaciones en diferentes áreas como: alimentación, agricultura, cosmética, medicina, farmacia, tratamiento de aguas, entre otras.

En el tratamiento de aguas el quitosano y la quitina han sido ampliamente utilizados, principalmente como coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez (Díaz *et al.*, 2015), floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas (Vera *et al.*, 2018), y para la captura de metales pesados (He *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2014; Sánchez-Duarte *et al.*, 2017) y pesticidas en soluciones acuosas.

Para la aplicación del quitosano como adsorbente es necesario mejorar la resistencia mecánica y la estabilidad química (Chen *et al.*, 2008; Gupta *et al.*, 2012; Razzaz *et al.*, 2016), esto se logra entrecruzándolo (reticulado) con algunas sustancias como glioxal, formaldehído, glutaraldehído, epiclohidrina, etilenglicol diglicidil éter (Crini & Badot, 2008; Nghah *et al.*, 2011).

3.7.3 Quitosano-glutaraldehído

El quitosano se modifica (entrecruza) por dos objetivos: (1) evitar la disolución del quitosano cuando se realiza la adsorción o desorción de metales en medios ácidos, o (2) para mejorar las propiedades de absorción de metales (aumento de capacidades de adsorción o mejorar la selectividad de adsorción) (Becker *et al.*, 2000; Guibal, 2004). El entrecruzamiento del quitosano con el glutaraldehído sucede al estar en contacto en solución acuosa y agitación, la reacción se da a nivel interior e intermolecular, formándose enlaces imina covalentes con los grupos amino primario del polímero y el grupo aldehído como se ve en la Figura 5 (Crini & Badot, 2008; Sánchez *et al.*, 2007).

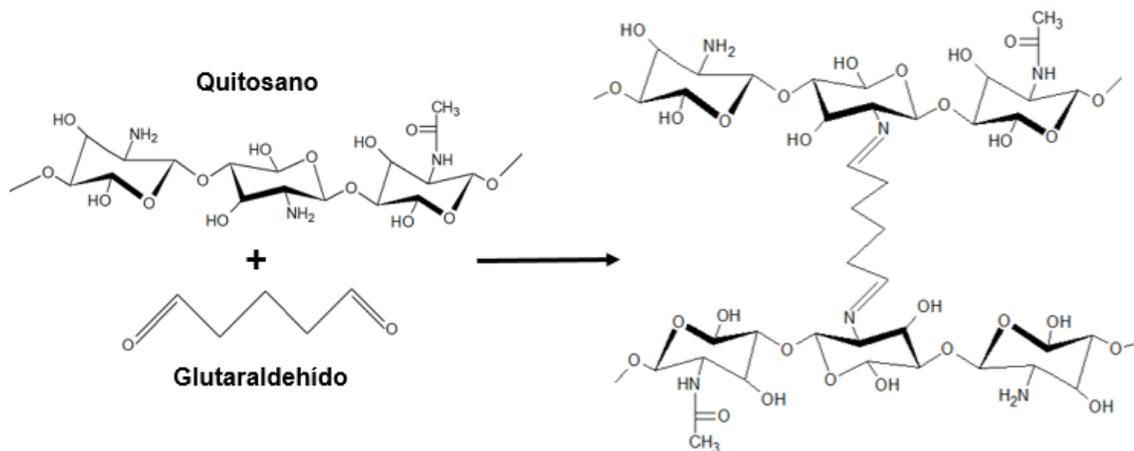


Figura 5. Entrecruzamiento de las cadenas de quitosano con glutaraldehído.

Quitosano-metales pesados

Los biopolímeros como la quitina y quitosano son aplicados como métodos de adsorción para la eliminación de iones de metales pesados, incluso cuando estos se encuentran en concentraciones bajas (Crini, 2008). En la Tabla 2 se muestran comparaciones de capacidades de adsorción de metales pesados del quitosano.

La eficiencia de remoción del quitosano se atribuye a (1) su elevada hidrofiliicidad debido a su gran cantidad de grupos hidroxilo, (2) su gran número de grupos amino primarios, (3) su cadena de polímero flexible que puede adoptar configuraciones adecuadas para adsorber iones metálicos, y (4) sus grupos amino e hidroxilo en el anillo de glucosamina que forman complejos con iones de metales (Muzzarelli, 1983; Sang-Hun *et al.*, 2007).

El mecanismo del quitosano con los iones metálicos implica la quelación, el intercambio iónico y la adsorción. El quitosano es un buen agente quelatante de iones metálicos gracias a los grupos hidroxilos (OH^-) y los grupos aminos (NH_2) para unirse a un mismo ion metálico (Sang-Hun *et al.*, 2007; Cartaya *et al.*, 2009; Mora-Molina *et al.*, 2012).

Tabla 2. Comparación de capacidades de adsorción del quitosano para diferentes metales pesados.

Metal	Absorbente	q_e (mg g^{-1})	Bibliografía
Cu(II)	Quitosano (nanofibras)	168.66	Liu <i>et al.</i> , 2014
Pb(II)		118	
Cd(II)		60.85	
Ni(II)		63.32	
Pb(II)	Ca(II)- microesferas quitosano	47.1	He <i>et al.</i> , 2014
Cd(II)		49.9	
Cu(II)		41.5	
Pb(II)	Tetraetilenpentamina- Quitosano / CoFe_2O_4	228.21	Fan <i>et al.</i> , 2017
Cu(II)		168.06	
Pb(II)	Quitosano- @ Fe_3O_4	83.33	Weijiang <i>et al.</i> , 2017
Cu(II)	Quitosano- TiO_2	526.50	Razzaz <i>et al.</i> , 2016
Pb(II)		475.50	
Cu(II)	Quitosano-membrana cerámica	240.3	Chooaksorn & Nitorisravut, 2017

La interacción del quitosano con iones metálicos se debe a los amino azúcares del quitosano que tienen sitios efectivos para formar complejos estables de coordinación. Los grupos aminos son muy reactivos con iones metálicos. El par de electrones libres del átomo de nitrógeno es el responsable de la adsorción de cationes metálicos por un mecanismo de quelación (Chui *et al.*, 1996; Cartaya *et al.*, 2009). Sin embargo, los grupos amina son fácilmente protonados en soluciones ácidas, resultando en un comportamiento catiónico causando una atracción electrostática (intercambio iónico) con los aniones metálicos (Qian *et al.*, 2000; Guibal, 2004). Aunque los grupos aminos del quitosano son los grupos más reactivos con iones metálicos, los grupos hidroxilo (especialmente en la posición

C3) también pueden contribuir en la adsorción actuando como donadores, además de que los grupos hidroxilo desprotonados pueden involucrarse en la coordinación con el ion metálico (Lerivrey *et al.*, 1986; Sang-Hun *et al.*, 2007; Barakat, 2011).

3.7.4 Enlace covalente de coordinación

El enlace covalente coordinado es un enlace en el cual dos electrones son compartidos y provienen del mismo átomo. Este enlace ocurre cuando un ácido de Lewis (aceptor de electrones) recibe un par de electrones de una base de Lewis (donador de electrones). El electrón donador adquiere carga formal positiva, en cuanto el electrón receptor adquiere carga formal negativa (Raymond, 2010; Buralli *et al.*, 2016)

3.7.5 Quitosano – Pb(II)

El plomo es clasificado como un ácido débil de Lewis capaz de aceptar un par electrónico mediante la formación de enlaces covalentes coordinados según la teoría de Lewis Gilbert Newton. El plomo se une preferentemente a oxígeno, grupos amino o sulfhidrilo (García-Vargas, 2007; Lee *et al.*, 2016). En la Figura 6 se presenta el posible mecanismo de interacción del quitosano con el Pb(II).

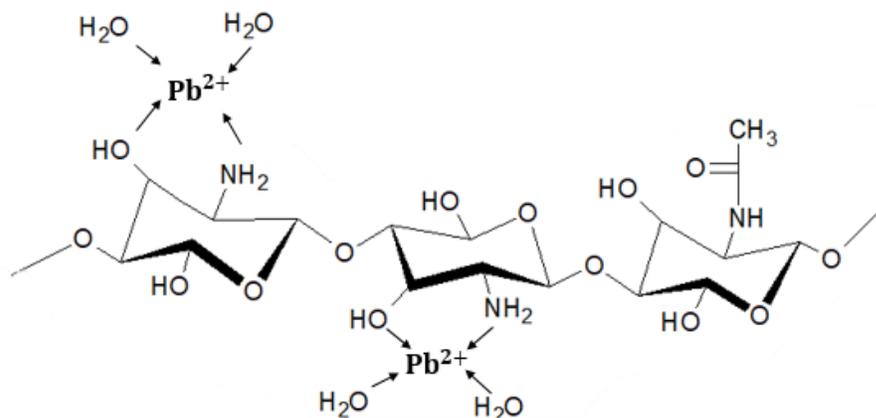


Figura 6. Mecanismo de interacción entre el Pb(II) y el quitosano.

4. HIPÓTESIS

Los grupos funcionales -NH_2 , y -OH del quitosano impregnado en la membrana cerámica ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 y TiO_2) mejorará la remoción de Pb^{2+} contenido en agua.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

- Evaluar la eficiencia de remoción de Pb^{2+} contenido en agua mediante microfiltración con membranas cerámicas ($\alpha-Al_2O_3$, ZrO_2 y TiO_2) impregnadas con quitosano.

5.2 Objetivos específicos

- Implementar la metodología experimental para la impregnación de membranas cerámicas ($\alpha-Al_2O_3$, ZrO_2 y TiO_2) con quitosano.
- Caracterizar la deposición de quitosano en las membranas cerámicas ($\alpha-Al_2O_3$, ZrO_2 y TiO_2) mediante algunos métodos de caracterización.
- Medir la eficiencia de remoción de Pb^{2+} de agua empleando microfiltración con membranas cerámicas ($\alpha-Al_2O_3$, ZrO_2 y TiO_2) impregnadas con quitosano.
- Caracterizar post-uso de las membranas cerámicas ($\alpha-Al_2O_3$, ZrO_2 y TiO_2), y membranas cerámicas impregnadas con quitosano para identificar la deposición de Pb^{2+} .

6. METODOLOGÍA

Para lograr los objetivos planteados se siguieron los siguientes pasos:

1. Impregnación de membranas cerámicas (α -Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂) con quitosano.
2. Caracterización de las membranas cerámicas (α -Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂) impregnadas con quitosano para determinar la deposición de quitosano.
3. Evaluación de la eficiencia de membranas cerámicas (α -Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂) impregnadas con quitosano en la remoción de Pb²⁺.
4. Caracterización post-uso de las membranas cerámicas (α -Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂), y membranas cerámicas impregnadas con quitosano para identificar la deposición de Pb²⁺.

6.1 Impregnación de membranas cerámicas con quitosano

Se trabajó con membranas cerámicas de microfiltración fabricadas por la compañía TAMI Industries, Nyons, Francia. Las membranas utilizadas fueron membranas cerámicas multicapa (las especificaciones se muestran en la Tabla 3) de un canal, con un tamaño de poro de 5 kilodalton (kD) de tamaño de poro y con un área superficial de contacto de 0.0047m², compuestas de una capa fina de dióxido de titanio (TiO₂) sobre un sustrato de TiO₂ y ZrO₂ como se muestra en la Figura 7. Las membranas cerámicas tienen 250 mm de largo, 10 mm de diámetro externo y 6 mm de diámetro interno; los extremos de la membrana están recubiertos de 1 cm de poli-fluoroetilenpropileno (PFEP) para permitir la conexión de la membrana al reactor.

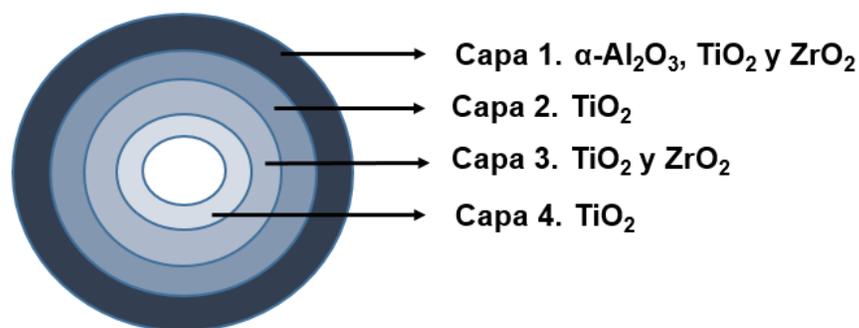


Figura 7. Corte axial de una membrana TAMI.

Tabla 3. Características de diferentes capas de la membrana cerámica utilizada.

Material	Diámetro de poros internos (μm)	Espesor (μm)
TiO_2 y ZrO_2	5	80 μm -2 mm
TiO_2	0.45	20-30
TiO_2 y ZrO_2	0.1	5
TiO_2	0.025	1-2

6.1.1 Impregnación con quitosano

La impregnación de la membrana cerámica con quitosano se realizó siguiendo la técnica de recubrimiento por inmersión propuesta por Jana *et al.*, (2011). Las soluciones de quitosano de 0.32 y 1.27%(w/w) se prepararon disolviendo 1 y 4 g de quitosano (Sigma con un grado de desacetilación de 75-85%) en 125 mL de ácido acético (Karal) al 2% (v/v) y se dejó reposar 24 h a temperatura ambiente. Después se entrecruza con una solución de glutaraldehído (Sigma) al 0.12% (v/v) en una proporción 1:1 por 1 min con una agitación de 3 rpm (Tsai *et al.*, 2006). La membrana se secó a 150°C por tres horas en un horno y se pesó; posteriormente, se sumergió en agua tri-distilada (ecopura) durante 3.5 h a temperatura ambiente con agitación (3 rpm) para conseguir que los poros de la membrana se saturaran con agua para, de esta forma, evitar que el quitosano se

depositara en ellos. La membrana cerámica se recubrió con papel aluminio y se impregnó con la solución de quitosano como se muestra en la Figura 8 durante 14 min con agitación constante (3 rpm) a temperatura ambiente. Finalmente se extrajo la membrana y se secó en un horno a 100°C por 6 h.



Figura 8. Impregnación de membrana cerámica con solución de quitosano.

El porcentaje de impregnación del quitosano en las membranas cerámicas se calculó mediante la fórmula [1]:

$$Imp \% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad [1]$$

Donde m_1 es el peso de la membrana cerámica y m_2 es el peso final de la membrana impregnada.

El espesor de la capa recubierta de la membrana cerámica con quitosano se evaluó basándose en la fórmula [2] (Chooaksorn & Nitisoravut, 2016). Se midieron los pesos de la membrana antes y después de las deposiciones.

$$E = \frac{m_2 - m_1}{Ap(1 - \varepsilon)} \quad [2]$$

Donde E es el espesor de la membrana, m_1 el peso de la membrana cerámica, m_2 es el peso de la membrana cerámica impregnada, A es el área de contacto de la membrana (0.0047 m^2), p es la densidad teórica de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (5.68 g cm^{-3}), y ε es la porosidad supuesta de la membrana (25%).

6.2 Caracterización de las membranas impregnadas con quitosano

Las membranas cerámicas impregnadas se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas para conocer su estructura, composición y morfología; así como para la determinar la presencia de quitosano en las membranas cerámicas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 y TiO_2).

6.2.1 Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Este análisis se realizó con un equipo de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Perkin Elmer Spectrometer Spectrum Two. Las muestras se pulverizaron y se analizaron en el intervalo de frecuencia de 650 a 3500 cm^{-1} con una resolución de 0.5 cm^{-1} y 32 barridos por espectro. El quitosano depositado en la membrana se identificó con los grupos funcionales añadidos a la membrana cerámica (Torres-Santillan *et al.*, 2018).

6.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó el análisis estructural para conocer los componentes cristalinos que contienen las membranas cerámicas mediante la técnica de difracción de rayos X con un difractómetro Bruker D8 Avance; con una radiación monocromática de $\text{Cu-K}\alpha$ en el rango de $10\text{-}80^\circ$ en 2θ , con una velocidad de incremento de 0.01° , y un tiempo de permanencia de 1 segundo. De igual forma se analizaron las membranas cerámicas impregnadas para identificar si existía alguna diferencia en su estructura después de la deposición de quitosano. Las muestras fueron molidas para su análisis, y las fases presentes se identificaron de acuerdo con los patrones del

Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés) (Pérez *et al.*, 2001).

6.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La técnica de MEB se utilizó para observar la morfología de las membranas cerámicas y evaluar el efecto de la concentración de quitosano impregnado (Jana *et al.*, 2011). Se utilizó un microscopio marca Philips XL30 ESEM. Las membranas cerámicas, con y sin quitosano, se analizaron por la superficie externa, interna y lateral para observar los cambios en la membrana después de haber sido impregnadas. Las muestras se recubrieron con oro para permitir que el haz de electrones recorriera la superficie de la muestra para obtener las micrografías.

Se realizó un análisis con el detector de electrones retrodispersados que se utiliza para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra ya que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. En una superficie lisa se observarán distintos tipos de gris en función de que existan distintos elementos siendo las partículas con más brillo los elementos de mayor peso (Faraldos & Goberna, 2011).

6.3 Evaluación de la eficiencia de membranas cerámicas impregnadas con quitosano en la disminución de plomo

6.3.1 Preparación de la muestra

El agua con contenido de plomo se preparó a partir de nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) marca Karal. Se preparó una solución madre de 550 mg L^{-1} de ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) con agua tridestilada para preparar las soluciones sintéticas de concentración de plomo de 11 y 16 mg L^{-1} para evaluar la eficiencia de las membranas cerámicas impregnadas en la remoción de Pb(II).

6.3.2 Experimento de disminución de plomo

Para evaluar la eficiencia de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano en la remoción de plomo se siguió el sistema mostrado en la Figura 9.

Las membranas cerámicas se montaron en un reactor a membrana de acero inoxidable de la compañía TAMI Industries, provisto con dos manómetros uno en la alimentación y otro a la salida del rechazo. Este equipo se puede utilizar para todo tipo de pH, a una temperatura máxima de 130°C y presiones entre 0-10 bar. El flujo de entrada (alimentación) se alimentó por una bomba dosificadora Prominent gamma/L modelo 1602 que trabaja hasta 16 bar. El flujo de alimentación pasó a través del reactor a membrana donde se llevó a cabo la separación (microfiltración-adsorción), el flujo del permeado (agua producto) se muestreó a tiempos predeterminados para evaluar la eficiencia de las membranas con y sin quitosano, y el flujo con el concentrado se recirculó al tanque de entrada. Se trabajó con las condiciones de operación de 1-3 bares, a temperatura ambiente y a un pH de 4.5.

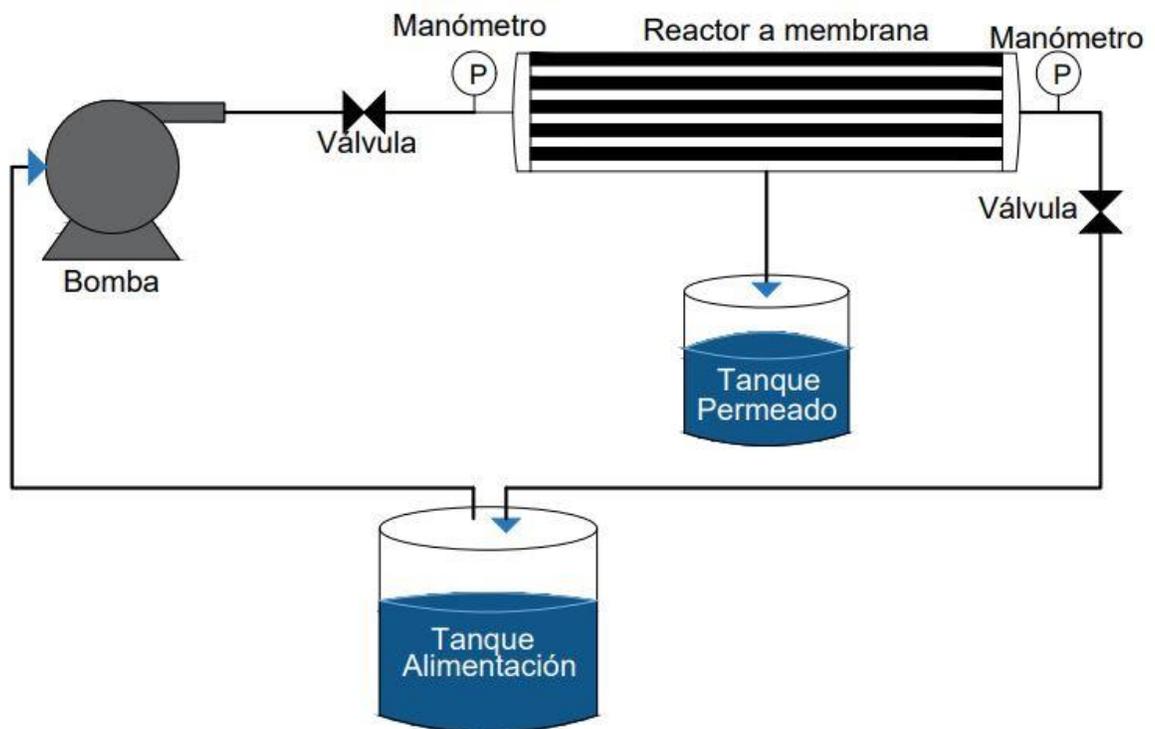


Figura 9. Sistema de microfiltración-adsorción.

La evaluación de la eficiencia de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano en la remoción de plomo se realizó a partir del siguiente proceso:

- 1.- Lavado y relleno de poros: las membranas cerámicas se sumergieron en agua tridestilada por 30 min con agitación de 3 rpm a temperatura ambiente para saturar los poros de la membrana y así evitar una interferencia al momento de efectuar la prueba.
- 2.- Acondicionamiento del sistema de operación: las membranas cerámicas se montaron en el reactor a membrana y se hizo pasar agua tridestilada al sistema hasta regular la presión de operación deseada.
- 3.- Evaluación: Una vez acondicionado el sistema se realizaron las pruebas de remoción de plomo con las condiciones ya mencionadas, registrándose la presión, volumen del permeado y tiempo.
- 4.- Lavado: Las membranas cerámicas con y sin quitosano se lavaron con agua tridestilada por 120 min a 5 bar después de cada prueba de remoción, para limpiar los poros y mantener al máximo la eficiencia de las membranas cerámicas.

Para determinar el desempeño de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano se calcularon el flujo de permeado (formula [3]), flux (formula [4]) y el porcentaje de recuperación de agua producto (formula [5]).

$$Q_P = \frac{V_P}{t} \quad [3]$$

$$J_P = \frac{V_P}{At} \quad [4]$$

$$r_P (\%) = \frac{Q_P}{Q_a} \times 100 \quad [5]$$

Donde Q_P es el flujo del permeado (mL min^{-1}), V_P volumen del permeado (mL), t es el tiempo de recolección del permeado (min), J_P es el flux del permeado ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$) A es el área de contacto de la membrana (m^2), Q_a es el flujo de alimentación.

6.3.3 Identificación de los determinantes de eficiencia de remoción

Para identificar la influencia de las principales condiciones en la eficiencia de la membrana cerámica impregnada con quitosano en remoción de la concentración de plomo en agua sintética, se usó un diseño factorial $2 \times 3 \times 2$ con un total de 12 tratamientos, donde los factores (variables) fueron: la concentración inicial de plomo (11 y 16 mg L^{-1}), la concentración de la solución quitosano impregnada (0, 0.32 y 1.27 %) y el flujo del permeado (1 y 2 mL min^{-1}) (Alonso-González *et al.*, 2009). El diseño experimental se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Diseño factorial para identificar los determinantes de la eficiencia de remoción de Pb(II).

Concentración de quitosano	Concentración de Pb(II)	Flujo de permeado
%	mg L^{-1}	mL min^{-1}
0%	11	1
0.32%	11	1
1.27%	11	1
0%	16	1
0.32%	16	1
1.27%	16	1
0%	11	2
0.32%	11	2
1.27%	11	2
0%	16	2
0.32%	16	2
1.27%	16	2

6.3.4 Análisis de la disminución de plomo

La eficiencia de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano en la remoción de plomo se evaluó a diferentes tiempos. Se muestreó el permeado a los 20, 40, 60, 80, 120 min de operación de las membranas cerámicas con y sin quitosano y las muestras se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer AAnalyst 100.

Para el análisis de espectrofotometría de absorción atómica se prepararon soluciones a partir de un estándar de referencia de plomo para realizar curva de calibración de 0-20 mg L⁻¹, las soluciones se aforaron con HNO₃ al 1%. A las muestras muestreadas del permeado se les adicionó HNO₃ concentrado hasta una concentración del 1% de HNO₃ y se analizaron por triplicado con una desviación estándar menor de 5% entre mediciones (González *et al.*, 2004).

6.3.5 Eficiencia del sistema microfiltración-adsorción

La eficiencia de remoción (ED) de plomo se determinó con la siguiente ecuación:

$$ED (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad [6]$$

La capacidad de adsorción (q_e , mg g⁻¹) de plomo se calculó mediante las fórmulas [7] y [8].

$$q_t = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_i - C_f) dt \quad [7]$$

$$q_{e,max} = \frac{q_{total}}{m} \quad [8]$$

Donde q_t es el de la concentración de plomo adsorbida en función del tiempo (mg), $q_{e,max}$ es la máxima capacidad de adsorción (mg g⁻¹), Q es el flujo (mL min⁻¹), C_i y C_f son las concentraciones inicial y final en (mg L⁻¹) y m es la masa del adsorbente (g).

6.4 Caracterización post-uso de membranas cerámicas y membranas cerámicas impregnadas con quitosano

Las membranas cerámicas, con y sin quitosano, se caracterización después de su evaluación en la remoción de Pb(II) para conocer cambios en su estructura, confirmar y determinar los sitios de deposición de Pb(II).

6.4.1 Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Para determinar los cambios en la estructura después de haber sido utilizadas en la remoción de Pb(II), las membranas cerámicas impregnadas se analizaron por FT-IR bajo las mismas condiciones descritas en el punto 5.2.1.

6.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con el propósito de evaluar los cambios en la morfología de las membranas cerámicas impregnadas y utilizadas en la remoción de Pb(II), así como determinar donde se depositó el Pb(II), se realizó el análisis de MEB bajo las mismas condiciones descritas en el punto 5.2.3. De igual forma, se empleó la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) para efectuar un análisis elemental cualitativo puntual.

Se utilizó un microscopio marca Philips XL30 ESEM acoplado con un detector para análisis Espectroscopia de Energía Dispersiva (MEB-EDS) para estudiar la composición mediante un análisis elemental (Gebru *et al.*, 2017). Las membranas cerámicas impregnadas y utilizadas en la remoción de Pb(II) se analizaron por la superficie externa e interna. Para su análisis, las muestras se recubrieron con carbono.

6.4.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Después de usarse en la remoción de plomo, las membranas cerámicas, con, y sin quitosano, se analizaron por la técnica XPS para observar las propiedades químicas de la superficie y confirmar la retención de plomo (Yin *et al.*, 2018). Se utilizó un equipo ThermoFisher-VG acoplado con una fuente monocromática de

rayos-X modelo XR5 (que utiliza la línea de fluorescencia Al $K\alpha_1$ con una energía de 1486.7 eV), y un espectrómetro hemisférico Alpha110 con un detector multiplicador de electrones de siete canales. La presión base durante las mediciones fue de 1.2×10^{-10} Torr. Para los espectros de inspección se utilizó una energía de paso de 100 eV, tiempo de adquisición de 50 ms y energía de paso de 1 eV.

Las energías de enlace obtenidas para cada muestra se graficaron en el programa OriginPro 9.1. Para las señales de O1s, N1s y Pb4f se realizó una deconvolución para determinar la contribución de señales e identificar a qué especies corresponden, además de estudiar la interacción del plomo con grupos funcionales de la membrana cerámica impregnada con quitosano. La deconvolución de estas señales se realizó ajustando las señales de las curvas mediante el modelo de Gauss-Lorentz (Cruz *et al.*, 2010)

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Impregnación de membranas de cerámicas con quitosano

La deposición de quitosano se observó en el aumento del peso de las membranas cerámicas, después del tratamiento de impregnación. Para la impregnación de la membrana con 0.32% y 1.27% de quitosano, el aumento de peso o porcentaje de impregnación calculado fue del 0.007% y 0.07% respectivamente.

Los espesores de quitosano añadidos a las membranas cerámicas fueron de 0.15 μm para la impregnada con la solución de 0.32% y de 1.70 μm para la impregnada con la solución de 1.27%. Como ha sido reportado anteriormente un aumento en la concentración de quitosano incrementó el espesor de adsorbente añadido en las membranas cerámicas (Yoon *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2010). Chooaksorn & Nitorisavut, (2016) han reportado investigaciones de recubrimiento de quitosano en soportes cerámicos con el método de recubrimiento por inmersión y han obtenido un espesor 0.669 μm a una concentración de 0.65% de quitosano, mientras Zhu *et al.*, (2010) utilizaron una concentración de 2% de quitosano consiguieron un espesor de 5 μm . Concluimos que el espesor de quitosano depositado en la membrana cerámica varía con respecto a la concentración de quitosano utilizada para la impregnación.

7.2 Caracterización de las membranas cerámicas impregnadas

Para corroborar los cambios y deposición del quitosano en las membranas cerámicas después de la impregnación con quitosano, estas se caracterizaron por FTIR, DRX y MEB.

7.2.1 Espectroscopía Infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de FTIR de la membrana cerámica y membranas cerámicas impregnadas con quitosano se muestran en la Figura 10. En el análisis FTIR de la membrana cerámica sin quitosano no se encontraron grupos funcionales. Por otro lado, las membranas cerámicas impregnadas con la solución de 0.32% y 1.27% de

quitosano muestran grupos funcionales característicos del quitosano añadidos a su estructura cerca del 1430 cm^{-1} y 875 cm^{-1} correspondientes a la flexión en el plano del OH- y al grupo amina NH_2 y/o NH fuera del plano (Afzal *et al.*, 2016). Algunos autores asignan las bandas situadas desde $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ a la señal del Ti-O-Ti (Gebbru *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018). En este estudio no se identificó esta interacción debido a que el equipo utilizado en esta investigación no llegó a esos rangos de lectura.

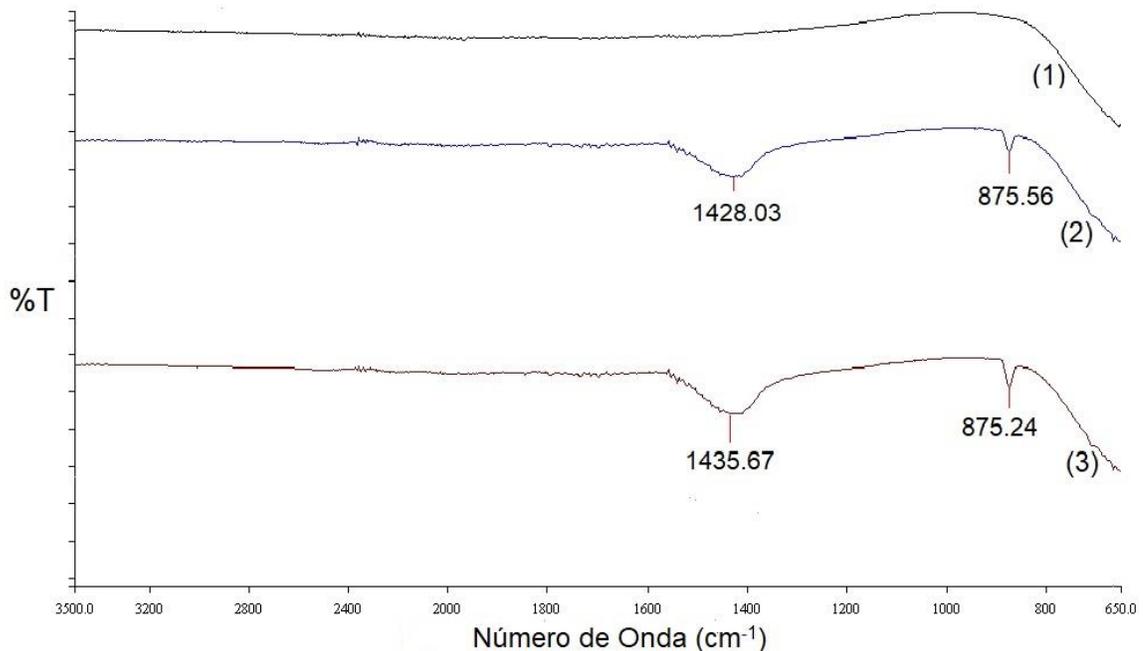


Figura 10. Espectros FTIR de las muestras. (1) membrana cerámica, (2) con 0.32% de quitosano, (3) con 1.27% de quitosano.

7.2.2 Difracción de Rayos X

Los difractogramas DRX de las membranas cerámicas y membranas cerámicas impregnadas con quitosano se muestran en la Figura 11. En todas las muestras solo se observó una estructura cristalina, la cual, de acuerdo con sus reflexiones, se identificó como dióxido de titanio en su fase de rutilo (PDF 21-1276). Pérez *et al.*, (2001) reportaron la misma fase cristalina en membranas cerámicas de

TiO₂ y ZrO₂. La molécula de quitosano se puede encontrar en la forma cristalina hidratada, cristalina no hidratada y la no cristalina o amorfa (Rodríguez-Pedroso *et al.*, 2009). Que en este estudio no se identificara al quitosano puede ser debido a que se encontró la forma no cristalina o amorfa o que la concentración de quitosano es muy baja (De la Paz *et al.*, 2012).

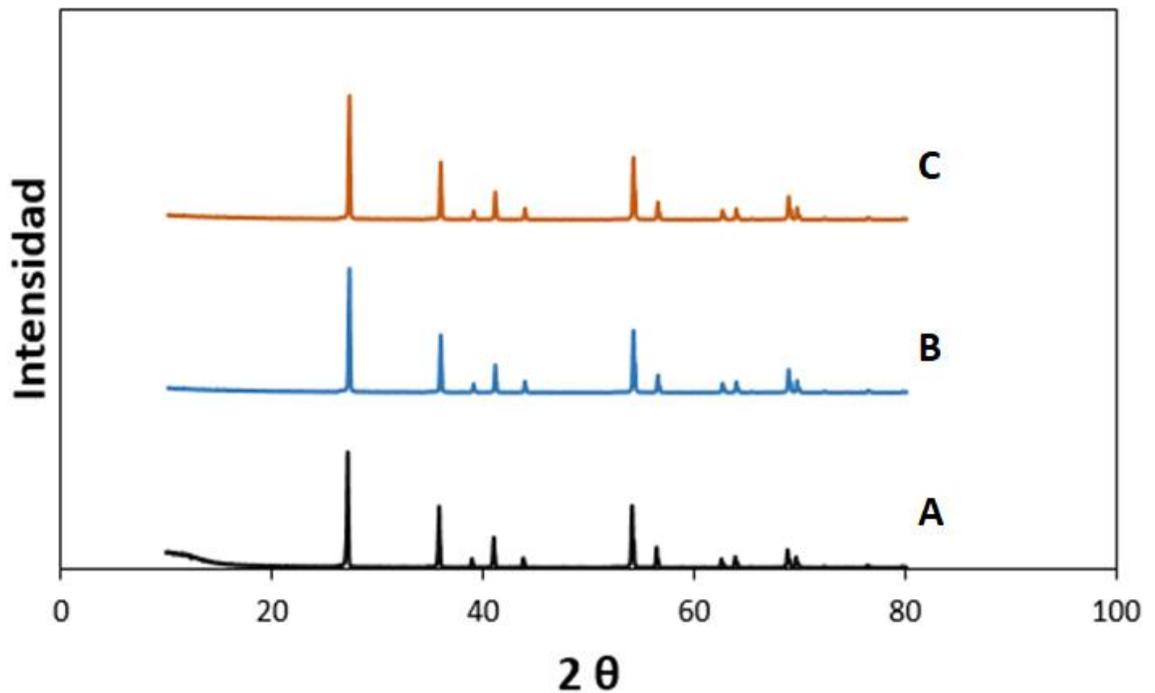


Figura 11. Diffractogramas DRX. A membrana cerámica, B con 0.32% de quitosano, C con 1.27% de quitosano.

7.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido

Las membranas cerámicas, y membranas cerámicas impregnadas con quitosano, se analizaron para conocer la morfología de la superficie lateral, externa e interna; en las micrografías está claro que las superficies externa e interna de las membranas cerámicas fueron cubiertas con el quitosano durante el proceso de impregnación.

La superficie externa de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano y sin quitosano se muestran en la Figura 12. Las membranas cerámicas impregnadas con quitosano tienen una superficie más gruesa (presumiblemente quitosano), se encontró al adsorbente recubriendo la superficie de la membrana cerámica impregnada, se observó que la película se volvió más gruesa y suave a medida que se aumentó la concentración de quitosano (Jana *et al.*, 2011, 2012). En el procedimiento de impregnación de quitosano las membranas cerámicas fueron recubiertas con papel aluminio para evitar la deposición de quitosano en la superficie externa de la membrana; sin embargo, el análisis confirmó que si se recubrió de quitosano la superficie externa.

La superficie interna de las membranas cerámicas mostraron una morfología homogénea y lisa, mas no se alcanzó a distinguir el tamaño del poro de las membranas como se observa en la Figura 13. Las membranas cerámicas impregnadas con quitosano Figura 13 (B y C) muestran una superficie más gruesa, al igual que en la superficie externa se observa al adsorbente (quitosano) recubriendo a las membranas cerámicas impregnadas.

Las micrografías de la superficie lateral de la membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano se muestran en la Figura 14. Se pueden observar las cuatro capas de diferentes tamaños de partículas que conforman la membrana cerámica, lo que coincide con las especificaciones del comerciante. En la Figura 14 (B) se observa la superficie lateral de la membrana cerámica impregnada con quitosano con el detector de electrones retrodispersados donde se observaron diferentes colores de brillo en la imagen; se puede distinguir el espesor de quitosano añadido a la membrana, siendo menor a 2 μm , como ya se había confirmado.

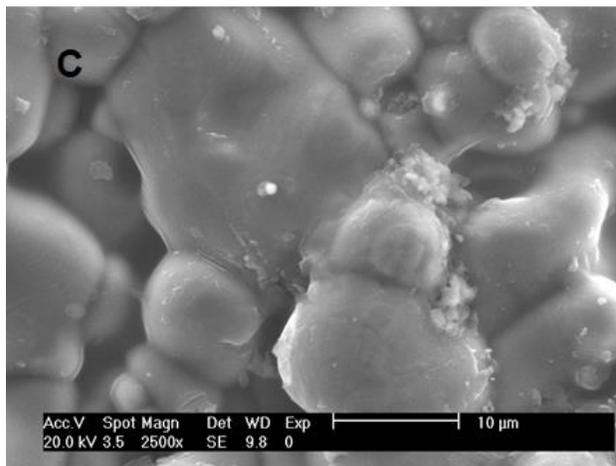
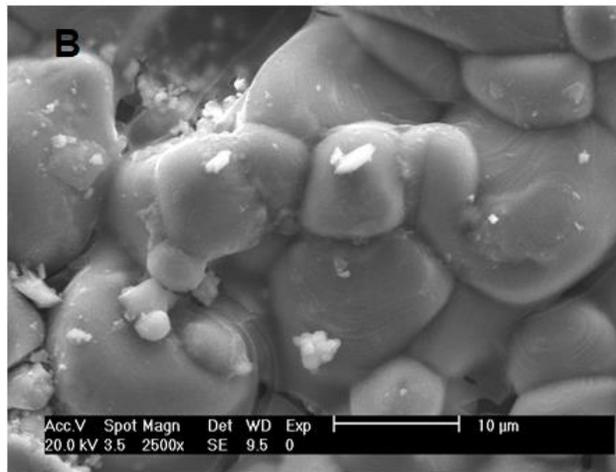
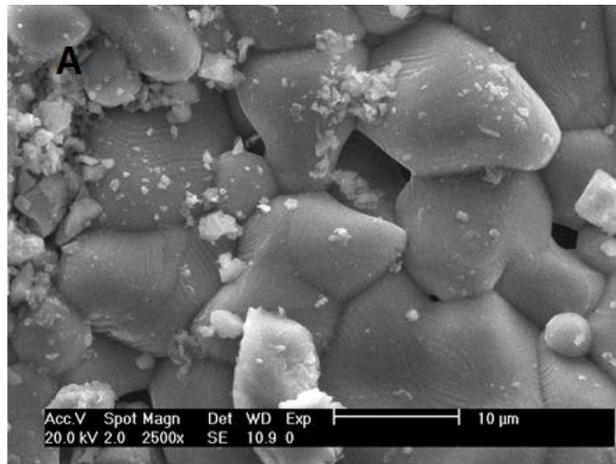


Figura 12. Micrografías de la superficie externa. A membranas cerámicas, B membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.

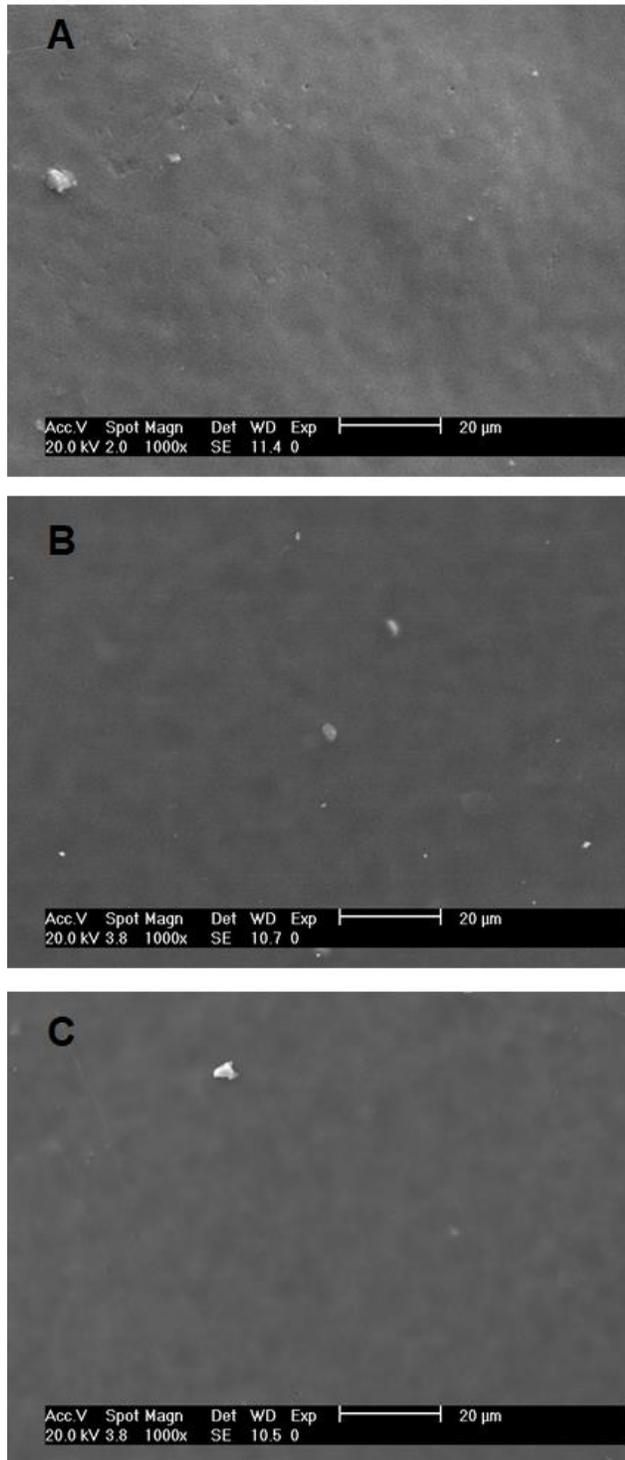


Figura 13. Micrografías de superficie interna. A membranas cerámicas, B membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.

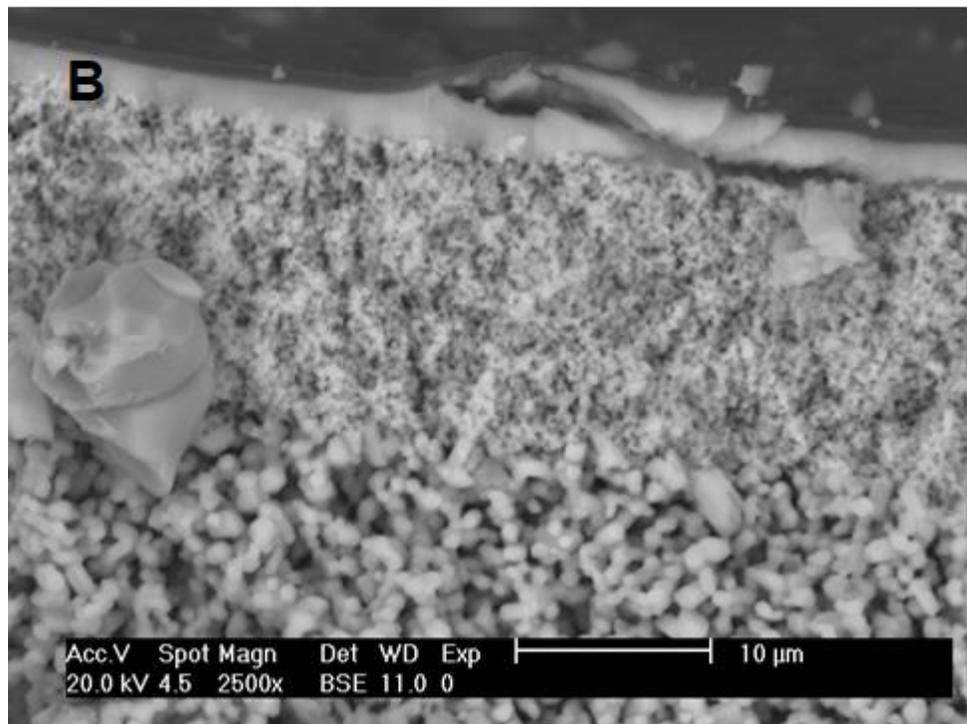
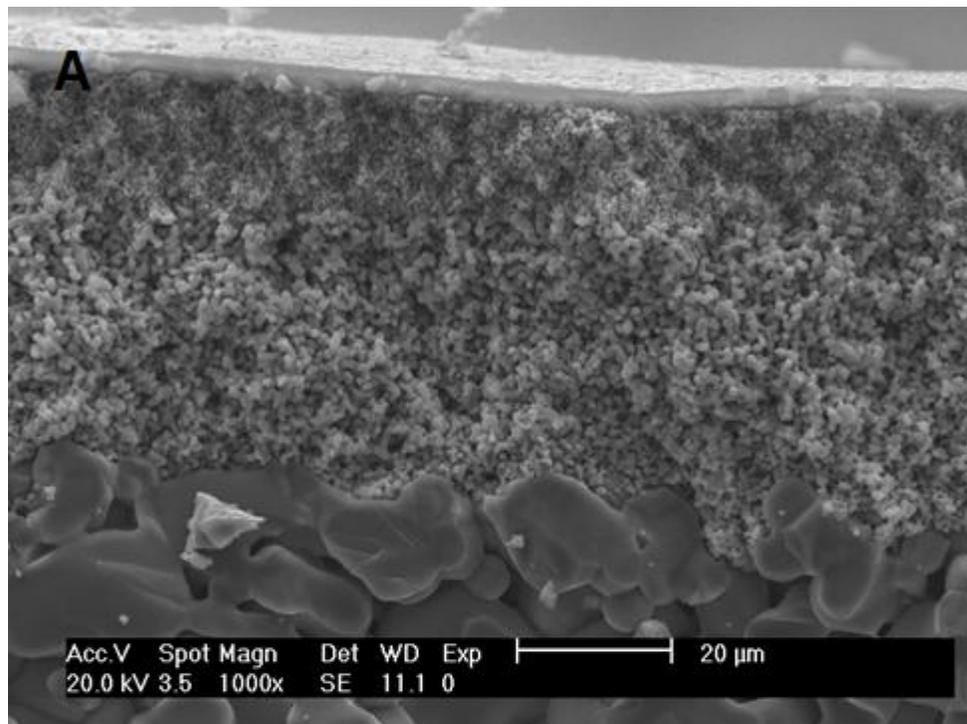


Figura 14. Micrografía de la superficie lateral de la membrana cerámica impregnada con quitosano. A con detector de electrones secundarios, B con detector de electrones retrodispersados.

7.3 Evaluación de la eficiencia de disminución de Pb(II) de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano

La eficiencia de las membranas cerámicas en la remoción de Pb(II) se evaluó con tres parámetros el flujo del permeado (mL min^{-1}), el flux del permeado ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$) y el porcentaje de recuperación.

El flujo de permeado para las membranas cerámicas impregnadas con las soluciones de quitosano de 0.32 y 1.27% fue de 2.5 mL min^{-1} y 2.25 mL min^{-1} respectivamente, para la membrana cerámica se obtuvo un flujo de permeado de 6.38 mL min^{-1} a una presión de 2 bares.

El porcentaje de recuperación de la membrana cerámica sin quitosano calculado fue de 14.83% mientras que para las membranas cerámicas impregnadas con 0.32% de quitosano fue de 5.81% y para la impregnada con 1.27% de quitosano fue de 5.23%.

7.3.1 Flux

Para ambas (membranas cerámicas y membranas cerámicas impregnadas con quitosano) el flux disminuyó de forma paralela al tiempo de la prueba (Figura 15). El flux del permeado en la membrana cerámica fue de $81.38 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y para las membranas cerámicas impregnadas con 0.32% y 1.27% de quitosano fueron de 28.72 y $28.63 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectivamente. Los flux del permeado de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano fueron un 65% más bajo que el de la membrana cerámica. Esta disminución se atribuyó al espesor de quitosano añadido en la superficie de la membrana, que puede ocasionar una reducción del diámetro de los poros (Jana et al., 2011; Chooaksorn & Nitorisavut, 2017).

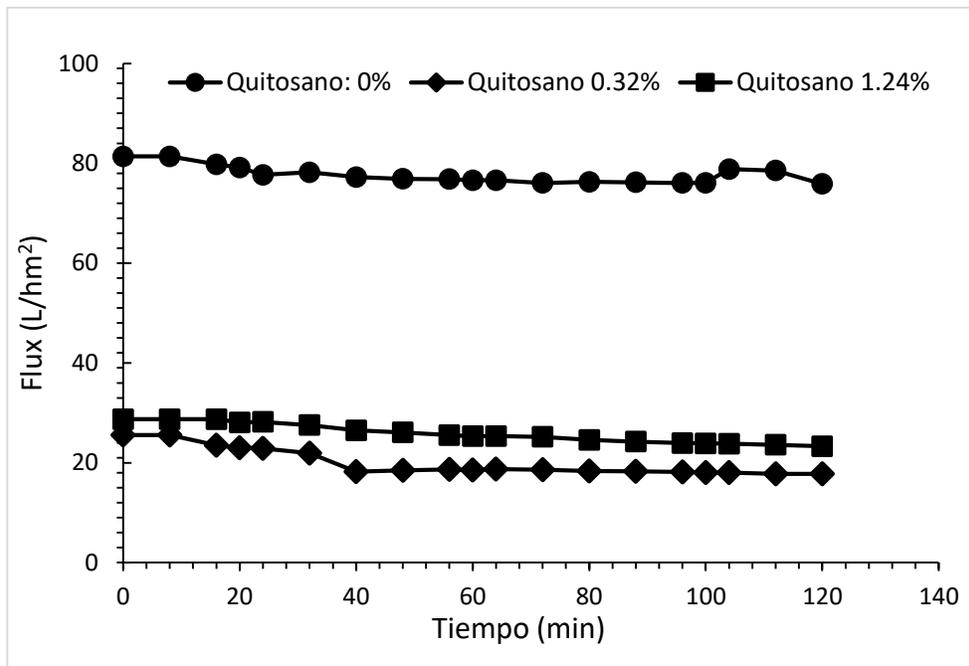


Figura 15. Flux del permeado a 2 bares.

7.3.2 Disminución de Pb(II) usando membranas cerámicas impregnadas con quitosano

Los resultados obtenidos de la eficiencia de la membrana cerámica en la remoción de Pb(II) se observan en la Tabla 5. El porcentaje de remoción máximo de Pb(II) fue de 60% y se obtuvo en los primeros minutos de operación. Nędzarek *et al.*, (2015) encontraron una remoción de Pb(II) de 90% con membranas cerámicas (de la marca Tamy Industries) combinada con albúmina de suero bovino (BSA) el aumento de la remoción de Pb(II) fue debido al uso del complejante. Chooaksorn & Nitorisavut (2017) utilizaron membranas cerámicas similares (de la marca Tamy Industries) para la remoción de Cu(II) obteniendo una eficiencia máxima inferior al 10%.

Tabla 5. Eficiencia de la membrana cerámica en la remoción de Pb(II).

Sin Quitosano	Remoción (%)			
	Concentración de Pb(II) (mg L ⁻¹)			
Tiempo (min)	11		16	
	Flujo de permeado (mL min ⁻¹)			
	2	1	2	1
20	46.61±7.16	61.34±1.33	38.78±9.33	59.60±2.85
40	41.30±6.78	57.11±2.66	23.51±18.08	53.76±11.10
60	42.69±8.75	55.12±1.50	24.87±20.01	51.68±8.16
80	42.68±8.75	50.43±1.80	24.52±14.09	47.63±6.83
100	46.60±4.93	45.04±6.10	21.10±12.51	44.27±0.98
120	38.52±0.82	33.88±1.95	20.58±10.68	35.14±10.84

Los valores son el promedio de tres repeticiones ± la desviación estándar de la media.

Las eficiencias de remoción de Pb(II) de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano fueron mayores hasta en un 40% que la eficiencia de remoción de las membranas cerámicas sin quitosano. Las eficiencias de remoción se observan en las Tablas 6 y 7.

Las eficiencias máximas de remoción de Pb(II) de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano fueron de 96.38±1.19% para la membrana impregnada con 1.27% de quitosano y de 93.81±0.79% para la membrana impregnada con 0.32% de quitosano y se obtuvieron con un flujo del permeado 1 mL min⁻¹, esto a causa de un mayor tiempo de contacto. En los primeros 20 min. de operación se encontró la mayor remoción de Pb(II), al transcurrir el tiempo de la prueba los porcentajes de remoción de Pb(II) disminuyeron ± 20%. Esta disminución

fue debido a que los espacios libres de la membrana cerámica impregnada con quitosano para atrapar partículas de Pb(II) se saturaron. Varios autores reportaron que la combinación de sistemas de filtración con la modificación con polímeros da como resultado altas eficiencias de remoción de metales pesados. Gao *et al.*, (2014) reportaron remociones por arriba del 98% para Cu, Ni, Cd, Pb. Chooaksorn & Nitisoravut, (2017) obtuvieron un porcentaje de remoción para Cu(II) de 89.39% mientras que Jana *et al.*, (2011) encontró una remoción de As (III) y Hg (II) del 99.7% con membranas cerámicas impregnadas con quitosano.

Tabla 6. Eficiencia de la membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano en la remoción de Pb(II).

Quitosano 0.32%	Remoción (%±DE)			
	Concentración de Pb(II) (mg L ⁻¹)			
Tiempo (min)	11		16	
	Flujo de permeado (mL min ⁻¹)			
	2	1	2	1
20	66.66±0.56	93.81±0.79	62.67±8.72	82.35±3.10
40	58.37±4.35	71.82±14.80	58.26±2.49	72.83±16.57
60	56.59±5.16	70.53±14.72	58.74±3.18	73.56±13.12
80	54.24±8.49	70.42±11.09	56.97±5.68	71.79±8.37
100	54.24±8.49	69.90±8.62	55.19±5.67	68.41±4.71
120	48.33±13.44	66.56±9.11	52.85±3.76	65.87±2.25

Los valores son el promedio de tres repeticiones ± la desviación estándar de la media.

Tabla 7. Eficiencia de la membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano en la remoción de Pb(II).

Quitosano 1.27%	Remoción (%±DE)			
	Concentración de Pb(II) (mg L ⁻¹)			
Tiempo (min)	11		16	
	Flujo de permeado (mL min ⁻¹)			
	2	1	2	1
20	90.80±1.08	96.38±1.19	66.62±1.42	92.66±7.75
40	60.23±12.30	69.93±0.19	59.92±0.37	84.89±16.93
60	59.84±16.04	62.23±8.81	64.68±2.79	76.37±4.88
80	59.09±17.10	64.24±10.24	62.35±0.91	74.61±3.57
100	58.34±16.57	59.21±20.68	61.23±1.49	73.74±3.52
120	58.39±14.90	62.39±16.17	60.83±3.30	73.32±4.12

Los valores son el promedio de tres repeticiones ± la desviación estándar de la media.

La Figura 16 muestra el comportamiento de la disminución de la concentración Pb(II) en agua con respecto al tiempo. El comportamiento de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano fue similar. Se observó que en los primeros 20 min. de operación se obtuvo la concentración más baja en el permeado. A medida que el tiempo transcurrió, la concentración de Pb(II) en el permeado aumentó hasta llegar al equilibrio en el min. 40, esto se debió a que, al inicio de operación, la membrana cerámica impregnada con quitosano tenía espacios libres para remover plomo. Al transcurrir el tiempo se observó una saturación hasta llegar al punto de equilibrio de microfiltración-adsorción.

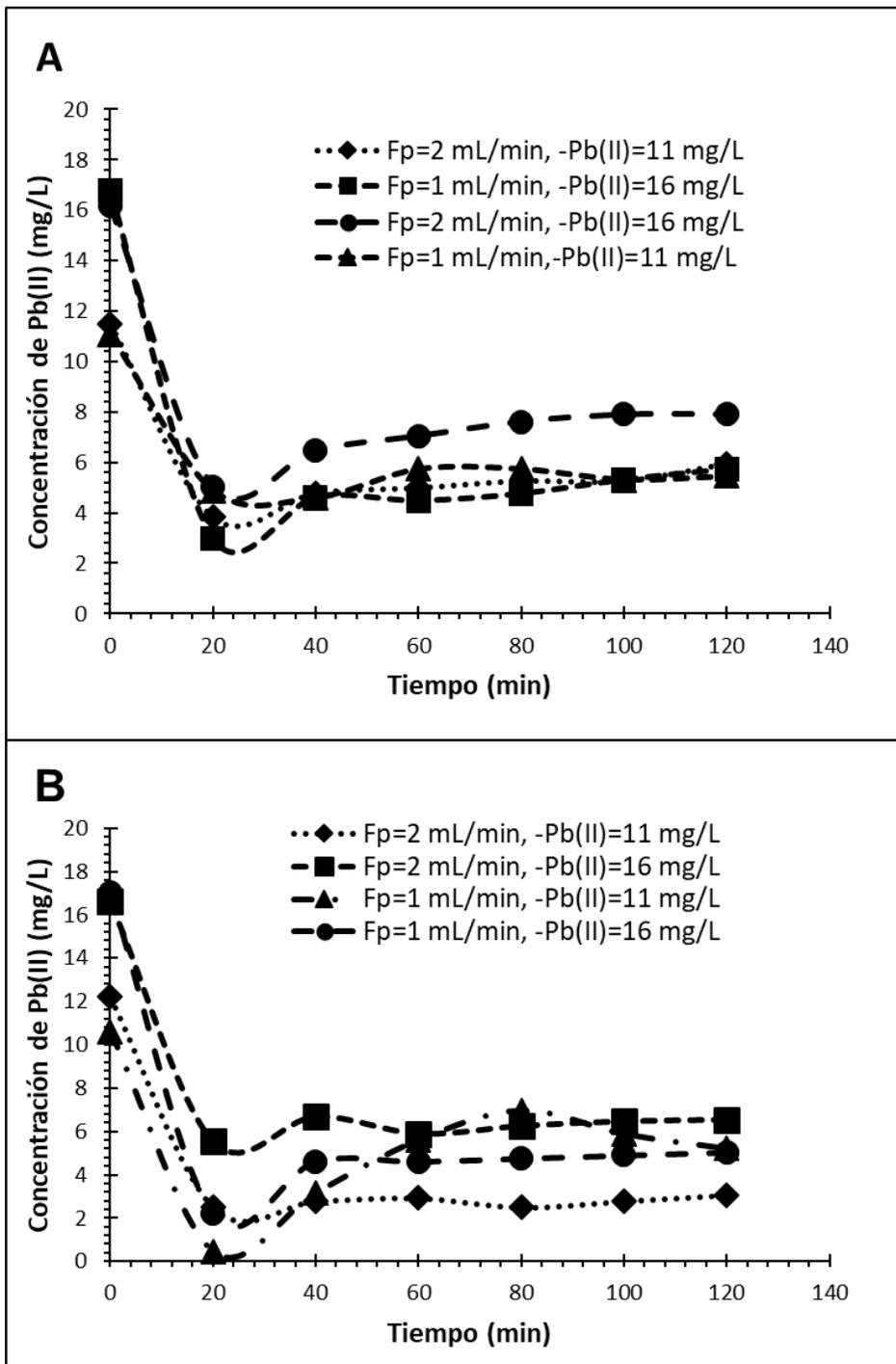


Figura 16. Concentración con respecto al tiempo. A membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, B membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.

7.3.2 Identificación de los determinantes de eficiencia de remoción de Pb(II)

Los resultados del porcentaje de remoción de Pb(II) de los tratamientos del diseño factorial se muestran en la Tabla 8. El tratamiento 6 con la solución de 1.27% de quitosano, una concentración inicial de Pb(II) de 16 mg L⁻¹ y un flujo de permeado de 1 mL min⁻¹ fue el más efectivo con una remoción de Pb(II) de 98.14%. Para estimar los efectos principales en la remoción de Pb(II) de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano, se evaluaron los resultados obtenidos a través de un análisis del diseño factorial utilizando el programa estadístico Minitab 18. El resultado se muestra en la Tabla 9.

Tabla 8. Porcentaje de remoción de Pb(II) con membranas cerámicas impregnadas con quitosano y sin quitosano a los 20 min.

Tratamiento	Conc. de quitosano (%)	Conc. de Pb(II) (mg L⁻¹)	Flujo de permeado (mL min⁻¹)	Remoción (%)
1	0%	11	1	60.20
2	0.32%	11	1	93.05
3	1.27%	11	1	97.22
4	0%	16	1	57.59
5	0.32%	16	1	80.16
6	1.27%	16	1	98.14
7	0%	11	2	51.68
8	0.32%	11	2	66.27
9	1.27%	11	2	90.88
10	0%	16	2	32.18
11	0.32%	16	2	82.35
12	1.27%	16	2	65.62

Tabla 9. Análisis para encontrar los determinantes de eficiencia de remoción.

Fuente	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
		Ajust.	Ajust.		
Modelo	11	8540.20	776.38	41.30	0.000
Lineal	4	8102.04	2025.51	107.76	0.000
Quitosano (%)	2	5397.66	2698.83	143.58	0.000
Conc. de Pb(II) (mg/L)	1	423.83	423.83	22.55	0.000
Flujo permeado	1	2280.56	2280.56	121.33	0.000
Interacciones de 2 términos	5	132.71	26.54	1.41	0.288
Quitosano (%)*Conc. de Pb(II) (mg/L)	2	42.24	21.12	1.12	0.357
Quitosano (%)*Flujo permeado	2	20.00	10.00	0.53	0.601
Conc. de Pb(II) (mg/L)*Flujo permeado	1	70.48	70.48	3.75	0.077
Interacciones de 3 términos	2	305.45	152.72	8.12	0.006
Quitosano (%)*Conc. de Pb(II) (mg/L)*Flujo permeado	2	305.45	152.72	8.12	0.006
Error	12	225.56	18.80		
Total	23	8765.76			

En el análisis de diseño factorial, se determinó que los tres factores la concentración de quitosano, la concentración inicial de Pb(II) y el flujo del permeado, tuvieron un efecto estadísticamente significativo ($P < 0.0001$) en la remoción de Pb(II), al igual que las interacciones del quitosano con la concentración inicial de Pb(II) y el flujo del permeado ($P = 0.006$). Lo anterior se debió a que cuando el valor

de probabilidad (P) sean menores al valor de la significancia 0.05 existe un efecto estadísticamente significativo.

La magnitud e importancia de los efectos que fueron estadísticamente significativos se analizaron por medio del diagrama de Pareto, obtenido con los datos de respuesta del análisis factorial (Figura 17). El diagrama de Pareto muestra los valores absolutos de los efectos en orden decreciente, donde las barras que cruzan la línea de referencia son estadísticamente significativas. En la Figura 17 se observó que el porcentaje de quitosano impregnado al igual que el flujo del permeado tuvieron un efecto estadísticamente significativo sobre el porcentaje de remoción de Pb(II) contenido en agua.

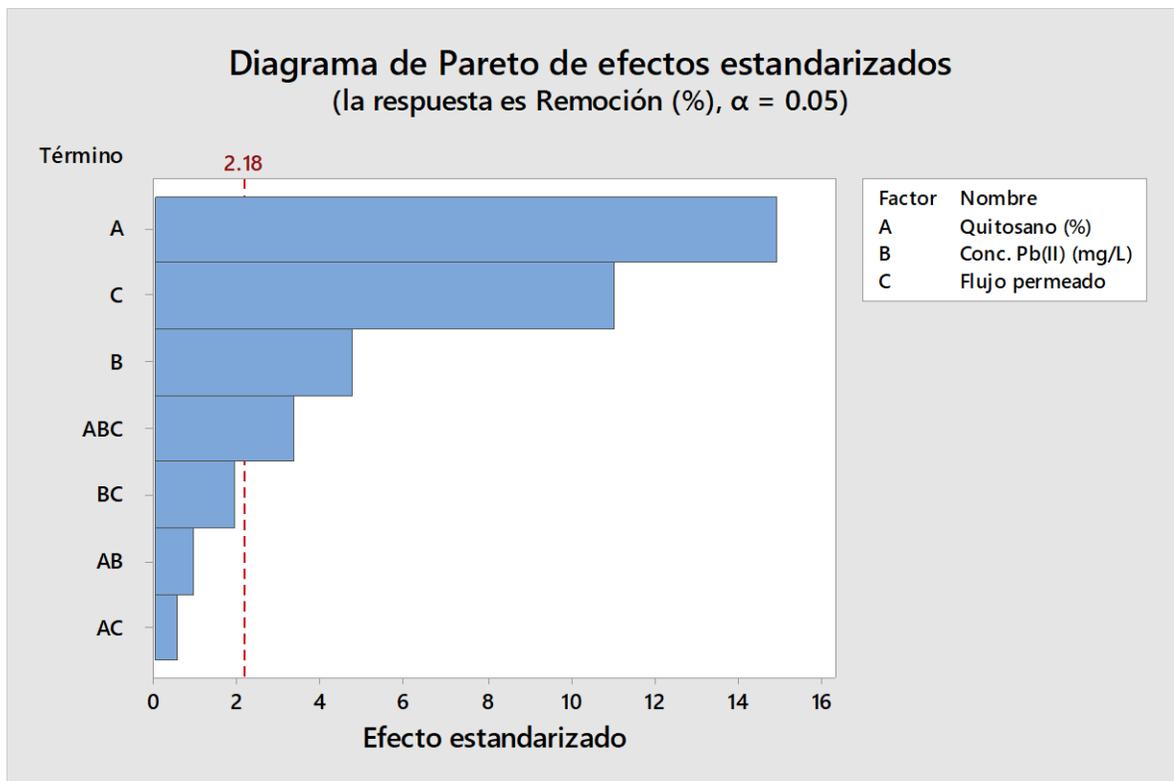


Figura 17. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados. A Concentración de quitosano, B concentración inicial de Pb(II), C flujo del permeado.

Los factores que influyen de forma positiva o negativa, así como para determinar la configuración de factores que permiten optimizar el porcentaje de remoción de Pb(II) fueron obtenidos de la gráfica de efectos principales, la cual se observa en la Figura 18. La gráfica muestra el porcentaje de remoción promedio para los niveles mínimo y máximo de cada factor, donde la línea central indica el promedio de remoción obtenido para todos los experimentos. Se observó que la concentración de quitosano tuvo un efecto positivo al aumentar la concentración de quitosano fue encontrado un mayor porcentaje de remoción. Por el contrario, la concentración inicial de Pb(II) y el flujo del permeado poseen un efecto negativo, estos efectos reducen el porcentaje de remoción cuando hay un cambio del valor mínimo al máximo.

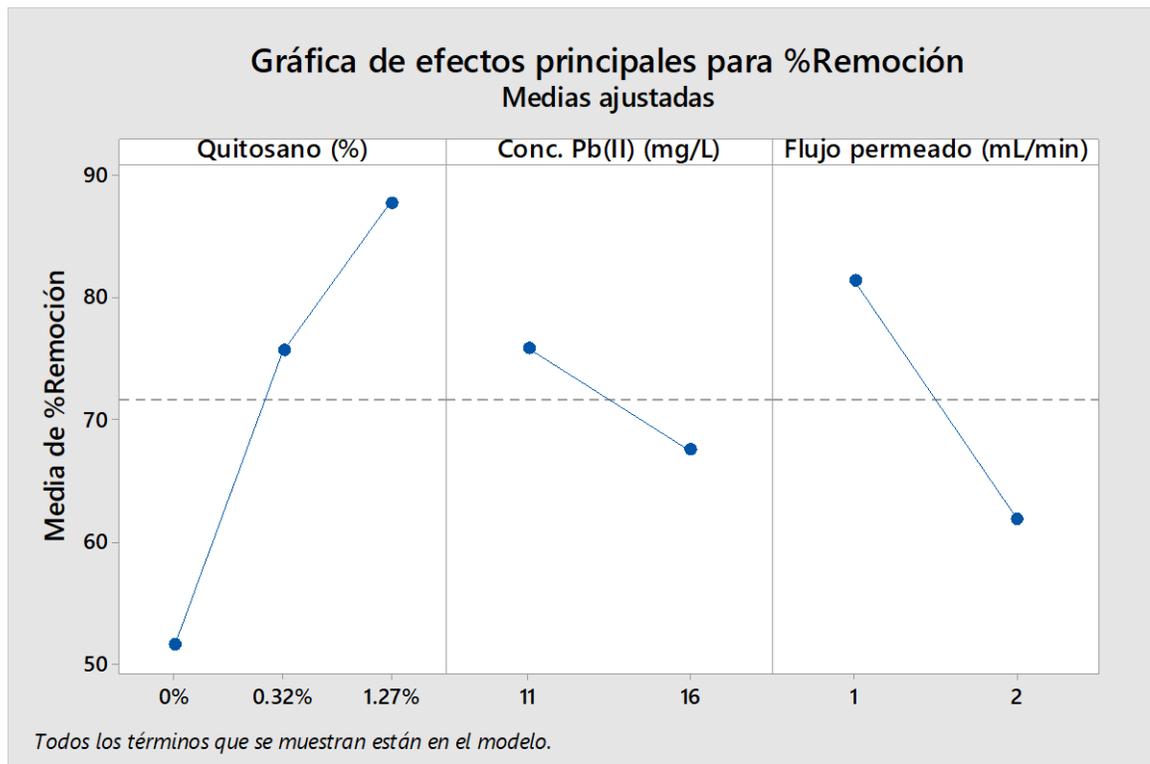


Figura 18. Grafica de efectos principales para la remoción de Pb(II).

7.3.3 Capacidad de adsorción

La membrana impregnada con 0.32% de quitosano presentó una capacidad de adsorción máxima de 147.70 mg g^{-1} con una concentración inicial de Pb(II) de 11 mg L^{-1} a un flujo de 1 mL min^{-1} y de 73.78 mg g^{-1} a un flujo de 2 mL min^{-1} . Para la concentración inicial de Pb(II) de 16 mg L^{-1} se obtuvo una capacidad de adsorción de 123.1 mg g^{-1} y 92.97 mg g^{-1} con un flujo de 1 y 2 mL min^{-1} respectivamente. La capacidad de adsorción máxima de la membrana impregnada con 1.27% de quitosano a una concentración inicial de Pb(II) de 16 mg L^{-1} fue de 34.55 mg g^{-1} con un flujo de 1 mL min^{-1} y de 29.27 mg g^{-1} con un flujo de 2 mL min^{-1} , y para una concentración inicial de Pb(II) de 11 mg L^{-1} la capacidad de adsorción fue de 22.36 mg g^{-1} y de 24.80 mg g^{-1} para los flujos de 1 y 2 mL min^{-1} respectivamente. La Figura 19 muestra los mg de Pb(II) adsorbidos con respecto al tiempo. Se pudo ver que al aumentar el flujo de 1 a 2 mL min^{-1} la capacidad de adsorción del quitosano disminuyó. Esto se pudo deber a que se tiene un menor tiempo de contacto al tener un flujo más elevado. Las membranas cerámicas impregnadas con quitosano presentaron una eficiencia similar en la remoción de Pb(II) por lo que la diferencia en la capacidad de adsorción se debe a que, para la membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano, se utilizó una cantidad mayor de adsorbente.

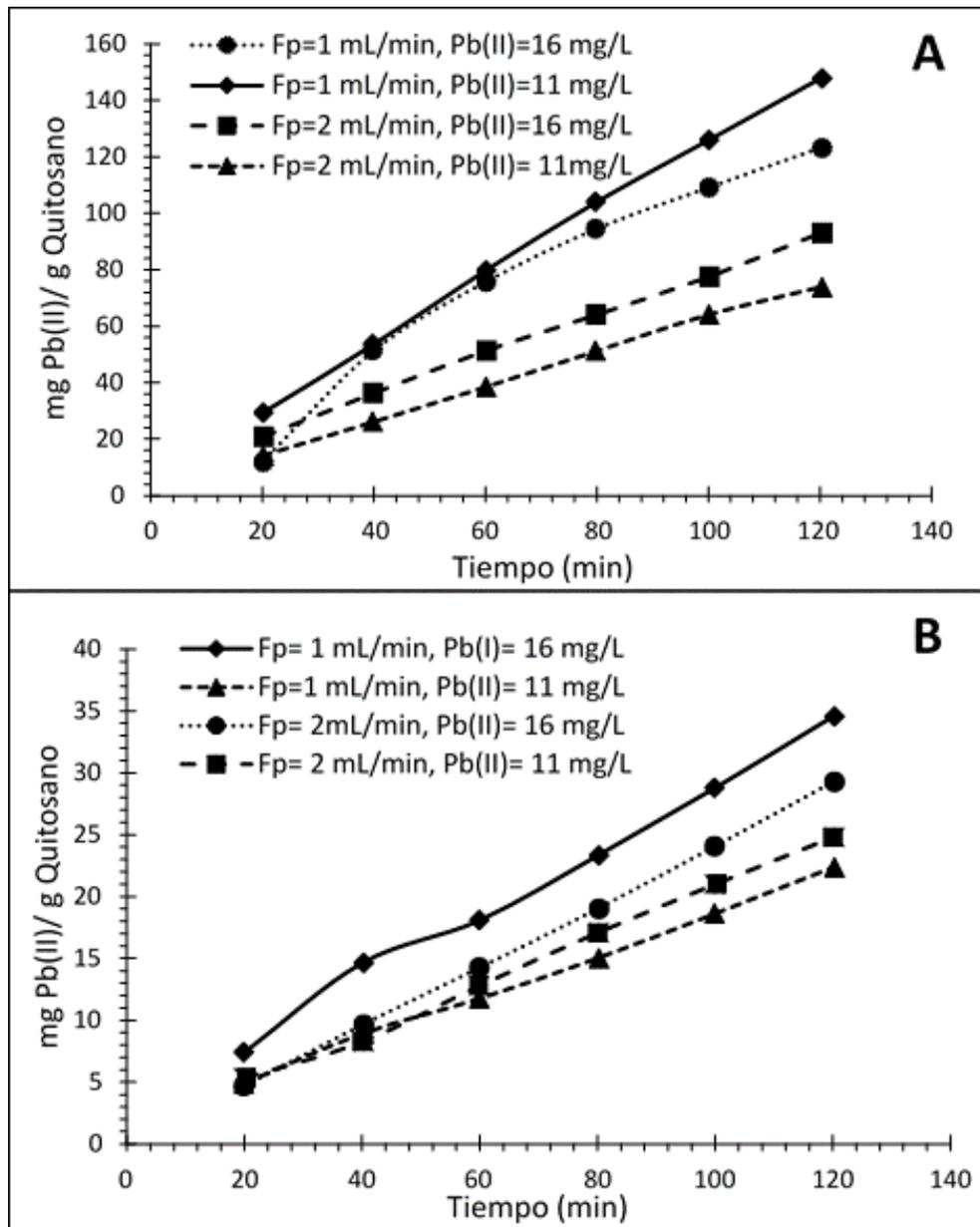


Figura 19. Capacidad de adsorción de mg Pb(II)/ g quitosano. A membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, B membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.

7.4 Caracterización post-uso de membranas cerámicas impregnadas

Después de haber utilizado las membranas cerámicas impregnadas con quitosano en la remoción de Pb(II), las membranas cerámicas se caracterizaron para evaluar cambios en su composición y morfología, e identificar el Pb(II) retenido.

7.4.1 FTIR

Los espectros de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano y utilizadas en la remoción de Pb(II) se observan en la Figura 20. En los espectros (3) y (5) se observó un desfaseamiento en la banda de 1412 cm^{-1} , lo que confirmó una interacción del grupo hidroxilo con el Pb(II) (Yin *et al.*, 2018). En las membranas cerámicas impregnadas y utilizadas en la remoción de Pb(II) se identificaron dos señales a 1066 y 2988 cm^{-1} correspondientes a la vibración simétrica de C-O y C-H respectivamente (Torres-Santillan *et al.*, 2018).

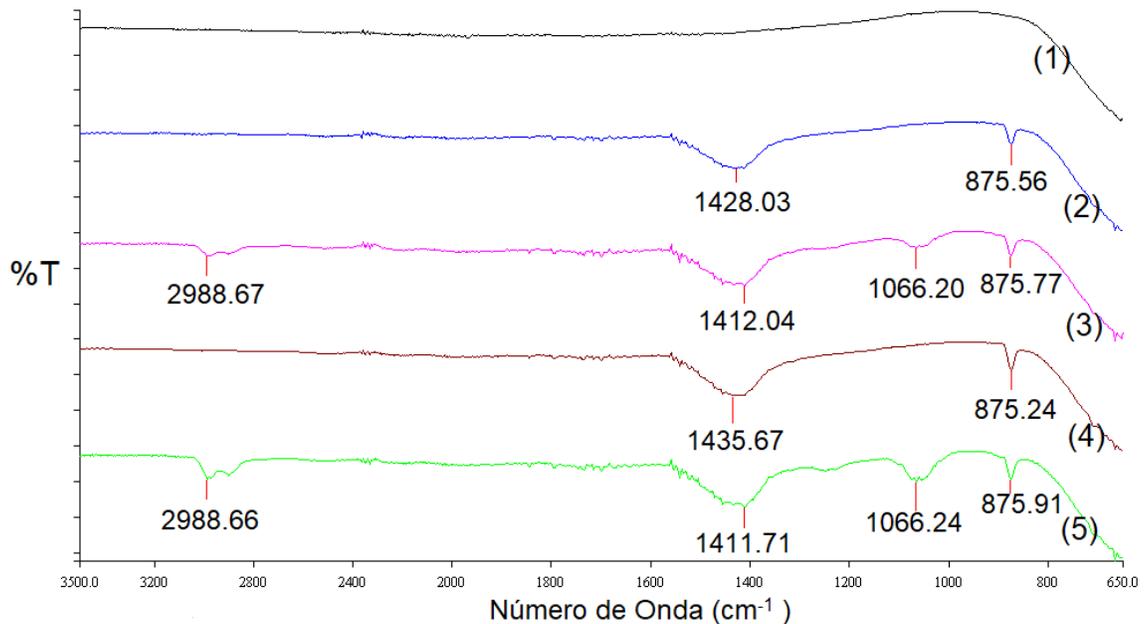


Figura 20. Espectros FTIR de las muestras. (1) membrana cerámica, (2) con 0.32% de quitosano, (3) con 0.32% de quitosano y usada en la remoción de Pb(II), (4) con 1.27% de quitosano, (5) con 1.27% de quitosano y usada en la remoción de Pb(II).

7.4.2 MEB-EDS

La caracterización EDS se utilizó para estudiar la composición elemental de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano y utilizadas en la remoción de Pb(II) y determinar la deposición de los iones metálicos en la superficie interna de las membranas cerámicas (Figura 21). Como se observó en la Figura 12 en la superficie interna de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano no había partículas en la superficie y, por lo contrario, en la Figura 21 se pueden observar partículas retenidas o depositadas en esta superficie, en la Figura 21, C1 se observa el mayor número de partículas retenidas, lo que corresponde con la membrana cerámica impregnada con la mayor eficiencia en la remoción de Pb(II).

Se detectó Pb(II) en el análisis EDS en la superficie interna de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano y sin quitosano, el análisis puntual confirmó hasta un 8.5%, 35.21% y 52.53% de porcentaje de Pb(II) para la membrana cerámica, membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano y membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano, respectivamente.

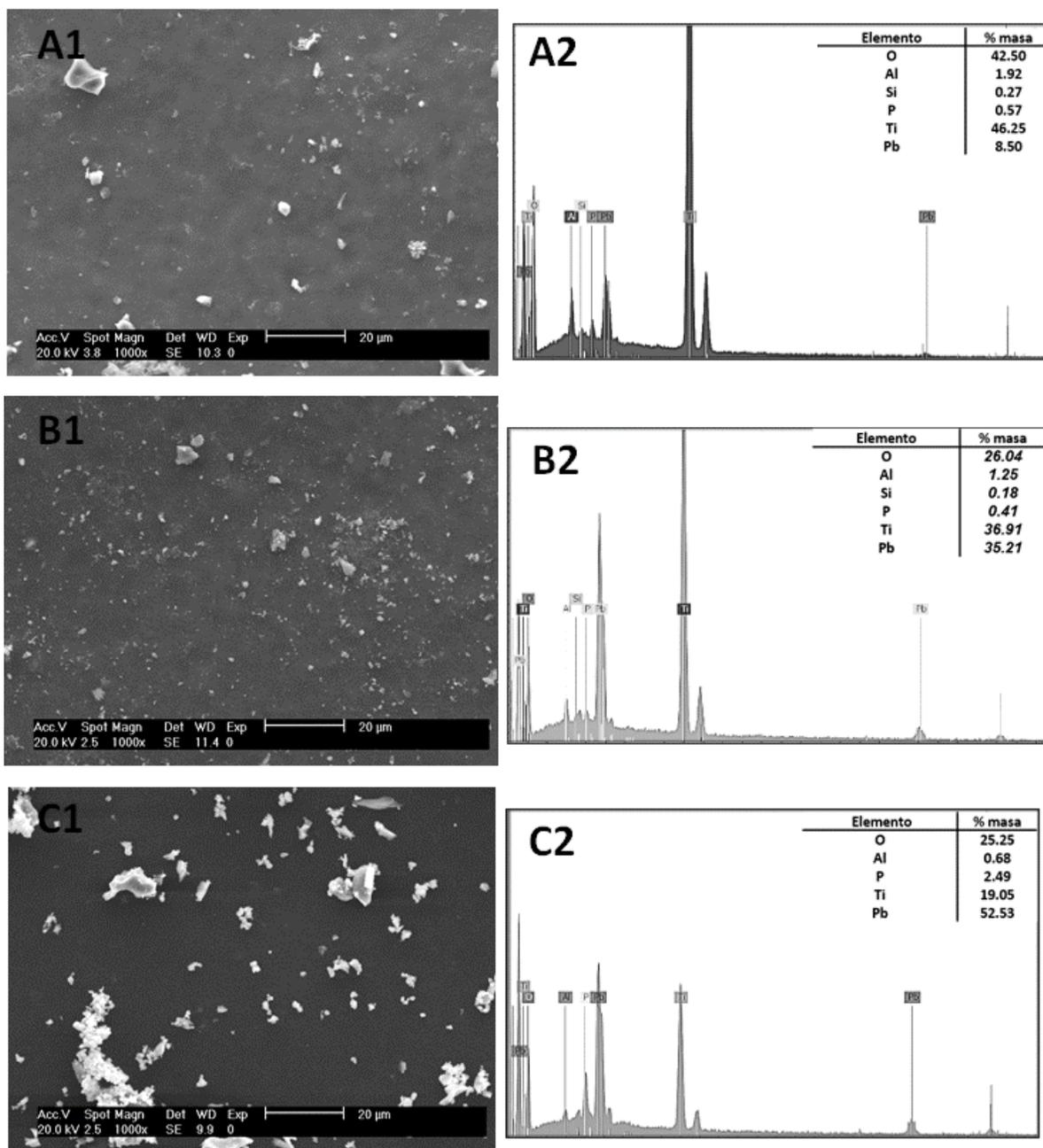


Figura 21. MEB-EDS post-uso de las membranas cerámicas impregnadas y no impregnada con quitosano. A1 y A2 membrana cerámica, B1 y B2 membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C1 y C2 membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.

7.4.3 XPS

Se utilizó la técnica XPS para examinar los iones de Pb(II) retenidos en las membranas cerámicas impregnadas con quitosano. El resumen de las energías de enlace para el O1s, N1s, C1s de la membrana cerámica, membrana cerámica impregnada con quitosano y membrana cerámica impregnadas con quitosano y utilizada en la remoción de Pb(II) se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Energías de enlace de las membranas cerámicas con y sin quitosano antes y después de su usarse en la remoción de Pb(II).

Señal	Membrana cerámica (eV)	Membrana cerámica impregnada (eV)	Membrana cerámica impregnada después de uso (eV)
O1s	528.68	536.57	533.68
N1s	---	404.86	402.82
C1s	284.36	291.35	289.29
Ti2p	457.55	462.02	461.69
Pb4f	---	---	143.95

--- = ausencia de dato.

El espectro XPS de las membranas cerámicas y membranas cerámicas impregnadas con quitosano, se muestra en la Figura 22. En la imagen se puede observar que las membranas cerámicas están compuestas de O, Ti, C y Zn. Para la membrana cerámica impregnada con quitosano se observaron las mismas señales, pero una mayor intensidad para el C y se observó una señal de N. En el análisis de las membranas cerámicas impregnadas y utilizadas en la remoción de Pb(II) se observó una señal de Pb4f lo que confirmó la retención de Pb(II) en las membranas.

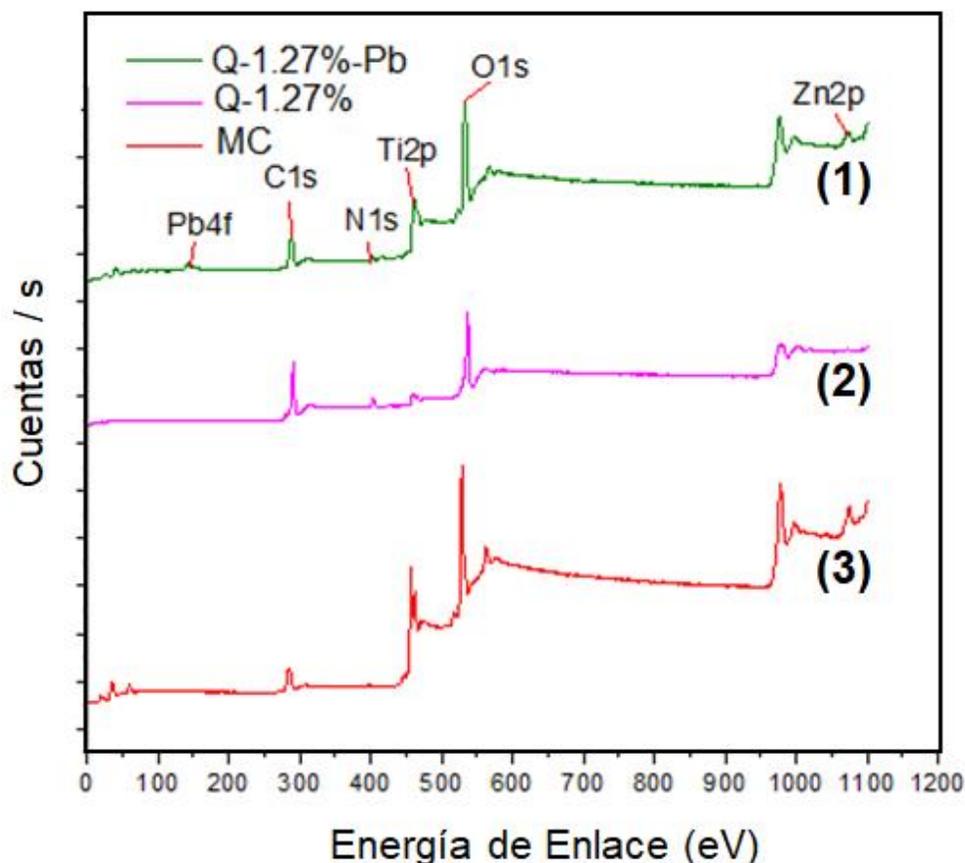


Figura 22. Espectros generales XPS. (3) membrana cerámica, (2) membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano, (1) membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano y usada en la remoción de Pb(II).

El espectro XPS de la deconvolución de O1s se muestra en la Figura 23. Las bandas de 529.95, 531.11, 532.94, 533.99 y 536.74 eV fueron atribuidas a las interacciones metal-O (O^{2-}), metal-OH (ligando OH), C-OH, metal-OH (terminal OH) y H_2O respectivamente (Tan *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2016; Yin *et al.*, 2018). Después de la remoción de Pb(II) (Figura 22 B y C) se observaron cambios en las señales de energía de enlace, se encontró una mayor intensidad para las bandas de metal-OH (ligando OH y terminal OH) lo que indicó una interacción con los iones de Pb(II) adsorbidos.

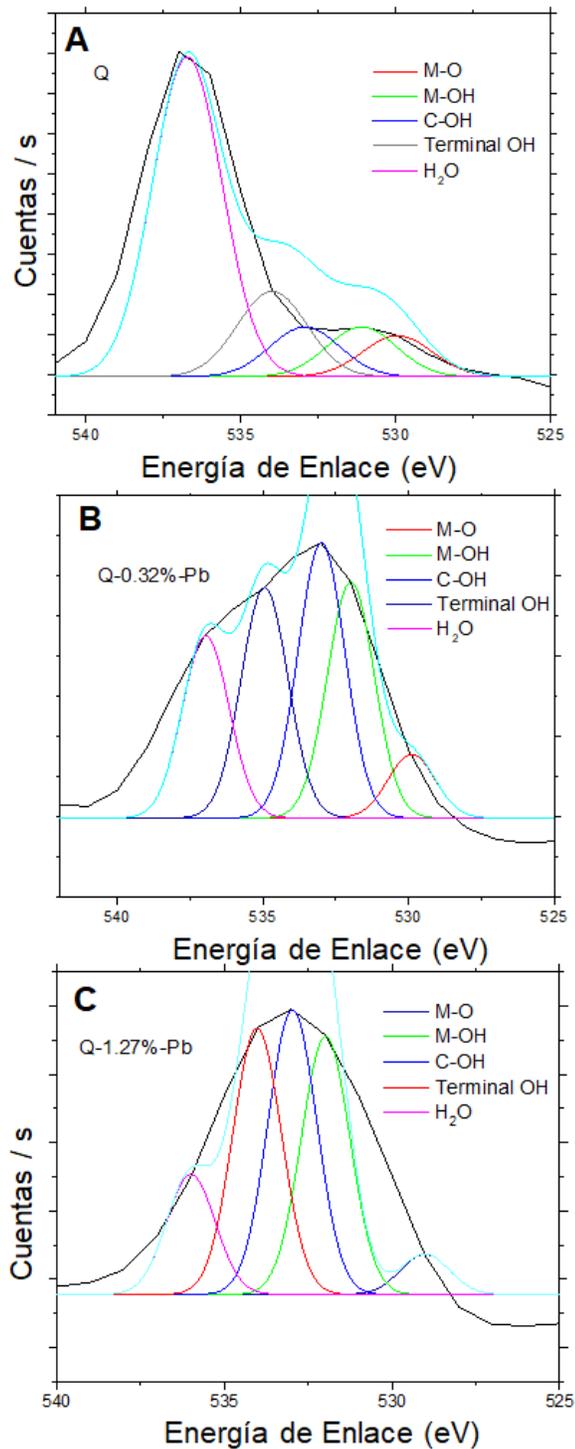


Figura 23. Espectro XPS de O1s. A membrana cerámica impregnada con quitosano, B membrana cerámica impregnada con 0.32% y usada en la remoción de Pb(II), C membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano y usada en la remoción de Pb(II).

El espectro XPS de N1s de la membrana cerámica impregnada con quitosano que no se utilizó en la remoción de Pb(II) y membranas cerámicas impregnadas con quitosano y utilizadas en la remoción de Pb(II) se muestran en la Figura 24. Se observó una disminución en la intensidad de N1s en las membranas después de utilizarse en la remoción de Pb(II). Para la membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano y utilizada en la remoción de Pb(II) (Figura 24 (3)), se identificó una banda característica de la interacción de coordinación de N-Pb a los 401.97 eV (He *et al.*, 2014).

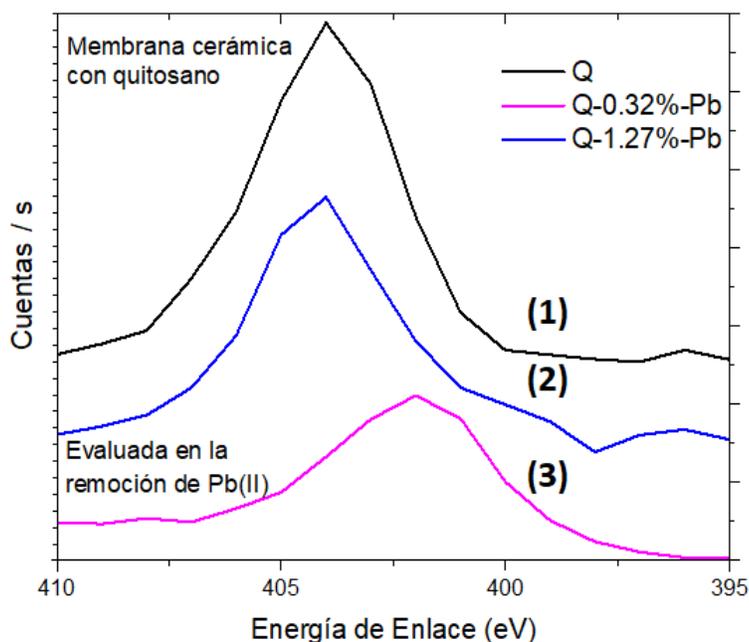


Figura 24. Espectro XPS de N1s. (1) membrana cerámica impregnada con quitosano, (2) membrana cerámica impregnada con 1.27% y usada en la remoción de Pb(II), (3) membrana cerámica impregnada con 0.32% y usada en la remoción de Pb(II).

El espectro XPS de Pb4f de las membranas cerámicas y membranas cerámicas impregnadas con quitosano, después de utilizarse en la remoción de Pb(II) se muestra en la Figura 25. Las señales de energía de enlace de plomo de

Pb4f7/2 y Pb4f5/2 se encontraron en 136.9 y 143.9 eV lo cual confirmo que el proceso de microfiltración-adsorción fue efectivo (Chen *et al.*, 2016).

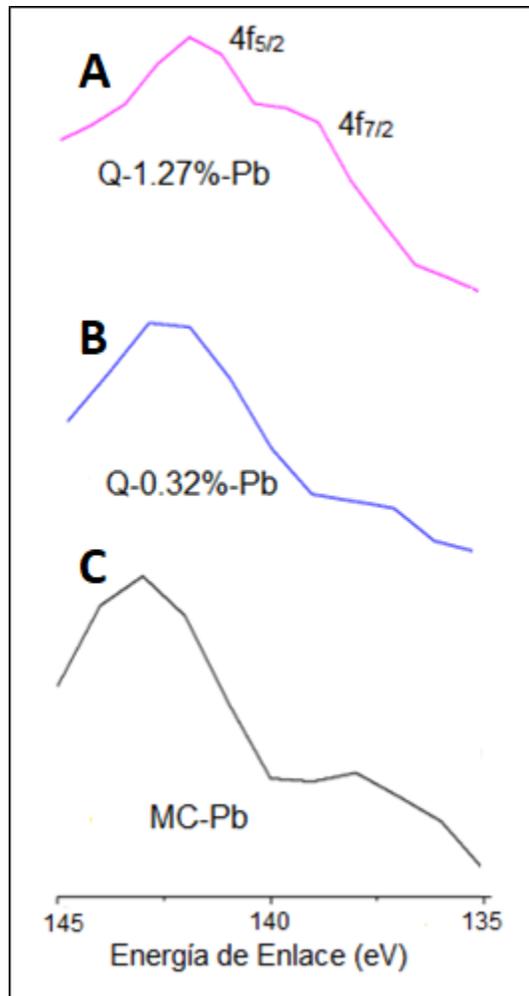


Figura 25. Espectro XPS de Pb4f. A membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano, B membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C membrana cerámica.

La Figura 26 muestra la deconvolución del espectro XPS de Pb4f5/2 y Pb4f7/2. En el análisis se encontraron interacciones del plomo con el oxígeno en los picos ≈ 141.9 y 142.9 eV correspondientes a las uniones PbO y Pb(OH)₂ (Bernaola, 2012), se encontró también una señal de Pb(NO₃)₂ en ≈ 139.8 (Taylor *et al.*, 1978).

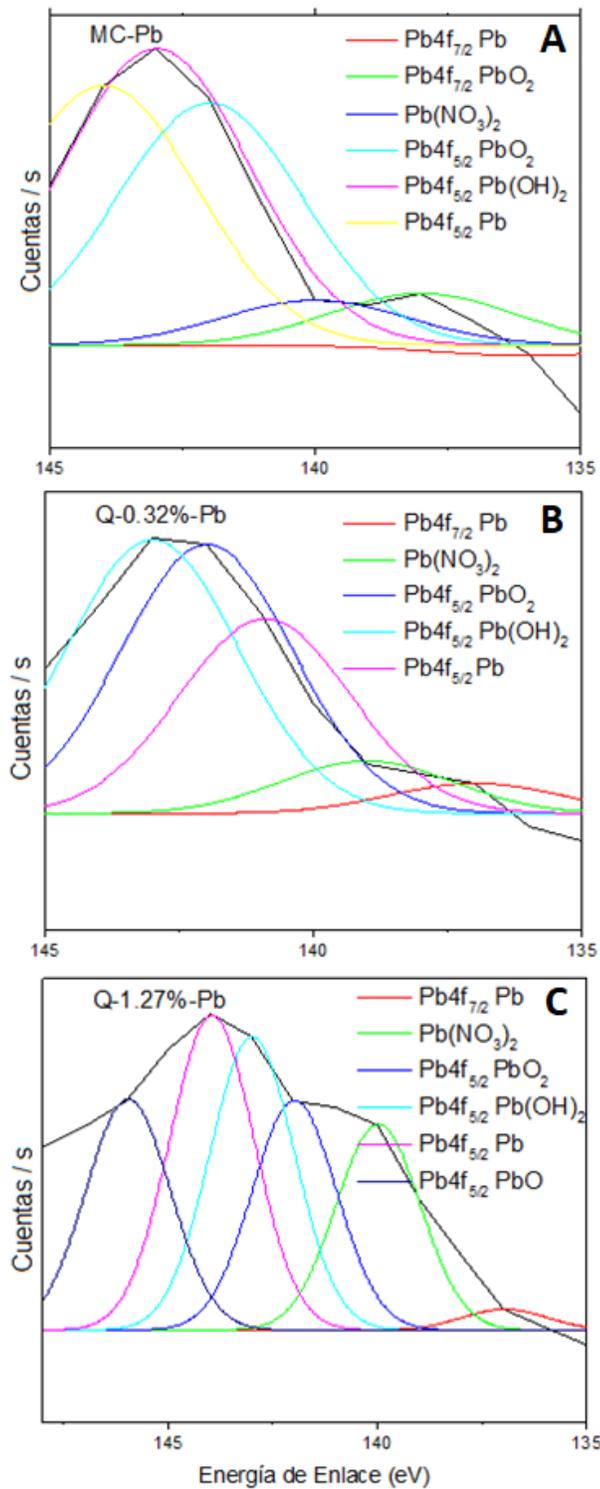


Figura 26. Espectro XPS de $Pb4f_{5/2}$ y $Pb4f_{7/2}$. A membrana cerámica, B membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano, C membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano.

8 CONCLUSIONES

a) Mediante los análisis DRX y XPS se mostró la estructura cristalina del óxido de titanio (TiO_2) en su fase Rutilo en las membranas cerámicas utilizadas en esta investigación, revelándose las señales de titanio y zirconio como componentes principales.

b) Se depositó exitosamente el quitosano en las membranas cerámicas mediante la técnica de recubrimiento por inmersión, esto se corroboró con el aumento de peso de las membranas cerámicas después del tratamiento de impregnación. También por medio del análisis FTIR (a través de la identificación de los grupos hidroxilo y amina agregados a la estructura de las membranas cerámicas impregnadas), por MEB (se observó el espesor de quitosano en la superficie lateral de la membrana cerámica impregnadas y también se encontró recubriendo las superficies interna y externa) y por la técnica XPS se identificaron señales de carbono, oxígeno y nitrógeno (elementos característicos del quitosano) en las membranas cerámicas impregnadas con quitosano.

c) Se incrementó la eficiencia de remoción de Pb(II) de las membranas cerámicas en un 40% con el recubrimiento de quitosano. A los 20 min. se consiguió el mayor porcentaje de remoción de 97% con la membrana cerámica impregnada con 1.27% de quitosano, y de 94% con la membrana cerámica impregnada con 0.32% de quitosano. A partir del min. 40 hasta el min. 120 los porcentajes de remoción fueron de 70% para las membranas cerámicas impregnadas con 1.27% y 0.32% de quitosano.

d) En esta investigación las mejores condiciones de operación fueron: 1) concentración inicial de plomo de 16 mg L^{-1} , 2) flujo de 1 mL min^{-1} , 3) porcentaje de impregnación de quitosano de 1.27%.

e) Mediante el análisis MEB-EDS se determinó que el Pb(II) removido del agua se encuentra retenido en la superficie interna de las membranas cerámicas impregnadas con quitosano y usadas en la remoción de Pb(II) . Con los análisis FTIR

y XPS se identificaron interacciones del plomo con el grupo hidroxilo y amina. Estas observaciones confirman que el proceso de microfiltración-adsorción se llevó a cabo satisfactoriamente.

9 BIBLIOGRAFÍA

- Afzal, S., Samsudin, E. M., Julkapli, N. M., & Hamid, S. B. A. (2016). Controlled acid catalyzed sol gel for the synthesis of highly active TiO₂-chitosan nanocomposite and its corresponding photocatalytic activity. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(22), 23158-23168.
- Ali, A., Ahmed, A., & Gad, A. (2017). Chemical and microstructural analyses for heavy metals removal from water media by ceramic membrane filtration. *Water Science and Technology*, 75(2), 439-450.
- Alonso-González, O., Zertuche-Salas, M., Nava-Alonso, F. & Uribe-Salas, A. (2009). Aplicación del diseño de experimentos factorial 2k en la evaluación del uso de aminas para la remoción de complejos cobre-cianuro de soluciones de cianuración. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, S1(2), 821-826.
- Alyüz, B., & Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 482-488.
- Amabilis-Sosa., L. E., Siebe, C., Moeller-Chávez, G. & Durán-Domínguez-de-Bazua., M. C. (2016). Remoción de mercurio por *Phragmites australis* empleada como barrera biológica en humedales artificiales incubados con cepas tolerantes a metales pesados. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32(1), 47-53.
- Azcona-Cruz, M. I., Ramírez-Ayala, R. & Vicente-Flores, G. (2015). Efectos Tóxicos del plomo. *Revista de Especialidades Medico Quirúrgicas*, 20, 72-77.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- Barraza-Garza, G., de la Rosa, L. A., Martínez-Martínez, A., Castillo-Michel, H., Cotte, M., & Alvarez-Parrilla, E. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. *Revista Latinoamericana de Química*, 41(3), 125-148.
- Barrenetxea, C. O. (2011). *Contaminación ambiental: Una visión desde la química*. Madrid, España: Paraninfo. 690p. ISBN: 978-84-9732-178-5.
- Becker, T., Schlaak, M., & Strasdeit, H. (2000). Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. *Reactive and Functional Polymers*, 44(3), 289-298.
- Benito, J. M., Conesa, A. & Rodríguez, M. A. (2004). Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43(5), 829-842.

- Bernaola, U. R. F. (2012). *Estudio de la adsorción de plomo (II) de aguas contaminadas usando cactáceas (opuntia larreyi)*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. Instituto Politécnico Nacional, México. 100p.
- Bonilla-Suárez., C. B. (2011). *Desmineralización de agua de mar mediante membranas cerámicas modificadas*. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma de Querétaro, México. 145p.
- Buralli, G. J., Duarte, D. J. R., & Peruchena, N. M. (2016). Naturaleza de las interacciones $M^{n+} \cdots \delta^- C-O\delta^- EN$ carbonilos metálicos: Un estudio basado en la topología de la densidad de carga electrónica y su función laplaciana. *Química Nova*, 39(6), 676-685.
- Cartaya, O., Peniche, C. & Reynaldo, I. (2009). Polímeros naturales recolectores de iones metálicos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 10(2), 82-94.
- Caviedes-Rubio, D. I., Muñoz-Calderón, R. A., Perdomo-Gualtero, A., Rodríguez-Acosta, D. & Sandoval-Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73-90.
- Chen, D., Shen, W., Wu, S., Chen, C., Luo, X., & Guo, L. (2016). Ion exchange induced removal of Pb (II) by MOF-derived magnetic inorganic sorbents. *Nanoscale*, 8(13), 7172-7179.
- Chen, J., Zhang, L., Zhu, J., Wang, N., Feng, J., & Yan, W. (2018). Adsorption of polythiophene/TiO₂ composite for Zn (II), Pb (II) and Cu (II): Selectivity and synergistic effect investigation. *Applied Surface Science*, 459, 318-326.
- Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., & Tyrer, M. (2009). Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Research*, 43(10), 2605-2614.
- Chooaksorn, W. & Nitorisavut, R. (2015). Metal Removal from Aqueous Solutions by Chitosan Coated Ceramic Membrane. *4th International Conference on Informatics, Environment, Energy and Applications*, 82, 36-41
- Chooaksorn, W. & Nitorisavut, R. (2016). *Nanosorption-membrane filtration for heavy metal removal*. Tesis de Doctorado en Filosofía (Ingeniería y Tecnología). Instituto de Tecnología Internacional Sirindhorn-Universidad Thammasat, Pathum Thani, Tailandia. 146p.
- Chooaksorn, W. & Nitorisavut, R. (2017). Development of new hybrid nanosorption/ceramic microfiltration for Cu (II) removal. *Desalination and Water Treatment*, 63, 135-144.
- Chui, V. W. D., Mok, K. W., Ng, C. Y., Luong, B. P., & Ma, K. K. (1996). Removal and recovery of copper (II), chromium (III), and nickel (II) from solutions using

- crude shrimp chitin packed in small columns. *Environment International*, 22(4), 463-468.
- Colagar, A. H., Chaichi, M. J., & Khadjvand, T. (2011). Fourier transform infrared microspectroscopy as a diagnostic tool for distinguishing between normal and malignant human gastric tissue. *Journal of Biosciences*, 36(4), 669–677.
- Cortés-Jiménez, E. V., Mugica-Álvarez, V., González-Chávez, M. C., Carrillo-González, R., Gordillo, M. M., & Mier, M. V. (2013). Natural Revegetation of Alkaline Tailing Heaps At Taxco, Guerrero, Mexico. *International Journal of Phytoremediation*, 15(2), 127-141.
- Covarrubias, S. A. & Peña-Cabriales, J. J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7-21.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38-70.
- Crini, G., & Badot, P. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447.
- Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C., López, G., & Balderas-Hernández, P. (2010). Inside the removal of lead (II) from aqueous solutions by De-Oiled Allspice Husk in batch and continuous processes. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 1095-1101.
- Cuizano, N. A., Reyes, U. F., Domínguez, S., Llanos, B. P. & Navarro, A. E. 2010. Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. *Revista de la Sociedad Química de Perú*, 76(2), 123-130.
- De la Paz, N., Fernández, M., López, O. D., Nogueira, A., García, C. M., Pérez, D., Tobella, J. D., Montes de Oca, 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
- Díaz, A. S. (2008). *Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos*. Tesis de Doctorado. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España. 298p.
- Dimas, M., J. J., Garza M., N. D. & Treviño D., B. M. (2015). Índice de la calidad del agua y metales pesados del cauce agua blancas del municipio de Acapulco Guerrero, México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 2, 113-118.

- Duarte, R., E., Olivero-Verbel, J. & Jaramillo C., B. E. (2009). Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosan obtenido de desechos de camarón. *Scientia et Technica*, 42, 290-295.
- Echlin, P. (2011). *Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Cambridge, Inglaterra: Springer. 329p. ISBN:978-0-387-85730-5.
- Fan, C., Li, K., Li, J., Ying, D., Wang, Y., & Jia, J. (2017). Comparative and competitive adsorption of Pb (II) and Cu (II) using tetraethylenepentamine modified chitosan/CoFe₂O₄ particles. *Journal of Hazardous Materials*, 326, 211-220.
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1027p. ISBN: 978-84-00-09387-7.
- Fersi, C., Gzara, L., & Dhahbi, M. (2005). Treatment of textile effluents by membrane technologies. *Desalination*, 185(1-3), 399-409.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Gao, J., Sun, S. P., Zhu, W. P., & Chung, T. S. (2014). Chelating polymer modified P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for high efficient heavy metal removal. *Water Research*, 63, 252-261.
- García-Hernández, J., Cadena-Cárdenas, L., Betancourt-Lozano, M., García-De-La-Parra, L. M., García-Rico, L., & Márquez-Farías, F. (2007). Total mercury content found in edible tissues of top predator fish from the Gulf of California, Mexico. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 89(3), 507-522.
- García-Vargas, D. (2007). *Efectos fisiológicos y compartimentación radicular en plantas de Zea mays L. expuestas a la toxicidad por plomo*. Tesis de Doctorado en Ciencias Biológicas. Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, España. 129p.
- Gebru, K. A., & Das, C. (2017). Removal of Pb (II) and Cu (II) ions from wastewater using composite electrospun cellulose acetate/titanium oxide (TiO₂) adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 1-13.
- González, E., Ahumada, R., Medina, V., Neira, J., & González, U. (2004). Espectrofotometría de absorción atómica con tubo en la llama: aplicación en la determinación total de cadmio, plomo y zinc en aguas frescas, agua de mar y sedimentos marinos. *Química Nova*, 27(6), 873-877.
- Guerra, K., Pellegrino, J., & Drewes, J. E. (2012). Impact of operating conditions on permeate flux and process economics for cross flow ceramic membrane

- ultrafiltration of surface water. *Separation and Purification Technology*, 87, 47-53.
- Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 43-74.
- Hernández-Cocoletzi, H., Águila Almanza, E., Flores Agustin, O., Viveros Nava, E. L., & Ramos Cassellis, E. (2009). Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Superficies y Vacío*, 22(3), 57-60.
- Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., & Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141–161.
- Inglezakis, V. J., & Grigoropoulou, H. P. (2003). Modeling of ion exchange of Pb²⁺ in fixed beds of clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61(1-3), 273-282.
- Ismail, I. M., Fawzy, A. S. Abdel-Monem, N. M., Mahmoud, M. H. & El-Halwany, M. A. (2012). Combined coagulation flocculation pretreatment unit for municipal wastewater. *Journal of Advanced Research*, 3, 331-336.
- Jana, S., Purkait, M. K., & Mohanty, K. (2012). Polymer enhanced ultrafiltration of mercury using chitosan impregnated ceramic membrane. *Desalination and Water Treatment*, 37(1-3), 321-330.
- Jana, S., Saikia, A., Purkait, M., & Mohanty, K. (2011). Chitosan based ceramic ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and application to remove Hg(II) and As(III) using polymer enhanced ultrafiltration. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 209-219.
- Judd, S., & Jefferson, B. (2005). *Membranes for industrial wastewater recovery and Re-use*. Oxford, Inglaterra: Elsevier. 308p. ISBN: 1-85617-389-5.
- Lee, J. W., Kim, H. S., & Park, N. G. (2016). Lewis acid–base adduct approach for high efficiency perovskite solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 49(2), 311-319.
- Lerivrey, J., Dubois, B., Decock, P., Micera, G., Urbanska, J., & Kozłowski, H. (1986). Formation of D-glucosamine complexes with Cu (II), Ni (II) and Co (II) ions. *Inorganica Chimica Acta*, 125(4), 187-190.
- Liu, D., Li, Z., Zhu, Y., Li, Z., & Kumar, R. (2014). Recycled chitosan nanofibril as an effective Cu (II), Pb (II) and Cd (II) ionic chelating agent: adsorption and desorption performance. *Carbohydrate Polymers*, 111, 469-476.
- Liu, T., Yang, X., Wang, Z. L., & Yan, X. (2013). Enhanced chitosan beads-supported Fe₀-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers. *Water Research*, 47(17), 6691-6700.

- Londoño-Franco, L. F., Londoño-Muñoz, P. T., & Muñoz-García, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*,14(2), 145-153.
- Lorente-Ayza, M. M. (2017). *Membranas cerámicas de bajo coste para el tratamiento de aguas residuales*. Tesis de Doctorado en Tecnologías Industriales y Materiales. Universitat Jaume I de Castelló, Castellón, España. 300p.
- Matthäus, C., Bird, B., & Miljković, M. (2008). Infrared and Raman microscopy in cell biology. *Methods in Cell Biology*,89, 275–308.
- Meza-Figueroa, D., Maier, R. M., De la O-Villanueva, M., Gómez-Alvarez, A., Moreno-Zazueta, A., Rivera, J., Campillo, A., Grandlic, C. J., Anaya, R. & Palafox-Reyes, J. (2009). The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere*,77(1), 140-147.
- Mireles, F., Davila, J., Pinedo, J., Reyes, E., Speakman, R., & Glascock, M. (2012). Assessing urban soil pollution in the cities of Zacatecas and Guadalupe, Mexico by instrumental neutron activation analysis. *Microchemical Journal*,103, 158-164.
- Monforte-García, G. & Cantú-Martínez, P. C. (2009). Escenario del agua en México. *Culcyt-Recursos Hídricos*,6(30), 31-40.
- Monge-Amaya, O., Valenzuela-García, J. L., Acedo-Félix., E., Certucha-Barragan, M. T. & Armendáriz-Tapia, F. J. (2008). Biosorción de cobre en sistema por lote y continuo con bacterias aerobias inmovilizadas en zeolita natural (clinoptilolita). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*,24(3), 107-115.
- Mora-Molina, J., Chaves-Barquero, L., Araya-Marchena, M. & Starbird-Pérez, R. (2012). Desarrollo de membranas de quitosano y diseño de un equipo para la eliminación de metales pesados del agua. *Tecnología en Marcha*,25(3), 3-18.
- Mulder M. (2000). *Basic Principles of Membrane Technology*. Londres, Inglaterra: Kluwer Academic Publishers. 563p. ISBN-13: 978-0-7923-4238-9.
- Muro, C., Escobar, J., Zavala, R. E., Esparza, M., Castellanos, J., Gómez, R. M. & García, M. (2009). Evaluación del proceso de microfiltración en un efluente residual de una industria alimenticia para su reusó. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*,25(4), 229-238.
- Muzzarelli, R. A. (1983). Chitin and its derivatives: new trends of applied research. *Carbohydrate Polymers*,3(1), 53-7.

- Nagireddi, S., Katiyar, V., & Uppaluri, R. (2017). Pd(II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymer resin. *International Journal of Biological Macromolecules*,*94*, 72-84.
- Nava-Ruíz, C. & Méndez-Armenta, M. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Archivos de Neurociencias (Mex)*,*16*(3), 140-147.
- Nędzarek, A., Drost, A., Harasimiuk, F. B., & Tórz, A. (2015). The influence of pH and BSA on the retention of selected heavy metals in the nanofiltration process using ceramic membrane. *Desalination*,*369*, 62-67.
- Nelson, D. L. & Cox, M. M. (2005). *Lehninger, Principios en bioquímica*. Barcelona, España: Omega. 1222p. ISBN: 9788428214865.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". Consultado el 25 de noviembre del 2018.
- Olmos, R. R., Sepulveda, M. R. & Villalobos, M. F. (2003). *El agua en el medio ambiente: muestreo y análisis*. Plaza y Valdés. 189p. ISBN: 970-722-141-0.
- Pang, F. M., Kumar, P., Teng, T. T., Mohd-Omar, A. K. & Wasewar, K. L. (2011). Removal of lead, zinc and iron by coagulation–flocculation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,*42*, 809–815.
- Pérez, V., Miachon S., Dalmon J. A., Bredesen, R., Pettersen, G., Raeder, H. & Simon C. (2001). Preparation and characterisation of a Pt/ceramic catalytic membrane. *Separation and Purification Technology*,*25*, 33-38.
- Prieto-Méndez, J., González-Ramírez, C. A., Román-Gutiérrez, A. D. & Prieto-García, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*,*10*, 29-44.
- Qian, S., Huang, G., Jiang, J., He, F., & Wang, Y. (2000). Studies of adsorption behavior of crosslinked chitosan for Cr (VI), Se (VI). *Journal of Applied Polymer Science*,*77*(14), 3216-3219.
- Ramalho, R.S. (1999). *Tratamiento de aguas*. Quebec, Canadá: Reverté. 716p. ISBN: 978-84-291-7975-0.
- Raymond, C. (2010). *Química*. D.F., México: Mc Graw-Hill. 1004p. ISBN: 970-10-3894-0.
- Razzaz, A., Ghorban, S., Hosayni, L., Irani, M., & Aliabadi, M. (2016). Chitosan nanofibers functionalized by TiO₂ nanoparticles for the removal of heavy metal ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,*58*, 333-343.

- Rodríguez-Pedroso, A. T., Ramírez-Arrebato, M. A., Rivero-González, D., Bosquez-Molina, E., Barrera-Necha, L. L., & Bautista-Baños, S. (2009). Propiedades químico-estructurales y actividad biológica de la quitosana en microorganismos fitopatógenos. *Revista Chapingo Serie Horticultura*, 15(3), 307-317
- Rodríguez-Rey, A., Cuéllar-Luna, L., Maldonado-Cantillo, G. & Suardiaz-Espinosa, M. E. (2016). Efectos nocivos del plomo para la salud del hombre. *Revista Cubana de Investigadores Biomédicas*, 35(3), 251- 271.
- Sabath, E. & Robles-Osorio, M. L. (2012). Medio ambiente y riñón: nefrotoxicidad por metales pesados. *Nefrología*, 32(3), 279-286.
- Sánchez, B., A., Sibaja B., M., Vega-Baudrit, J. & Madrigal C., S. (2007). Síntesis y caracterización de hidrogeles de quitosano obtenido a partir del camarón langostino (pleuroncodes planipes) con potenciales aplicaciones biomédicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8(4), 241-267.
- Sánchez-Duarte, R. G., Del Rosario Martínez-Macías, M., Correa-Murrieta, M. A., Saldívar-Cabrales, J., Sánchez-Machado, D. I., & López-Cervantes, J. (2017). Síntesis de hidrogeles de quitosano a partir de cáscara de camarón para ensayos de adsorción de cobre. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 93-98.
- Sang-Hun, S., Bong-Yeol, Y., Woo, S. S., Hudson., S. M. & Taek-Sung, H. (2007). Synthesis of Biocompatible CS-g-CMS Ion Exchangers and Their Adsorption Behavior for Heavy Metal Ions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(6), 1009-1016.
- Sharma, S., & Bhattacharya, A. (2016). Drinking water contamination and treatment techniques. *Applied Water Science*, 7(3), 1043-1067.
- Strathmann, H., Giorno, L. & Drioli, E. (2006). An introduction to membrane science and technology. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma.
- Tan, X., Fan, Q., Wang, X., & Grambow, B. (2009). Eu (III) sorption to TiO₂ (anatase and rutile): batch, XPS, and EXAFS studies. *Environmental Science & Technology*, 43(9), 3115-3121.
- Taylor, J. A., Lancaster, G. M., & Rabalais, J. W. (1978). Chemical reactions of N²⁺ ion beams with group IV elements and their oxides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 13(3), 435-444.
- Torres-Santillan, E., Capula-Colindres, S., Reza-San German, C. M., Cayetano-Castro, N., & Villagarcia-Chavez, E. (2018). Efecto de los grupos funcionales en la estructura de los nanotubos de carbono en el grado de adsorción de iones cadmio. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 17(3), 955-961.

- Trimukhe, K., & Varma, A. (2008). Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), 66-73.
- Tsai, H., Chen, H., Lee, K., & Lai, J. (2006). Study of the separation properties of chitosan/polysulfone composite hollow-fiber membranes. *Desalination*, 193(1-3), 129-136.
- Varma, A., Deshpande, S., & Kennedy, J. (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: A review. *Carbohydrate Polymers*, 55(1), 77-93.
- Viana, R. M., & Menéndez, M. (2008). *Inorganic membranes: Synthesis, characterization and applications*. Amsterdam, Países Bajos: Elsevier. 323p. ISBN: 978-0-444-53070-7.
- Villanueva, F., S. & Botello, A. V. (1992). Metales pesados en la zona costera del Golfo de México y Caribe Mexicano: una revisión. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 8(1), 47-61.
- Volke-Sepulveda T., Velasco-Trejo J.A. & de la Rosa Pérez D.A. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación*. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 144p. ISBN: 968-817-492-0.
- Weijiang, Z., Yace, Z., Yuvaraja, G., & Jiao, X. (2017). Adsorption of Pb (II) ions from aqueous environment using eco-friendly chitosan schiff's base@ Fe₃O₄ (CSB@ Fe₃O₄) as an adsorbent; kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 422-430.
- Yin, X., Meng, X., Zhang, Y., Zhang, W., Sun, H., Lessl, J. T., & Wang, N. (2018). Removal of V (V) and Pb (II) by nanosized TiO₂ and ZnO from aqueous solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 164, 510-519.
- Yoon, K., Kim, K., Wang, X., Fang, D., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2006). High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. *Polymer*, 47(7), 2434-2441.
- Yu, H., Liu, J., Shen, J., Sun, X., Li, J., & Wang, L. (2016). Preparation of MnO_x-loaded biochar for Pb²⁺ removal: adsorption performance and possible mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 313-320.
- Zewail, T., & Yousef, N. (2015). Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. *Alexandria Engineering Journal*, 54(1), 83-90.
- Zhu, Y., Xia, S., Liu, G., & Jin, W. (2010). Preparation of ceramic-supported poly (vinyl alcohol)-chitosan composite membranes and their applications in pervaporation dehydration of organic/water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 349(1-2), 341-348.