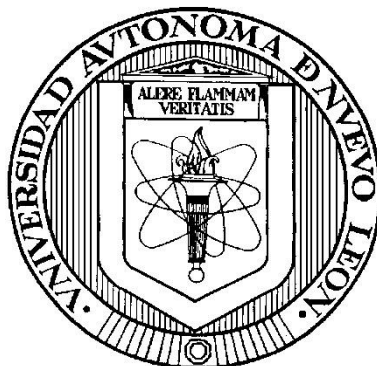


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE IONES Pb(II), Cd(II) Y Ni(II) EN AGUA POR OLIGÓMEROS DE PET DEPOSITADOS SOBRE ESFERAS METÁLICAS**

**Por**

**I. M. JESÚS DANIEL ESTRADA FLORES**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS  
con Orientación en Química Analítica Ambiental**

**Agosto, 2015**

**CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE IONES Pb(II), Cd(II) Y Ni(II) EN AGUA POR OLIGÓMEROS DE PET DEPOSITADOS SOBRE ESFERAS METÁLICAS**

Aprobación de la tesis:



---

**MC. Nancy Adriana Pérez Rodríguez**

Presidente

---

**Dra. Perla Elizondo Martínez**

Secretario

---

**Dr. Javier Rivera De La Rosa**

Vocal 1

---

**Dra. Alcione García González**

Vocal 2

---

**Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez**

Subdirectora de Estudios de Posgrado

**CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE IONES Pb(II), Cd(II) Y Ni(II) EN AGUA POR OLIGÓMEROS DE PET DEPOSITADOS SOBRE ESFERAS METÁLICAS**

Comité Tutorial:



---

**M.C. Nancy A. Pérez Rodríguez**

Director

**Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano**

Co-Directora

---

Dra. Perla Elizondo Martínez

---

Dra. Alcione García González

---

Dr. Javier Rivera De La Rosa

## RESUMEN

Jesús Daniel Estrada Flores

Fecha de graduación: Agosto 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Capacidad de adsorción de iones Pb(II), Cd(II) y Ni(II) en agua por oligómeros de PET depositados sobre esferas metálicas.

Número de páginas: 81

Candidato para el grado de Maestría

en Ciencias con orientación en

Química Analítica Ambiental

**Área de Estudio: Química Analítica Ambiental.**

### **Propósito y Método de estudio:**

Se evaluó la capacidad de adsorción del producto de degradación de polietilen tereftalato (PET), depositado sobre esferas metálicas de diámetro de 2-4 mm utilizando la técnica de deposición en fase líquida. El oligómero se obtuvo mediante la degradación de PET con trietilenglicol, se determinó el pH<sub>pzc</sub> y se caracterizó por FTIR, AE, DSC y GPC. Las esferas recubiertas en estudio se caracterizaron por SEM. Se evaluó la capacidad de retención hacia los iones Pb(II), Cd(II) y Ni(II). La adsorción de los iones Pb(II), Cd(II) y Ni(II) se evaluó a diferentes condiciones experimentales (Concentración de metal, pH, tiempo).

**Conclusiones y contribuciones:** Las técnicas de caracterización indicaron la obtención con éxito tanto de los oligómeros de PET como de la deposición correcta sobre las estructuras metálicas celulares. Los resultados de capacidad máxima de los iones mediante la técnica batch, mostraron a pH 6, valores altos para Pb(II), Cd(II) y Ni(II) siendo de 309, 225 y 97 mg/g respectivamente. Las capacidades máximas de adsorción de estos iones resultaron por encima de algunas reportadas en la literatura, en donde se utilizaron polímeros con injerto de grupo amida y tiol a pH 5.5. Mediante el método por columna la capacidad máxima de remoción de los oligómeros hacia los iones Pb(II), Cd(II) y Ni(II) fueron de 167, 101 y 66 mg/g respectivamente, aunque menores en comparación con el método batch estos valores de igual manera se encuentran por encima de algunos reportados en la literatura. A partir de estos resultados, se pueden determinar las condiciones para la retención de alguno de estos iones en agua contaminada.

### **FIRMA DE LA DIRECTORA DE TESIS:**



---

**M.C.** Nancy Adriana Pérez Rodríguez

---

**I. M.** Jesús Daniel Estrada Flores

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por permitirme vivir hasta este día, guiarme a lo largo de mi vida y darme la fuerza para seguir en momentos de debilidad.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, por todas las facilidades para la realización del presente proyecto de investigación.

Agradezco a mis revisores Dra. Perla Elizondo Martínez, Dr. Javier Rivera De La Rosa y Dra. Alcione García González por sus valiosas observaciones y sugerencias para el enriquecimiento de este manuscrito y su apoyo a lo largo de la maestría.

De manera muy especial agradezco a mi Asesora la MC. Nancy Pérez Rodríguez y a mi codirectora la Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano por todo su apoyo para la realización de este trabajo, por compartir sus experiencias y su tiempo.

Al Dr. Carlos García, Dr. Tomas Benavides y Aline Ishikawa del Departamento de Química de la Universidad de Texas en San Antonio, Estados Unidos, por las facilidades otorgadas durante mi estancia de investigación.

Al M C. Adrián Méndez Prieto del Departamento de Procesos de Transformación de CIQA Saltillo por el soporte, estar al pendiente de mí, motivarme y por ser un ejemplo a seguir, gracias por tu gran amistad estos 5 años.

Al M C. Francisco Góngora por haber sido un excelente compañero de tesis y amigo, por haberme tenido la paciencia necesaria, asesorarme y motivarme a seguir adelante en momentos difíciles.

Agradezco a mis hermanos Ing. José Roberto Estrada y Dra. Lucia Estrada, a mis padres Prof. Roberto Estrada y Prof. Juana Ma. Flores por todo su apoyo y por estar en cada momento de mi vida.

A mi abuela Angelita Flores que aunque ya no se encuentre con nosotros físicamente, siempre estará presente en mi corazón, por haber creído en mí hasta el último momento. Gracias por todo!

A Ana por todo el apoyo brindado, por aguantarme y siempre buscar la manera de tenerme de buenas. Por soportar mis ratos de histeria. Por ser parte muy importante de mi vida.

A mis compañeros de generación por su amistad y por hacer que mi estadía durante estos dos años fuera muy agradable.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
INTRODUCCIÓN	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
MARCO TEÓRICO	4
2.1 Clasificación de metales pesados	4
2.1.1 Plomo	4
2.1.2 Cadmio	5
2.1.3 Níquel	6
2.2 Estructuras metálicas celulares	6
2.3 Polietilentereftalato	8
2.4 Procesos de adsorción	11
2.4.1 Interacción Oligómero- Metal	13
2.5 Isotermas de adsorción	14
2.5.1 Modelo de isoterma de Langmuir	17
2.5.2 Modelo de isoterma de Freundlich	18
2.6 Columnas de adsorción	18
2.7 Antecedentes	22
<b>CAPÍTULO III</b>	

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	30
3.1 Hipótesis	30
3.2 Objetivo General	30
3.3 Objetivos Específicos	30
<b>CAPÍTULO IV</b>	
MATERIALES Y MÉTODOS	
4.1 Equipos y reactivos	31
Reactivos	31
Equipos	31
4.2.1 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier	31
4.2.2 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	32
4.2.3 Análisis Elemental (AE)	32
4.2.4 Análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC)	32
4.3 Glicólisis de polietilentereftalato	32
4.4 Caracterización del oligómero	34
4.4.1 pH del punto de carga cero (pH <sub>PZC</sub> )	34
4.5 Pre tratamiento de las esferas	36
4.5.1 Caracterización de las esferas	36
4.5.2 Recubrimiento de las esferas	37
4.6 Efecto de pH sobre la capacidad de adsorción	37
4.7 Experimentos de adsorción en lote (batch)	38



4.8 Isotermas de adsorción	39
4.9 Ensayos de adsorción en columna	40
4.10 Reutilización del material adsorbente	41
4.11 Disposición de residuos	42
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>43</b>
5.1 Degradación de PET	43
5.2 Caracterización de los productos de glicólisis	44
5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	44
5.2.2 Punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )	46
5.2.3 Análisis elemental (AE)	47
5.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	48
5.2.5 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	49
5.3 Caracterización de las esferas metálicas	50
5.3.1 Pre tratamiento de las esferas metálicas	50
5.3.2 Caracterización mediante Microscopía electrónica de barrido	51
5.3.4 Análisis por Energía dispersiva de rayos X (EDS)	53
5.3.5 Análisis por energía dispersiva de rayos X de esferas recubiertas	56
5.3.6 Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) de las esferas después de contacto con solución de metal	56

5.4 Experimentos de adsorción en batch	59
5.5 Isotermas de adsorción	60
5.6 Ensayos de adsorción en columna	64
5.7 Mecanismo de adsorción	68
5.8 Reutilización del material adsorbente	69
<b>CAPITULO VI</b>	
CONCLUSIONES	71
REFERENCIAS	73

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
1.-	Reactivos.	33
2.-	Determinación de $pH_{PZC}$ .	35
3.-	Principales señales del espectro FT-IR del oligómero y PET.	45
4.-	Análisis elemental de oligómero (%Teórico).	47
5.-	Distribución de masa molecular del oligómero.	50
6.-	EDS de estructuras metálicas celulares.	53
7.-	EDS de esferas recubiertas por oligómero.	56
8a y 8b.-	EDS de interior de esferas recubiertas después de contacto con solución de plomo.	57
9a y 9b.-	EDS de interior de esferas recubiertas después de contacto con solución de cadmio.	57
10a y 10b.-	EDS de exterior de esferas recubiertas después de contacto con solución de plomo.	58
11a y 11b.-	EDS de exterior de esferas recubiertas después de contacto con solución de cadmio.	58
12.-	Parámetros de isothermas de adsorción para Freundlich y Langmuir.	63
13.-	Comparación de la capacidad máxima de adsorción de oligómeros de PET con otros adsorbentes reportados en la literatura para $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ y $Ni^{2+}$ .	64

- 14.-** Especificaciones de columna y parámetros de operación. **65**
- 15.-** Adsorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  en columna de 11 cm, 1 cm de diámetro y  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , concentración inicial  $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y cantidad de adsorbente 1.08 g. **67**

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1.-	Estructuras metálicas celulares. (HOLLOMET ®).	7
2.-	Unidad repetitiva del PET.	8
3.-	Proceso de adsorción en batch	11
4.-	Experimentos en batch.	14
5.-	Principales tipos de adsorción según clasificación <sup>[23]</sup> . (a) isoterma tipo C, (b) isoterma tipo L, (c) isoterma tipo H, (d) isoterma tipo S.	15
6.-	Evolución de la concentración del contaminante en una columna de adsorción.	20
7.-	Curva de ruptura.	21
8.-	Producto de la degradación de PET.	43
9.-	FTIR de oligómero de la degradación de PET y PET.	45
10.-	Punto de carga cero $pH_{pzc}$ del oligómero.	47
11.-	Termograma de oligómero de PET y PET sin degradar.	49
12.-	Micrografías del exterior de las estructuras metálicas celulares sin recubrir.	52
13.-	Micrografías del borde de las estructuras metálicas celulares sin recubrir.	52

<b>14.-</b>	Micrografías del interior de las estructuras metálicas celulares sin recubrir.	<b>53</b>
<b>15.-</b>	Micrografías del exterior de las estructuras metálicas celulares recubiertas.	<b>54</b>
<b>16.-</b>	Micrografías del borde de las estructuras metálicas celulares recubiertas.	<b>55</b>
<b>17.-</b>	Micrografías del interior de las estructuras metálicas celulares recubiertas.	<b>55</b>
<b>18.-</b>	Adsorción de $Pb^{2+}$ en los oligómeros y esferas recubiertas (ERA).	<b>60</b>
<b>19.-</b>	Curvas de capacidad máxima de adsorción de $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ y $Ni^{2+}$ .	<b>61</b>
<b>20.-</b>	Curvas de ruptura para la adsorción de a) plomo, b) cadmio y c) níquel	<b>66</b>
<b>21.-</b>	Espectro FT-IR de oligómero después del contacto con la solución de metal.	<b>69</b>
<b>22.-</b>	Porcentaje de desorción con 50 mL de EDTA 0.1M, tiempo de agitación 4 horas.	<b>70</b>

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema</b>		<b>Página</b>
<b>1.-</b>	Reacción de degradación entre PET y TEG para formar los oligómeros.	<b>9</b>
<b>2</b>	Oligómeros de PET.	<b>47</b>

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

El polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico que se sintetiza mediante polimerización por condensación de ácido tereftálico con etilenglicol. El uso principal es para envases de bebidas y alimentos en general. <sup>[1]</sup>

En México, Monterrey es una de las ciudades de mayor consumo de bebidas gaseosas, con 196 litros de consumo por persona al año; la mayoría de estas bebidas se ingieren en envases desechables, con la inevitable acumulación de los mismos en el ambiente. A pesar de no ser un material tóxico, se considera nocivo debido a su acumulación en gran volumen y a su alta resistencia a ser degradado por el oxígeno atmosférico y por agentes biológicos.<sup>[2]</sup> En vista de esta situación, surge la necesidad de reciclar el plástico y darle una nueva aplicación como una alternativa para tratar de disminuir la acumulación de los desechos de PET en el ambiente. <sup>[3]</sup>

Por otro lado la contaminación por metales pesados es un serio problema que afecta la calidad del agua, suelos, sedimento, aire, vegetación, animales y salud humana. Se han realizado numerosos estudios para evaluar la contaminación por metales pesados en el medio ambiente y el impacto que representan para los ecosistemas.

En las últimas décadas, Nuevo León presenta una contaminación que alcanza su nivel más crítico. El río San Juan es uno de los más importantes del estado, pero desafortunadamente se ha convertido en recolector de aguas residuales



contaminadas por las descargas industriales, por lo que los requerimientos para satisfacer las necesidades de consumo de agua potable para los habitantes se encuentran en riesgo por la contaminación que producen las mismas ciudades, efluentes industriales y actividades agrícolas. [4]

Así mismo, la presa el Cuchillo está considerada dentro de los principales abastecedores de agua con los que cuenta el estado. En las últimas décadas se ha visto en peligro por descargas provenientes de la agricultura, desechos industriales y de origen urbano. [4]

La adsorción es una técnica alternativa para la remoción de metales pesados en agua, en los últimos años se ha investigado la capacidad de adsorción de polímeros modificados, los cuales en la actualidad constituyen una alternativa de gran interés, al ser capaces de interactuar con los iones metálicos presentes en el medio. [5]

La importancia de estudiar los niveles de contaminación por metales pesados y metaloides en los ambientes acuáticos radica en que pueden ser dañinos para el ser humano, es difícil su eliminación y son bioacumulables [5]

Muchos de los metales presentes en el agua no son especialmente tóxicos e inclusive algunos son esenciales para el ser humano, sin embargo, a determinadas concentraciones pueden ser tóxicos.

Debido a su toxicidad, larga persistencia, bioacumulación y no biodegradabilidad, los metales pesados constituyen un grupo importante de contaminantes acuáticos

ya que pueden ocasionar cambios genéticos, fisiológicos, bioquímicos y alteraciones en la salud humana.

En los últimos años las actividades mineras, industriales y urbanas han experimentado un desarrollo muy notorio, lo cual ha causado que en numerosos casos se afecte seriamente la calidad del agua y sedimento de algunos sistemas acuáticos como ríos y lagos. Lo anterior se debe principalmente a la descargas de agua alterada en estos sistemas, provenientes de minas activas y abandonadas, así como de la industria maquiladora que contiene altos niveles de metales pesados que incluyen plomo, cadmio y níquel. <sup>[6]</sup>

Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se utilizara un producto de degradación de PET para recubrir la estructuras metálicas celulares y evaluar la capacidad de remoción hacia los iones Cd(II), Pb(II), y Ni(II), al mismo tiempo contribuir en la disminución de los desechos de PET en el ambiente otorgándole un segundo uso.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### **2.1 Clasificación de metales pesados**

Los metales pesados son un grupo de elementos que presentan una densidad alta. Son en general tóxicos para los seres humanos y entre los más susceptibles de presentarse en el agua destacan mercurio, níquel, plomo y cadmio. El incremento en la cantidad se debe principalmente a contaminación puntual de origen industrial o minero. Los lixiviados de vertederos o vertidos de agua residual pueden ser asimismo una fuente de contaminación. Hay que señalar también que en algunos casos existen aguas que sufren un proceso de enriquecimiento natural en metales pesados al atravesar acuíferos formados por rocas que los contienen en su composición.

##### **2.1.1 Plomo**

Aunque se ha utilizado en numerosos productos que van de manera directa al consumidor, el plomo es un metal tóxico y peligroso para la salud si se inhala o ingiere. Las fuentes del plomo más importantes son aire ambiente, tierra, polvo y agua proveniente de las descargas industriales no reguladas en aguas nacionales. Aunque en los últimos años los controles del gobierno federal con relación al plomo en la gasolina han reducido significativamente que las personas estén expuestas a este metal, el grado del daño que causa depende de la cantidad a la

que se esté expuesto. Los efectos conocidos varían de cambios bioquímicos leves si el grado de exposición es bajo, a problemas neurológicos graves e intoxicación (o incluso la muerte) si el nivel de contacto es extremadamente alto. [7]

### **2.1.2 Cadmio**

El cadmio puede ser encontrado en mayor proporción en la corteza terrestre, frecuentemente está en combinación con el zinc. El cadmio también está presente en los procesos industriales como subproducto de extracciones del zinc, plomo y cobre, después de ser aplicado entra en el ambiente mayormente a través del suelo, lo cual se evidencia porque es encontrado en estiércol y pesticidas. Se acumula en los riñones, causando un daño en el mecanismo de filtración, esto causa la excreción de proteínas esenciales y azúcares del cuerpo y el consecuente daño de los riñones, ya que lleva bastante tiempo antes de que el cadmio que ha sido acumulado en los riñones sea excretado del cuerpo humano.

La mitad del cadmio es liberado en los ríos a través de la descomposición de rocas, el resto es liberado por las actividades humanas a través de la industria de manufacturación.

El agua residual contaminada con cadmio procedente de las industrias mayoritariamente termina en suelos, las causas de estas corrientes de residuos son por ejemplo la producción de zinc, minerales de fosfato y las bio industrias del estiércol.

### **2.1.3 Níquel**

El níquel se recupera a partir del mineral extraído y de chatarra. El níquel está presente en la mayoría de las actividades industriales. Se usa en la manufactura del acero y muchas aleaciones, colorantes, pinturas y cintas magnéticas. También se encuentra en el combustible diésel. El níquel se usa en el niquelado, en pilas de níquel-cadmio, y en la manufactura de cerámica y alhajas. La mayor parte del níquel comercial se emplea en el acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión, también es importante en monedas como sustituto de la plata.

La exposición de alta cantidad de níquel tiene consecuencias en la salud humana como por ejemplo; incremento de las probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata, mareos después de la exposición, embolia de pulmón, fallos respiratorios, defectos de nacimiento, asma y bronquitis crónica además de reacciones alérgicas como son erupciones cutáneas. [7]

## **2.2 Estructuras metálicas celulares**

Uno de los materiales desarrollados últimamente son las estructuras metálicas celulares que han sido objeto de una gran cantidad de estudios en los últimos años. Son materiales utilizados para distintas aplicaciones como absorción de ruido, aislamiento de calor y filtrantes. Además, se han aprovechado sus propiedades como la ligereza y su estructura porosa en aplicaciones como refuerzos de chasis. [8] Se fabrican diferentes formas de estas estructuras

metálicas celulares entre las que destacan las esferas metálicas celulares y espumas, por su amplio estudio en aplicaciones como reforzantes automotrices. [8]

Las estructuras metálicas celulares son materiales con alta porosidad, densidades menores a los metales de partida volviéndolos materiales más ligeros como se ilustra en la Figura 1, este tipo de materiales tienen una gran aplicación en diversos sectores de la industria automotriz como reductores de peso. [9]



**Figura 1.** Estructuras metálicas celulares. (HOLLOMET ®).

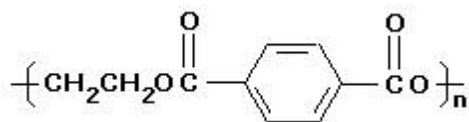
También se han desarrollado nuevos materiales con geometría uniforme y propiedades físicas similares a lo largo de su estructura. Esta nueva gama de materiales ha permitido un aumento en la aplicación de las estructuras metálicas celulares. Por otro lado se ha estudiado la modificación de sus propiedades mediante la aplicación de diferentes recubrimientos sobre la superficie porosa de estos materiales, permitiendo ampliar la gama de aplicaciones de las estructuras metálicas celulares. [10]

### 2.3 Polietilentereftalato

El polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico que se sintetiza mediante polimerización por condensación de ácido tereftálico con etilenglicol. El consumo principal de PET en los últimos 20 años se debe a la expansión del mercado de botellas para bebidas carbonatadas, y en general a la industria alimenticia. Este crecimiento convierte al reciclado de PET en una actividad prioritaria, con el fin de disminuir su acumulación en el ambiente. <sup>[11]</sup>

El PET a pesar de no ser un material tóxico, se considera nocivo debido a su acumulación en gran volumen y a su alta resistencia a ser degradado por el oxígeno atmosférico y por agentes biológicos, tarda alrededor de 500 años en degradarse a temperatura ambiente bajo condiciones atmosféricas. <sup>[12]</sup>

El PET es un material plástico de los más utilizados actualmente debido a sus excelentes propiedades constituye uno de los termoplásticos de uso general. Fue patentado como un polímero para fibra por J.R Whinfield y J.T. Dickinson en 1941. <sup>[13]</sup>. En la Figura 2 se muestra la unidad repetitiva del PET, la naturaleza poliéster de la cadena polimérica le imparte al material la susceptibilidad de poder ser degradado químicamente.

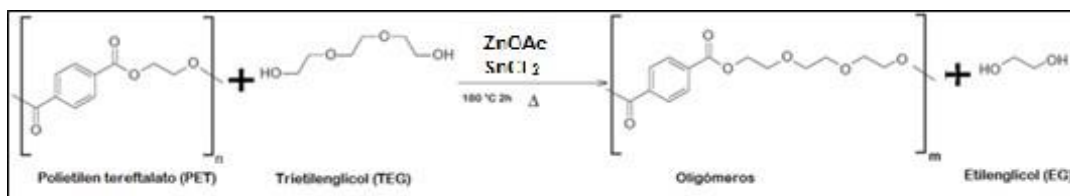


**Figura 2.** Unidad repetitiva del PET.

Este polímero sobresale entre otros materiales plásticos por su alta resistencia mecánica a la compresión, alto grado de transparencia y brillo, conserva el sabor y aroma de los alimentos ya que es casi impermeable, lo que le permite establecer una barrera contra gases, es reciclable y con posibilidad de producir envases reutilizables.

Trabajos de investigación referentes a la degradación de PET, se basan principalmente en reacciones de glicólisis y esterificación en presencia de catalizadores que contengan principalmente zinc en su estructura y bajo condiciones de reacción controladas, de tal forma que se permite la degradación química del mismo hasta obtener los monómeros que componen dicho polímero, y así reutilizarlos en procesos industriales para fabricar materiales que involucren la repolimerización de estos materiales. [14]

En el Esquema 1 se representa la reacción que ocurre entre el trietilenglicol y el PET proveniente del desecho, durante la degradación química mediante glicólisis.



**Esquema 1.** Reacción de degradación entre PET y TEG.

Desde el punto de vista químico, el PET es la resina que presenta mayores aptitudes para el reciclado. El PET reciclado no se destina a envases que serán usados en bebidas o alimentos en contacto permanente. [15] Debido a su naturaleza poliéster, el PET se puede degradar químicamente mediante ataque de



un grupo nucleófilo en presencia de un catalizador, ocasionando la ruptura de la cadena polimérica en unidades de menor masa molecular, con la consecuente formación de oligómeros de naturaleza poliéster con terminaciones hidroxilos en los extremos de la cadena.

La importancia en el uso de la degradación de PET radica en que a pesar de que las características físicas y químicas aseguran que este material no es nocivo al ambiente; el impacto visual que produce, la inadecuada disposición de estos envases es muy perceptible por la población, ya que una vez que son consumidos son dispuestos en cauces, calles, tiraderos clandestinos, o al drenaje, provocando taponamiento y dificultades en el desazolve, así como en los bosques y en el océano, generando contaminación en mares y lagos. Los residuos de este material representan entre el 2-5% del peso y 7-10% del volumen en los rellenos sanitarios en México tan solo se recicla el 15 % del total de PET que se consume.

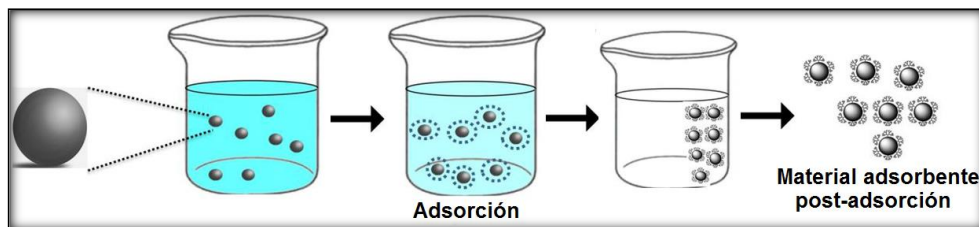
[16] Por lo anterior, el reciclaje de PET no solo es urgente desde el punto de vista del mejoramiento ambiental, sino también lo es por la importancia de generar una nueva cultura del manejo sustentable de los residuos industriales. [17]

El PET al ser degradado químicamente mediante reacción de glicólisis, presenta como productos de dicha reacción el bis-hidroxietiltereftalato en el caso de una degradación total y en oligómeros de PET de bajo peso molecular, que comúnmente son de cadenas muy cortas de tipo lineal, y debido a la reactividad de sus grupos terminales, hidróxido y carboxilo presentes en los extremos de la cadena, le da las características necesarias para favorecer la interacción con iones metálicos otorgándole un uso potencial en el tratamiento de agua y a la vez

contribuir en la disminución del volumen de desechos en el ambiente de dicho polímero. [18]

## 2.4 Procesos de adsorción

Se han desarrollado un variado número de métodos químicos para la eliminación de metales pesados en medios líquidos como la precipitación, intercambio iónico, tratamiento electroquímico pero el alto costo y la generación de lodos limitan el uso de algunas de estas técnicas. Entre las técnicas de remoción de contaminantes en agua se destacan la destilación, osmosis, adsorción, etc. [19] La técnica de remoción mediante adsorción consiste en la remoción de iones metálicos y moléculas presentes en la disolución, concentrándolos en la superficie de un medio adsorbente (Figura 3). Es un proceso que presenta la ventaja de fácil operación, es altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal, no genera lodos y permite la fijación de metales en presencia de otros cationes. [20]



**Figura 3.** Proceso de adsorción.

La adsorción puede ser resultado de interacciones de Van der Waals (adsorción física o fisisorción) o puede ser resultado de procesos de carácter químico

(adsorción química o quimisorción). La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida sufre una transformación, dando lugar a una especie distinta. [21]

Entre las características de la fisisorción se encuentra que: 1) es una interacción débil; 2) es un proceso exotérmico en donde el calor liberado es semejante a la entalpía de condensación de la sustancia adsorbida; 3) la molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada; 4) es un proceso no específico, ya que no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente; 5) se produce en multicapas, es decir, sobre una capa fisisorbida puede adsorberse otra. [21]

Por otro lado, la quimisorción presenta las características de: 1) es una interacción más fuerte que la fisisorción; 2) las entalpías de quimisorción son mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos; 3) la quimisorción es específica; 4) implica la formación de un enlace entre el adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque solo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera; 5) implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura. [21]

En el proceso de adsorción intervienen las propiedades de los compuestos que se requiere remover, las características del adsorbente y las condiciones de contacto

entre las fases líquida y sólida. Propiedades del adsorbato tales como masa molecular, concentración de grupos funcionales, solubilidad en el líquido, al igual que las propiedades del sólido adsorbente (tales como distribución de tamaño de poros y los grupos químicos de superficie, entre otras) son determinantes en la mayor o menor afinidad del adsorbato por el sólido adsorbente. [21]

#### **2.4.1 Interacción Oligómero- Metal**

Una alternativa en la retención de metales que ha cobrado gran importancia es el uso de polímeros que poseen en su estructura sitios disponibles para complejarse con metales [22], o modificar su estructura funcionalizándolos para crear sitios activos donde los metales puedan unirse para ser removidos. [23]

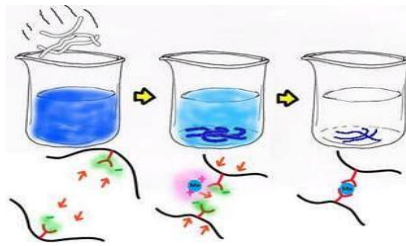
Los polímeros poseen en su estructura átomos o grupo de átomos con la capacidad de interactuar por diferentes mecanismos con los iones metálicos. Los átomos que permiten este tipo de interacciones son principalmente oxígeno, nitrógeno y azufre, de igual manera los grupos hidroxilo, carbonilo y amino entre otros.

Los poliésteres de baja masa molecular presentan interesantes aplicaciones en el campo ambiental, han sido estudiados para la remoción de iones metálicos en medios contaminados mostrando buenos resultados entre otras aplicaciones. [24]

La adsorción ha sido ampliamente utilizada en las últimas décadas en algunas aplicaciones industriales y en el tratamiento de agua residual. Este tipo de

procesos involucran la separación de sustancias presentes en fase líquida acumulándose sobre la superficie de un sólido llamado adsorbente.

Uno de los métodos usados principalmente es el tipo batch, el cual consiste en adicionar una cantidad de material y ponerla en contacto con la disolución que contenga el ion en cuestión, posteriormente se somete a agitación constante y se filtra (Figura 4).



**Figura 4.** Experimentos en batch.

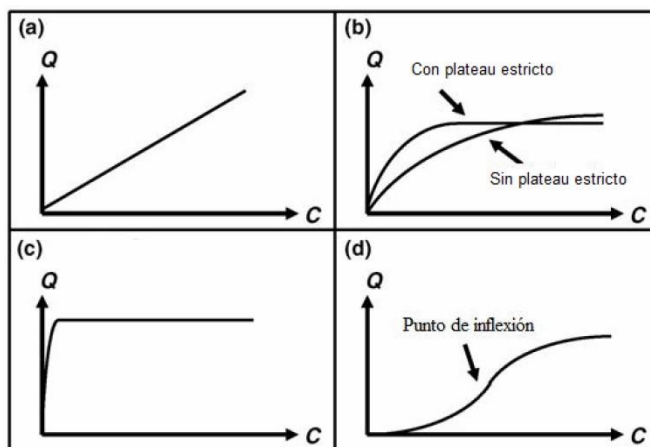
La capacidad de los diferentes materiales poliméricos en la remoción de metales pesados es influenciada por distintos factores tales como el pH del medio acuoso, la capacidad del adsorbente, tiempo de agitación y concentración inicial de ion metálico, mismos que han sido estudiados por diferentes autores en los últimos años. [24]

## **2.5 Isotermas de adsorción**

Las curvas que relacionan la concentración del material adsorbido a una temperatura fija se denominan isotermas de adsorción. En general, describe el

equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie como una función del material presente en la fase en la disolución. Las isothermas de adsorción se usan con frecuencia como modelos experimentales, <sup>25</sup> que no hacen afirmaciones sobre los mecanismos subyacentes y las variables medidas. El estudio del comportamiento de adsorción puede ser realizada mediante la identificación de la forma y curvatura de las isothermas de adsorción y mediante su formulación matemática. <sup>[25]</sup>

De acuerdo a su forma y curvatura, las isothermas de adsorción pueden clasificarse como isothermas tipo C, L, H y S <sup>[26]</sup>. La representación gráfica se puede observar en la Figura 5, en donde Q es la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido adsorbente y C es la concentración al equilibrio del adsorbato en la solución luego de la adsorción.



**Figura 5.** Principales tipos de adsorción según clasificación <sup>[23]</sup>. (a) isoterma tipo C, (b) isoterma tipo L, (c) isoterma tipo H, (d) isoterma tipo S.

La isoterma tipo C es la curva en donde la relación entre la concentración del compuesto remanente en la solución y el adsorbido en el sólido es constante, independiente de cuál sea la concentración. Esta relación es usualmente conocida como "coeficiente de distribución" ( $K_d$ ) o "coeficiente de partición" ( $K_f$ ) en ( $L \cdot Kg^{-1}$ ). Usualmente es utilizada como una aproximación más que para una descripción exacta.

En la isoterma tipo L o isoterma de Langmuir la relación entre la concentración del compuesto remanente en la solución y el adsorbido en el sólido decrece a medida que se incrementa la concentración de soluto, obteniéndose una curva cóncava. Generalmente este tipo de curva se puede presentar con o sin *plateau* estricto. La curva con *plateau* estricto indica que el sólido presenta una limitada capacidad de adsorción, mientras que en la curva sin *plateau* estricto la limitada capacidad de adsorción no es tan evidente.

La isoterma tipo H es el caso extremo de la isoterma tipo "L" y sugiere una fuerte interacción entre adsorbato y adsorbente. En general, en este tipo de curva se observa una pendiente inicial muy elevada.

La isoterma tipo S presenta un punto de inflexión, generando una curva en forma sigmoidea. Este tipo de isotermas sugiere que la interacción adsorbato-adsorbato es más fuerte que la interacción adsorbato-adsorbente. Esta condición favorece la adsorción de moléculas a la superficie debido a fuertes enlaces con otras moléculas adsorbidas.

Cabe destacar que este tipo de clasificación según la forma y curvatura obtenida para las isothermas de adsorción es una clasificación fenomenológica, basada en la observación pura, no revela los procesos que conducen a los distintos tipos de isothermas y carece de cualquier formulismo matemático [27]. Es por esta razón que se han desarrollado diversos modelos matemáticos para el tratamiento de los datos experimentales, siendo los más utilizados los modelos desarrollados por Langmuir (1918) y por Freundlich (1926). [27]

### 2.5.1 Modelo de isoterma de Langmuir

Esta isoterma asume que el sólido tiene una capacidad limitada de adsorción, que las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos, energéticamente equivalentes y que distan uno de otro lo suficiente como para no permitir la interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes. [28]

La fórmula general de la isoterma de Langmuir viene dada por la ecuación 1:

$$\frac{x}{m} = \frac{VmKCe}{1+KCo} \quad \text{ecuación (1)}$$

La forma lineal de la ecuación de Langmuir puede ser escrita como (1.1):

$$\frac{Ce}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{KVm} + \frac{Ce}{Vm} \quad \text{ecuación (1.1)}$$

En donde  $x/m$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), y  $Ce$  es la concentración de equilibrio del metal en la solución luego de la adsorción ( $\text{mgL}^{-1}$ ). Por medio de la gráfica de  $Ce/x/m$  vs.  $Vm$  que representa la



cantidad máxima que puede ser adsorbida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), este valor corresponde a la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente.

### 2.5.2 Modelo de isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich puede ser descrita mediante la ecuación (2):

$$\frac{x}{m} = KfCe^{1/n} \quad \text{ecuación (2)}$$

La forma lineal de la ecuación de Freundlich puede ser escrita como ecuación (2.1):

$$\log \frac{x}{m} = \log Kf + \frac{1}{n} \log Ce \quad \text{ecuación (2.1)}$$

En donde los términos  $Kf$  y  $n$  son constantes empíricas, relacionadas con la capacidad de adsorción máxima y la intensidad de adsorción. Por medio de la gráfica de  $\log x/m$  versus  $\log Ce$  se obtienen los términos  $Kf$  y  $n$ . La unidad de  $Kf$  puede depender del valor de  $n$  y puede ser expresada como  $(\text{L.mg}^{-1})^{1/n} * (\text{mg.g}^{-1})$ .

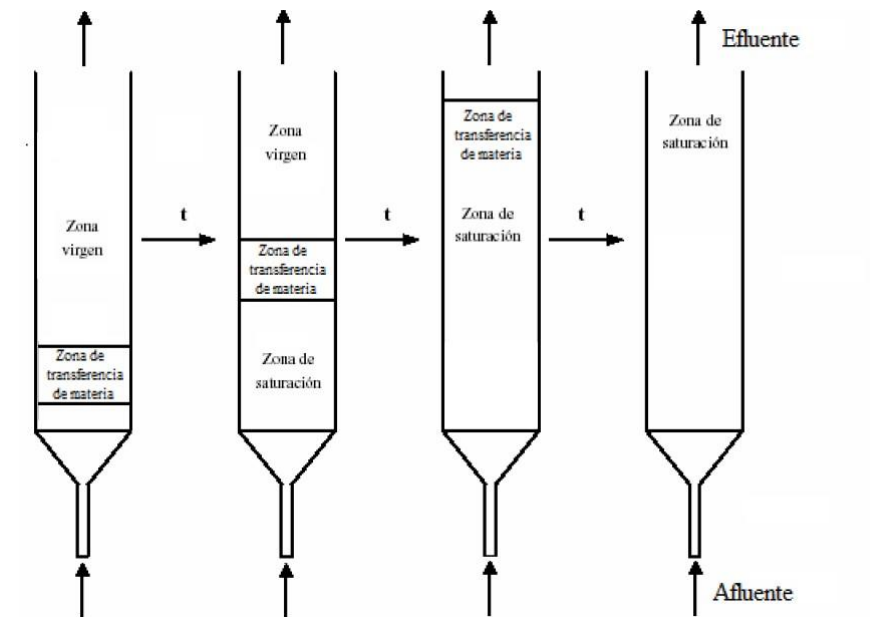
### 2.6 Columnas de adsorción

En general, si bien es cierto que los experimentos realizados bajo sistemas batch entregan información importante respecto a las características de equilibrio y la cinética de adsorción, este tipo de operación no es económica ni viable de llevar a la práctica en escala industrial. Es por esta razón que los datos obtenidos en

sistemas de columnas son considerados como esenciales para el diseño de adsorbentes industriales.

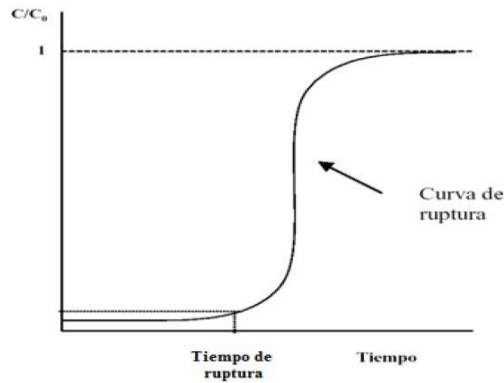
En la adsorción en columnas de lecho fijo las concentraciones en la fase fluída y en la fase sólida varían con el tiempo y con la posición en el lecho. Cuando el agua residual fluye a través de la columna el contaminante, en este caso metal pesado, se separa gradualmente a medida que el agua residual desciende a través de la columna. [29]

Al inicio de la operación de la columna, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada de la columna, donde el fluido se pone en contacto con el adsorbente fresco. A medida que transcurre el tiempo, el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado y la mayor parte de transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada. La región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración es la llamada zona de transferencia de materia, esta zona separa la zona virgen del adsorbente de la zona de saturación. A medida que transcurre el tiempo de operación de la columna, la zona de transferencia de materia se traslada en el lecho hasta alcanzar su extremo inferior como se ilustra en la Figura 6.



**Figura 6.** Evolución de la concentración del contaminante en una columna de adsorción. [30]

Otro parámetro a considerar es el tiempo de ruptura, el cual es el tiempo transcurrido desde el comienzo de la operación en el lecho hasta que el contaminante aparece en la corriente de salida o más concretamente, cuando se alcanza la máxima concentración permisible en el efluente. La curva que representa la evolución de la concentración del efluente que abandona el lecho recibe el nombre de curva de ruptura (Figura 7).



**Figura 7.** Curva de ruptura.

Una variable de diseño muy importante en el funcionamiento de las columnas es la capacidad de adsorción máxima del metal cuando el material se encuentra completamente saturado. Esta capacidad del lecho puede ser representada por el área sobre la curva de ruptura y es dada por la ecuación (3).<sup>[31]</sup>

$$N_o = G \int_0^T (C_o - C) dT \text{ ecuación (3)}$$

En donde ( $N_o$ ) es la capacidad del lecho, ( $G$ ) es el flujo volumétrico de la solución en ( $L \cdot \text{min}^{-1}$ ), ( $C_o$  y  $C$ ) son las concentraciones del metal en el afluente y efluente al tiempo ( $T$ ) en ( $\text{mg} \cdot L^{-1}$ ), respectivamente y ( $T$ ) en ( $\text{min}$ ) es el tiempo requerido para el agotamiento completo de la columna.

Teniendo en cuenta lo anterior se llegó al planteamiento del presente proyecto, el cual consistió en degradar parcialmente PET mediante glicólisis, con la finalidad de obtener resinas poliéster de bajo peso molecular que contenga en su estructura grupos funcionales OH, y soportar el producto de la degradación sobre estructuras metálicas celulares, de tal forma que sean capaces de interactuar con iones

metálicos como plomo, cadmio y níquel presentes en agua residual, de manera que disminuya la contaminación generada por la presencia de iones metálicos potencialmente tóxicos presentes en agua residual y coadyuvar al ambiente reduciendo la contaminación generada por la acumulación de los desechos de PET.

## 2.7 Antecedentes

Recientemente, ha aumentado el interés por encontrar técnicas más eficientes para tratar de resolver la problemática de contaminación del agua por metales pesados que permitan disminuir su contenido por debajo de los límites permisibles por las regulaciones mexicanas. Teniendo en cuenta lo anterior, a continuación se describen algunos de los trabajos más sobresalientes enfocados a la remoción de metales utilizando agentes adsorbentes, así como trabajos relacionados con recubrimientos de metales celulares.

En la búsqueda de nuevos materiales como adsorbentes y también para reutilizar el PET, en el 2006 **Ramazan et al.** [32], investigaron la eliminación de iones metálicos en solución acuosa mediante adsorción por lotes utilizando fibras de polietilentereftalato-gácido itacónico/acrilamida, evaluaron los efectos de diversos parámetros como pH, tiempo de agitación, concentración inicial y la temperatura de reacción sobre la cantidad de adsorción. La capacidad máxima de adsorción de los iones se llevó en el siguiente orden  $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$ . Resultando que la adsorción aumentó con el rendimiento del injerto, tiempo de agitación y pH, los

valores alcanzados en este estudio fueron de 7.73, 13.79 y 14.81 mg.g<sup>-1</sup> para Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> respectivamente, ellos atribuyen este comportamiento a los grupos funcionales como carboxilo y amida presentes en el polímero, aumentando los sitios activos en la superficie de las fibras.

En el año 2009, **Mustafá et al.** [33] evaluaron la influencia del pH y el tiempo de contacto para la adsorción de Cr(VI), Cd<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> presentes en disoluciones acuosas, en concentraciones iniciales de 5-400 mg.L<sup>-1</sup>. Para ello utilizaron fibra de PET injertada con 4-vinil piridina (4-VP) y 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA). Encontraron que la fibra removi6 los iones antes mencionados en el siguiente orden Cr(VI)>Cd<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup> con 81.0, 22.6 y 5.2 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente, partiendo de 400 mg.l<sup>-1</sup> como concentración inicial. Determinaron que las condiciones para una mayor remoci6n se logr6 a pH = 3 para Cr(VI), pH = 6 para Cd<sup>2+</sup> y pH = 5 para Cu<sup>2+</sup> respectivamente, con tiempo de contacto relativamente largo de (80, 120 y 150) minutos respectivamente. Este comportamiento se explica porque a condiciones 6cidas el 4VP y los iones hidroxilo de los grupos HEMA est6n protonados, atrayendo al Cr(VI) y desactiva la adsorción de Cu<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup>, pero a un pH = 6 existe una carga negativa en la superficie de la fibra de PET injertado y los grupos OH cargados negativamente atraen Cu<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup>.

En ese mismo a6o, **Ducoroy et al.** [34], evaluaron la capacidad de PET no entrecruzado (CET) recubierto con copol6mero (poli6ster) de *B*-ciclo dextrina y 6cidos poli carbox6licos: 6cido c6trico (CTR), 6cido 1,2,3,4-butanotetracarbox6lico (BTCA) y 6cido poli acr6lico (PAA) para la extracci6n de Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup> presentes en agua, utilizaron pH = 5 con una mezcla de metales en soluci6n en

concentración inicial de 100 ppm, con un tiempo de contacto de 10 y 120 minutos. Los resultados de adsorción fueron  $Pb^{2+}= 59 \text{ mg.g}^{-1}$  y  $Cd^{2+}= 21 \text{ mg.g}^{-1}$  para (CET/CTR) y  $Pb^{2+}= 90 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $Cd^{2+}= 35 \text{ mg.g}^{-1}$  y para (CET/BTCA). Ellos explicaron el comportamiento de adsorción haciendo referencia a parámetros teóricos como la teoría ácidos y bases duro y blando de Pearson, donde en esta teoría,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  están en la misma familia de ácidos duros (ácido de Lewis) y  $Cd^{2+}$  es más bien un ácido suave, los carboxilato se consideran como bases duras y prefieren los ácidos duros.

En el 2012 **Wang et al.** [35], prepararon una nueva fibra a partir de polietilentereftalato (PET) reciclado como adsorbente para la remoción de iones  $Cu^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  presentes en agua. Evaluaron el efecto de pH, tiempo de contacto y concentraciones iniciales de 25-300  $\text{mg.L}^{-1}$ . Ellos alcanzaron una remoción de ion  $Cu^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  de 156 y 126  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivamente, a partir de una concentración inicial de 300  $\text{mg.L}^{-1}$  y pH 4.5 con tiempo de contacto de cuatro horas estableciendo las condiciones anteriores para una buena remoción de iones metálicos.

Con el fin de mejorar la adsorción sobre esferas de polímero, se han llevado a cabo estudios donde se utilizan distintos compuestos, tal es el caso de **Zayed et al.** [36] que en 2013 publicaron un trabajo sobre la modificación de carboxi metil-*B*-ciclo dextrina (CM-*B*-CD) con partículas de  $Fe_3O_4$  para la remoción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  en agua residual. Evaluaron la influencia del tiempo de contacto, temperatura y pH en la adsorción. Llevaron a cabo un método de adsorción por lotes, en un intervalo de concentraciones de 50-400  $\text{mg.L}^{-1}$ , temperatura de 25 a 55 °C y pH de

2 a 6. Encontraron que la adsorción óptima se logró a pH 5.5 y temperatura de 25 °C, con tiempo de contacto de 45 min, obteniendo valores máximos de adsorción de 64.5 mg.g<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup>, 27.7 mg.g<sup>-1</sup> para el Cd<sup>2+</sup> y 13.2 mg.g<sup>-1</sup> para Ni<sup>2+</sup> partiendo de una concentración inicial de 300 mg/L, ellos atribuyen este comportamiento a la capacidad complejante de los grupos hidroxilo y carbonilo provenientes de la magnetita y ciclodextrina que están presentes en la superficie del polímero, así como la disponibilidad de sitios activos en la superficie para la adsorción.

En 2013, **Monier et al** <sup>[37]</sup>, estudiaron la modificación de fibras de polietilentereftalato (PET) mediante poliacrilonitrilo (PAN) y tiosemi carbazida (TSC) para la remoción de Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Co<sup>2+</sup> presentes en agua. Utilizaron concentraciones iniciales de 10-400 mg.L<sup>-1</sup>, a un pH de 5 encontraron que el PET-TSC presentó una alta capacidad para remover Hg<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>. Por otra parte demostraron que la capacidad de remoción aumenta considerablemente al utilizar copolímeros PET-TSC. Determinaron que las condiciones para una mayor remoción son pH 5 y tiempo de contacto de tres horas. Además, la mayor afinidad por Cu<sup>2+</sup> que la de Co<sup>2+</sup> puede atribuirse a efecto Jahn-Teller que es predominante para los complejos de cobre.

En el mismo año y buscando atender la problemática de contaminación por Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> en agua residual y a su vez darle una reutilización a los materiales de desecho, **Han Kim et al.** <sup>[38]</sup>, se enfocaron en la remoción de metales pesados en soluciones acuosas utilizando un compuesto de material reciclado, a base de alúmina activada y fibras de colágeno reciclado en un gel de alginato (AACF),



evaluaron la adsorción por lotes, a pH de 5 y temperatura de 25 °C encontraron que la cantidad de  $\text{Cd}^{2+}$  removido fue  $0.032 \text{ mg.g}^{-1}$  después de 3 horas y  $\text{Pb}^{2+}$   $0.414 \text{ mg.g}^{-1}$ , caso contrario para el  $\text{Cu}^{2+}$   $1.69 \text{ mg.g}^{-1}$  donde no se observó gran remoción, aun incluso después de 17 h, esto es atribuido a una interacción más intensa de iones  $\text{Pb}^{2+}$  con los sitios activos disponibles en ACCF, a través de una fuerte complejación superficial entre el ion metálico y la superficie de la alúmina dando mayor eliminación de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  del agua residual.

Para mejorar las características de formas esféricas y aumentar su área de aplicación, se han hecho trabajos de investigación con diferentes materiales esféricos y una variedad de compuestos como recubrimiento. En el año 2005, **Denizlit et al** <sup>[39]</sup>, caracterizaron esferas de poli hidroxietil metacrilato (HEMA) con ácido glutámico-*n*-metacroilo (MAGA) para la eliminación de iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Encontraron que solo se adsorbió  $\text{Pb}^{2+}$  ( $0.38 \text{ mg.g}^{-1}$ ) en esferas (HEMA), sin embargo, al incorporarles MAGA en la estructura aumentó su adsorción hasta  $348 \text{ mg.g}^{-1}$ , y para  $\text{Cd}^{2+}$  resultó de  $17.6 \text{ mg.g}^{-1}$  a pH = 5.0, esto debido a la desprotonación de los grupos ácidos y los grupos carboxilo del MAGA, el comportamiento se ve influido por el pH que afecta la distribución de carga en la superficie de los adsorbentes y la formación de hidróxidos de metal, además de las interacciones entre los adsorbentes y los iones metálicos.

**Rádic et al.** <sup>[40]</sup> realizaron en el 2011 la deposición de polietilenglicol sobre estructuras metálicas, las láminas obtenidas tuvieron un grosor promedio de 50  $\mu\text{m}$ , estas últimas presentan una mayor estabilidad térmica, así como superficie mesoporosa, esto último lo hace atractivo para los procesos catalíticos, además

determinaron que el material presentó una gran mejora en las aplicaciones como anticorrosivo y reforzante.

En el año 2012, **Jingming et al.** <sup>[41]</sup>, utilizaron esferas de carbón activado con magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para la adsorción de iones metálicos en soluciones acuosas. Determinaron que las condiciones para una mayor remoción de ion metálico son pH 6 con una concentración inicial de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Obteniendo la máxima cantidad de remoción para el adsorbente hacia el ion  $\text{Pb}^{2+}$  de  $8.2 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Dentro del área de investigación de nuevos materiales con formas esféricas se ha implementado el uso de diversos materiales como copolímeros derivados de sílica, tal como lo elaborado por **Rostamian et al.** <sup>[42]</sup> en el 2012, quienes sintetizaron esferas de sílica funcionalizadas con grupo tiol como nuevo material adsorbente para remover iones metálicos como  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  presentes en agua. Encontraron una remoción mayor hacia el  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  de  $15.4$  y  $13.4 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivamente, a un pH de 5 con tiempo de contacto de 2 h y partiendo de una concentración inicial de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ . Atribuyendo la adsorción a la disponibilidad de sitios en la superficie de los adsorbentes, y a la adsorción de un adsorbato sobre un adsorbente poroso que se define en tres pasos: 1) La migración de los iones del metal de la solución a la superficie del adsorbente; 2) la migración de los iones del metal en los poros del adsorbente; 3) adsorción de los iones metálicos en la superficie interior del adsorbente. La velocidad de adsorción es controlada principalmente por los dos primeros pasos.

En este mismo campo en 2012 **Najafi et al.** <sup>[43]</sup>, reportaron trabajos acerca de la capacidad de adsorción de iones metálicos presentes en agua utilizando

estructuras esféricas de sílica, partieron de la preparación de esferas huecas de sílica y las funcionalizaron con grupo amino para evaluar su capacidad de remoción hacia los iones  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . Encontraron que los valores máximos de adsorción fueron 143.2, 49.5 y 38.9  $mg.g^{-1}$  respectivamente. Determinaron las condiciones óptimas a pH 4.5 y concentración inicial de 200  $mg.L^{-1}$  con tiempo de contacto de 24 h. Donde el tamaño de ion metálico puede estar influenciando el orden de adsorción.

### **Análisis crítico**

Resumiendo lo anterior podemos decir que se ha logrado recubrir estructuras metálicas celulares con distintos polímeros para darle nuevas aplicaciones como reforzantes y anticorrosivos, pero no se han utilizado dentro del campo de remoción de iones metálicos presentes en agua.

También que los grupos carbonilo e hidroxilo presentes en las cadenas poliméricas favorecen a la adsorción de los iones metálicos presentes en la disolución.

Se ha utilizado PET en el tratamiento de agua pero debido a su poca capacidad para remover iones metálicos, es necesario modificarlo mediante injerto de otros polímeros para aumentar la capacidad de interaccionar con los iones metálicos presentes en las disoluciones.

Sin embargo, no han utilizado los oligómeros productos de la degradación de PET y depositarlos sobre estructuras metálicas celulares para aplicarlos como agentes adsorbentes en el tratamiento de agua contaminada con Pb(II), Cd(II) y Ni(II).

## CAPÍTULO III

### HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

#### 3.1 Hipótesis

Los oligómeros de PET depositados sobre esferas metálicas celulares permiten la adsorción de iones  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en disoluciones acuosas.

#### 3.2 Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción de oligómeros de PET depositados sobre esferas metálicas mediante técnica de deposición en fase líquida para iones  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  presentes en disoluciones acuosas.

#### 3.3 Objetivos Específicos

- Obtener oligómeros de PET por glicólisis y caracterizarlos por AE, DSC, FTIR, GPC.
- Recubrir estructuras metálicas celulares con oligómeros obtenidos del PET, mediante una técnica de deposición en fase líquida.
- Caracterizar las esferas metálicas mediante SEM antes y después de recubrir con el oligómero.
- Evaluar la capacidad de remoción de las esferas recubiertas con oligómeros de PET en batch y columna hacia los iones  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

## CAPÍTULO IV

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 4.1 Equipos y reactivos

##### Reactivos

Los reactivos empleados en este proyecto fueron adquiridos de la marca Sigma Aldrich a menos que se indique lo contrario con una pureza de 99 %.

- Polietilentereftalato (Química Carat)
- Hidróxido de sodio
- Nitrato de níquel
- Nitrato de plomo
- Nitrato de cadmio
- Etanol
- Estearato de zinc
- Cloruro de estaño
- Trietilenglicol
- Ácido nítrico
- Ácido clorhídrico

##### Equipos

#### 4.2.1 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro FTIR fue obtenido mediante un espectrofotómetro de infrarrojo) y realizado en el intervalo de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros del polietilentereftalato fueron analizados antes y después de la degradación. Se determinó la presencia de grupos funcionales presentes en el producto obtenido.

#### **4.2.2 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido DSC**

El análisis de las transiciones térmicas fue realizado en un equipo TA Instruments SDT Q600, empleando crisoles de alúmina de 90  $\mu\text{L}$ , a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , en un intervalo de 25 a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , con un flujo de gas nitrógeno de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### **4.2.3 Análisis Elemental**

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y oxígeno fueron determinados en analizador modelo Perkin Elmer Instruments Serie II.

#### **4.2.4 Análisis por cromatografía de permeación en gel GPC**

La determinación de la distribución de peso molecular se realizó mediante GPC, con detector UV de arreglo de diodos, tiempo de corrida de 15 minutos, columna PL Gel, flujo de  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La muestra se disolvió en THF grado HPLC. Se realizó este análisis para determinar la distribución de peso molecular del producto obtenido.

#### **4.3 Glicólisis de polietilentereftalato**

La reacción de despolimerización mediante glicólisis se llevó a cabo a la temperatura de ebullición del glicol ( $190\text{ }^\circ\text{C}$ ) en presencia de una mezcla de los catalizadores estearato de zinc, cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ ) y un exceso de glicol.

Una cantidad conocida de PET se mezcló con el trietilenglicol y los catalizadores (Tabla 1). La mezcla de reacción se calentó a 190-200 °C en un matraz de fondo redondo con tres bocas de 250 mL, durante 2.5 horas; posteriormente se llevó a un secado en estufa a 70 °C durante cuatro horas, después se lavó con agua y finalmente se secó en la estufa a 90 °C por 24 h.

**Tabla 1.** Reactivos.

<b>Reactivo</b>	<b>Cantidad (g)</b>
<b>PET</b>	32
<b>TEG</b>	32
<b>SnCl<sub>2</sub></b>	0.05
<b>Estearato de zinc</b>	0.05

El producto fue caracterizado mediante espectrofotometría de infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido.



## 4.4 Caracterización del oligómero

### 4.4.1 pH del punto de carga cero

En este estudio se determinó el valor de pH, en el cual la superficie del oligómero presenta el mismo número de cargas positivas y negativas ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ). El análisis se realizó de acuerdo a lo reportado por Babic *et al* <sup>[41]</sup>, donde diferentes volúmenes de HCl y NaOH 0.1 M (Tabla 2), fueron aforados a 25 mL con una solución de NaCl 0.1 M y agregados a 19 matraces distintos. Posteriormente a cada matraz se le agregó 0.1 g de oligómero, se burbujeó con nitrógeno gas durante cinco minutos y fue sellado con parafilm. Se colocó en un shaker para agitación a 120 rpm y temperatura controlada de 25 °C, cabe mencionar que el pH de cada matraz fue medido con un potenciómetro antes y después de la agitación. El experimento se realizó por triplicado y un blanco sin oligómero fue corrido bajo las mismas condiciones.

**Tabla 2.** Determinación de  $pH_{PZC}$ .

No.	HCl 0.1 M (mL)	DH 0.1 M (mL)	No	HCl 0.1 M (mL)	NaOH 0.1 M (mL)
1	8	0	<u>11</u>	0	0.2
2	6	0	12	0	0.4
3	4	0	<u>13</u>	0	0.8
4	2	0	14	0	1.2
5	1.6	0	<u>15</u>	0	1.6
6	1.2	0	16	0	2
7	0.8	0	<u>17</u>	0	4
8	0.4	0	18	0	6
9	0.2	0	19	0	8
10	0	0			

Una vez cumplidas las 24 horas de agitación, se retiraron los matraces y fue determinado el pH de cada solución, se graficaron pH inicial y pH final, debido a que los cambios de pH pueden representarse en función del volumen de NaOH 0.1 M. A un mismo volumen agregado para el experimento con oligómero y el blanco, con el valor de pH común para ambos experimentos en el que se requiera el mismo volumen de NaOH 0.1 M representa el  $pH_{PZC}$  del oligómero.

#### **4.5 Pre tratamiento de las esferas**

Se llevó a cabo en dos etapas que consistieron en el desengrasado y el decapado. Para la primera se introdujeron las esferas en una solución preparada de NaOH al 15 % y se colocaron en ultrasonido durante 15 minutos. Posteriormente se enjuagaron con agua destilada y de nueva cuenta se colocaron en ultrasonido durante 45 minutos en agua.

Para la segunda etapa (decapado) se colocaron las esferas en una solución preparada de HCl 10 % y se dejaron en ultrasonido durante 10 minutos, después se secaron en estufa a 90 °C durante cuatro horas.

##### **4.5.1 Caracterización de las esferas**

Las micrografías fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) antes y después de aplicar el recubrimiento del oligómero sobre su superficie, simultáneamente se hizo el análisis EDS en diferentes puntos de las esferas, las cuales se cortaron por la mitad para recoger información de su interior, con el fin de evaluar la superficie del oligómero. Las micrografías se obtuvieron a diferentes aumentos y un voltaje en el intervalo de 1.5 a 10 Kv.

De igual manera se llevó a cabo la caracterización por EDS una vez que las estructuras metálicas celulares fueron recubiertas con el oligómero y puestas en contacto con la solución de ion metálico.

#### **4.5.2 Recubrimiento de las esferas**

Las esferas previamente decapadas y desengrasadas fueron pesadas antes de ser recubiertas por el oligómero. Posteriormente se calentó el oligómero alrededor de 80 °C y una vez alcanzada la temperatura se agregaron 15 mL de etanol a 70 °C para dispersar el oligómero, una vez dispersado el oligómero se introdujeron las esferas durante cinco minutos y después se extrajeron para llevarlas a secar durante 16 horas a 70 °C.

#### **4.6 Efecto de pH sobre la capacidad de adsorción**

El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción del oligómero fue estudiado agregando 0.05 g de oligómero al matraz con 100 mL de solución  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a una concentración de 100 mg/L, se ajustaron a pH 5 y 6 con HCl y NaOH 0.1 M. Posteriormente, las disoluciones preparadas se mantuvieron en agitación durante dos horas a 120 rpm, 25 °C a dos valores de pH (5 y 6). Al final el producto fue filtrado mediante papel filtro (Whatman #2). La concentración de Pb(II) en la solución fue determinada mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS) a una longitud de onda de 283 nm. Los experimentos fueron realizados por triplicado. La capacidad de adsorción del oligómero para todos los casos fue calculada usando la siguiente ecuación (4):

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{M}$$

ecuación (4)

**Donde:**

**q (mg.g<sup>-1</sup>):** es la capacidad de adsorción.

**C<sub>0</sub> (mg.L<sup>-1</sup>):** concentración inicial.

**C<sub>t</sub> (mg.L<sup>-1</sup>):** concentración al equilibrio.

**V (L):** volumen de la solución.

**M (g):** masa del adsorbente.

#### **4.7 Experimentos de adsorción en lote (batch)**

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer utilizando una masa de oligómero de 0.05 g con 100 mL de solución de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> respectivamente, con concentraciones de 10, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 mg.L<sup>-1</sup> y pH de 6 ajustado con HCl y NaOH. Posteriormente, el matraz se mantuvo en agitación a 120 rpm, durante dos horas. La temperatura se controló a 25 °C. El producto fue filtrado y llevado a su análisis por Espectroscopia de absorción atómica y su capacidad de adsorción calculada a partir de la ecuación 4.

#### 4.8 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción fueron obtenidas a partir de los datos experimentales en el equilibrio. Una masa de 0.05 g de oligómero fue agregada a matraces con 100 mL de una solución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  respectivamente (5, 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Posteriormente, el recipiente se mantuvo en agitación a 120 rpm a pH 6, durante 120 minutos. Las muestras se filtraron mediante filtros de 0.45  $\mu\text{m}$  Whatman y posteriormente la capacidad de adsorción fue calculada a partir de la ecuación 4. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Los datos experimentales de las pruebas de adsorción en el equilibrio fueron analizados mediante los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir está basado en la premisa de que la adsorción máxima de un material corresponde a una monocapa saturada de adsorbato en la superficie del adsorbente. Por otro lado, el modelo de Freundlich es una ecuación empírica que supone una adsorción heterogénea debido a la diversidad de sitios de adsorción. Estos dos modelos, Langmuir y Freundlich, son presentados en la ecuación 5 y 6 respectivamente:

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{ecuación (5)}$$

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad \text{ecuación (6)}$$

Donde  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) es la capacidad de adsorción y  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) es la concentración de la solución, ambas en el equilibrio. Los parámetros del modelo de Langmuir (Ecuación 5),  $q_m$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y  $K_L$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ), son constantes relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y la energía de adsorción, respectivamente. De manera similar en la ecuación de Freundlich, los parámetros de  $K_f$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), es el indicador de la capacidad de adsorción y  $n$ , que está relacionada con la intensidad de adsorción, son dos constantes que se presentan en el modelo Freundlich (Ecuación 6).

Los parámetros de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich fueron determinados mediante regresión lineal, utilizando los datos experimentales y la herramienta Solver de Excel®.

#### **4.9 Ensayos de adsorción en columna**

Los ensayos en columnas se realizaron en columnas de vidrio de 1 cm de diámetro, las cuales fueron empacadas con 1.47 gramos de oligómero soportado sobre esferas metálicas celulares. Se utilizaron soluciones conteniendo una concentración de  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  a pH 6 misma que fue alimentada a un flujo de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . El efluente de cada columna, recolectado a diferentes intervalos de tiempo (30, 60, 90 y 120 min), fue filtrado al vacío utilizando un filtro de membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ , la cantidad de metal remanente fue cuantificada mediante Espectroscopia de absorción atómica (EAA). El pH del

afluente fue ajustado con HNO<sub>3</sub>, manteniéndose los valores de salida cercanos a pH 6 para las tres soluciones de Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>.

De las curvas obtenidas experimentalmente y mediante de la ecuación (7), se determinó el tiempo de saturación, es decir el tiempo en el cual la columna se encontró completamente saturada.

$$CL = G (C_o - C^*) T \quad \text{ecuación (7)}$$

En donde CL es la capacidad del lecho, G es la velocidad de la solución (mL.min<sup>-1</sup>), C\* es la concentración de la solución en equilibrio con el adsorbente (mg.L<sup>-1</sup>) o concentración de la solución al final de la columna y Co es la concentración inicial y T la temperatura. Todos los experimentos fueron llevados a cabo por triplicado.

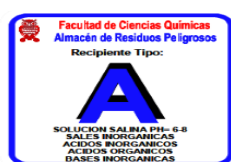
#### **4.10 Reutilización del material adsorbente**

La reutilización del material adsorbente fue evaluada mediante ciclos de adsorción-desorción en sistemas en lote. La reutilización consistió en agregar 0.05 g del adsorbente y 100 mL de solución de Pb(II), Cd(II) y Ni(II) con una concentración inicial de 20 ppm a un matraz Erlenmeyer. Posteriormente fue mantenida a pH 6, con agitación constante de 120 rpm durante dos horas. Después el material adsorbente fue separado del sobrenadante, y puesto en contacto con 50 mL de solución de EDTA 0.1 M durante cuatro horas con agitación. La concentración de metal en el sobrenadante del proceso de desorción fue determinado mediante AA.



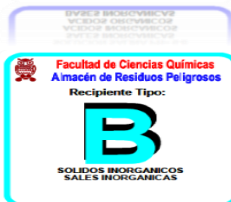
## 4.11 Disposición de residuos

Los residuos generados durante la realización del proyecto de investigación se dispusieron y clasificaron de acuerdo a las características de los mismos. Para tal fin se utilizaron los recipientes proporcionados por el departamento de manejo y control de residuos de Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas, mismo que llevó a cabo las labores pertinentes de almacenaje previo a la disposición final de los residuos.



Soluciones de ion metálico  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , (10-1000 ppm)

Ácido nítrico 0.1 M, ácido clorhídrico 0.1 M



Hidroxido de sodio 0.01 M y EDTA 0.1 M



Oligómero de PET

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 Degradación de PET

La mezcla de reacción en la degradación de PET inicia en un medio heterogéneo hasta llegar a uno homogéneo, al inicio de la glicólisis en el medio coexiste una fase líquida (Trietilenglicol (TEG)) y una sólida (PET en pellets y catalizador), conforme avanza la reacción el PET se va degradando. La degradación del PET se infiere debido a la disminución del tamaño de los pellets, al finalizar el tiempo de reacción no se observa la presencia de pellets. El tiempo reportado de glicólisis en la mayoría de las referencias es 2.5 horas <sup>[42]</sup> <sup>[43]</sup> bajo las condiciones de reacción usadas en este trabajo antes de dos horas ya no se observaron pellet de PET en el medio, lo que hizo suponer que ya estaba degradado, lo que indica que el uso de estearato de zinc y cloruro de estaño como catalizador tiene un efecto sinérgico, permitiendo disminuir el tiempo de la glicólisis. Esto se comprobó mediante el análisis del producto por infrarrojo y cromatografía de permeación en gel. La apariencia del producto obtenido de la glicólisis resultó café y viscosa (Figura 8).



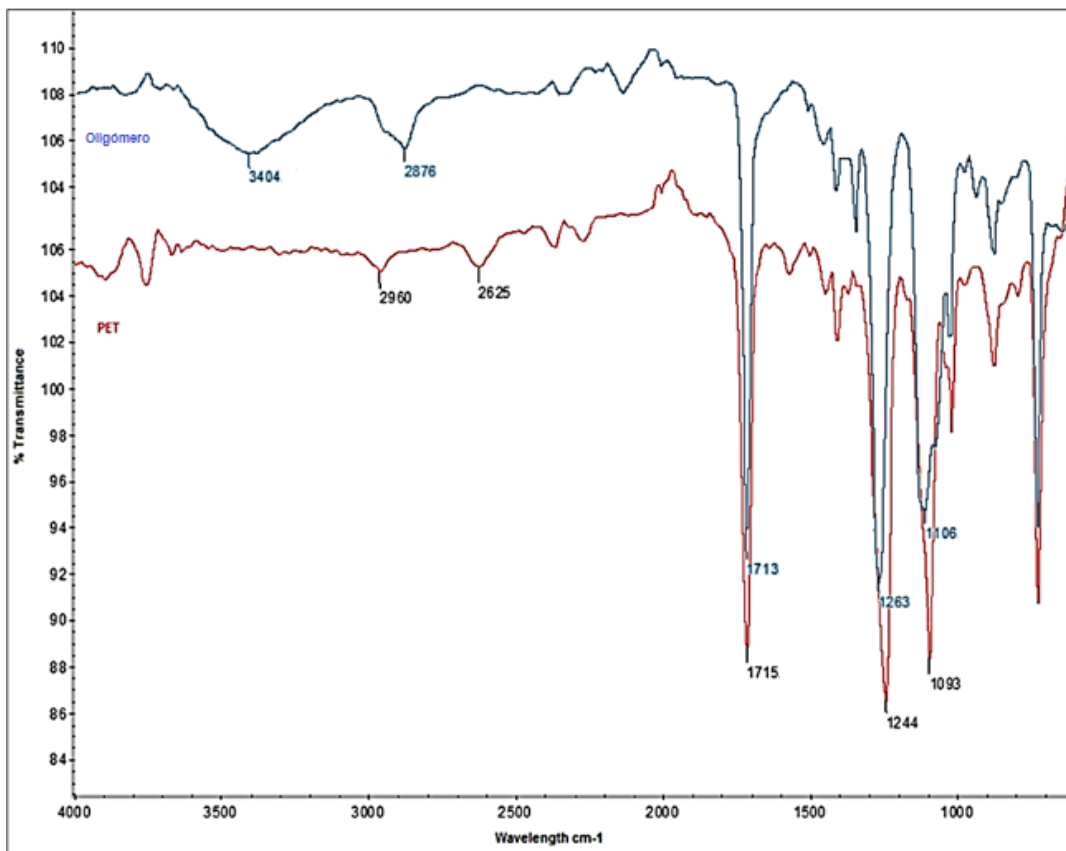
**Figura 8.** Producto de la degradación de PET.

## **5.2 Caracterización de los productos de glicólisis**

### **5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)**

En la Figura 9 se muestra el espectro FT-IR del producto de glicólisis, donde se aprecia la banda característica del grupo hidroxilo a  $3404\text{ cm}^{-1}$ , misma que no aparece en el espectro de PET sin degradar, esta señal aumenta por las vibraciones de los grupos OH al extremo de la cadena polimérica que al estar menos rígida provoca una mayor vibración de este grupos.

En la Tabla 3 se presentan las principales señales obtenidas en los oligómeros y para el PET sin degradar, al igual que los grupos funcionales a los cuales se les atribuye dicha señal.



**Figura 9.** FTIR de oligómero de la degradación de PET y PET sin degradar.

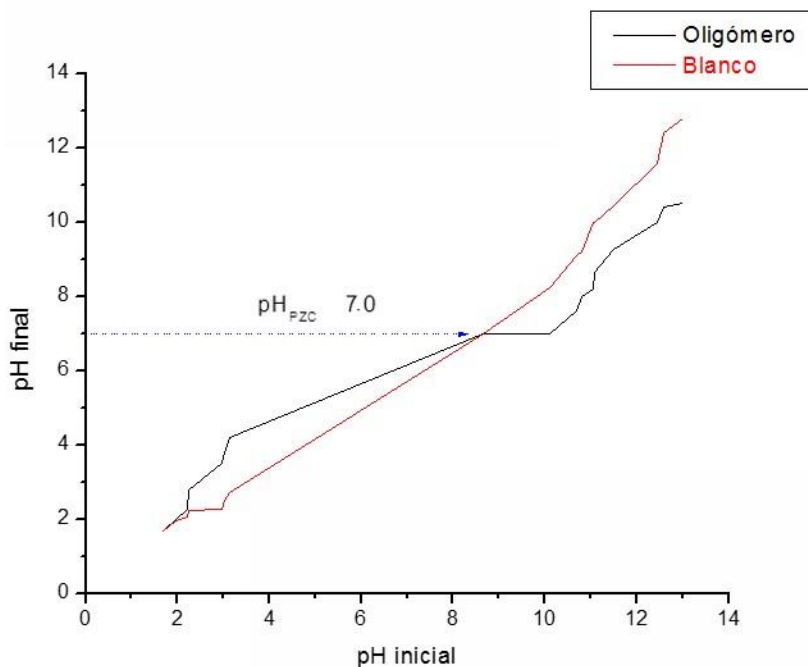
**Tabla 3.** Principales señales del espectro FT-IR del oligómero y PET.

	Sin degradar	degradados
Grupo funcional	frecuencia de onda (cm <sup>-1</sup> )	frecuencia de onda (cm <sup>-1</sup> )
<b>O-H</b>	-	3404
<b>C-H</b>	2960, 2625	2876
<b>C=O</b>	1715	1713
<b>C-O</b>	1244	1263
<b>C-H</b>	1093	1106

Los espectros obtenidos de los oligómeros presentan las mismas bandas características de una resina poliéster con el incremento de la intensidad en la banda de los O-H antes ya mencionada.

### **5.2.2 Punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )**

Se realizó una caracterización fisicoquímica de los oligómeros obtenidos, lo cual permite evaluar la adsorción de los diferentes iones metálicos sobre su superficie. Una parte de la caracterización consistió en determinar el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del material adsorbente. La Figura 10 muestra la gráfica de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , se observa que el material adsorbente presenta una carga neta superficial igual a 7, en función del tipo y cantidad de grupos funcionales y del pH de la solución. A valores de pH superiores al  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  la superficie del adsorbente adquiere una carga neta negativa lo que favorece la interacción con los iones metálicos cargados positivamente. Por el contrario, la superficie del adsorbente presenta una carga neta positiva a valores de pH inferiores al  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , lo que nos indica el valor de pH al cual podríamos obtener una mejor interacción adsorbente-adsorbato.



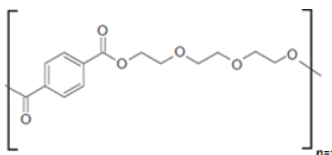
**Figura 10.** Punto de carga cero  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  del oligómero.

### 5.2.3 Análisis elemental (AE)

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y oxígeno se determinaron para el oligómero, los resultados experimentales resultantes son similares con los teóricos para la fórmula molecular representada en la Tabla 4, indicando que se obtuvo la estructura deseada en el oligómero producto de la glicólisis de PET.

**Tabla 4.** Análisis elemental de oligómero (%Teórico).

Muestra	Fórmula Molecular	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno
Oligómero	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$	53.96(55.3)	12.31(10.42)	32.33(34.28)



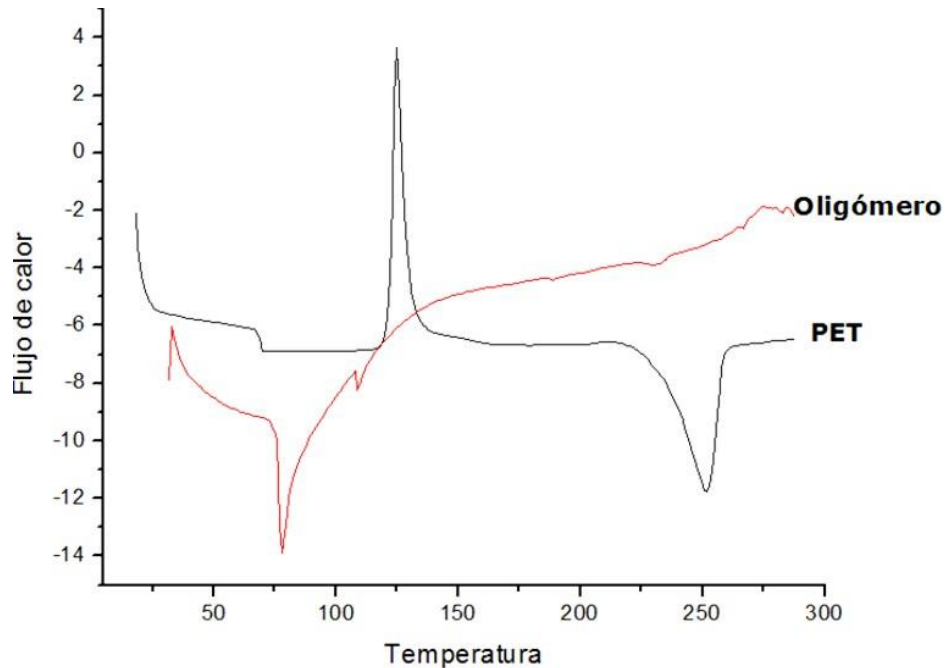
**Esquema 2.** Oligómeros de PET.

#### **5.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Con el objetivo de determinar las propiedades térmicas del oligómero y del PET sin degradar, se analizaron ambos materiales mediante calorimetría diferencial de barrido DSC por sus siglas en inglés. En el termograma de la Figura 11 se presenta el resultado obtenido del oligómero y el PET sin degradar.

La temperatura de fusión del oligómero obtenido fue 75 °C, mientras que dicho valor en el PET sin degradar es de 250 °C, esto demuestra que el PET sufrió degradación de tal manera que el producto resultante es de masa molecular menor al PET sin degradar.

El oligómero no presenta temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en el rango de análisis, probablemente se presente debajo de 10 grados permitiendo esto el anclaje sobre las esferas a temperatura ambiente, mientras que el PET sin degradar presenta la  $T_g$  alrededor de 80 °C, esto sugiere que el producto es principalmente amorfo. La temperatura de fusión del oligómero se observa en un pico endotérmico a 75 °C, demostrando la formación de cadenas cortas provenientes de la degradación de PET. Las temperaturas resultantes del oligómero son similares a los productos con el proceso de degradación química, el producto resultó viscoso, amorfo y de baja masa molecular.



**Figura 11.** Termograma de oligómero de PET y PET sin degradar.

El termograma presentado, indica que el PET fundido y el oligómero (producto de la degradación) son productos completamente distintos, lo que va de acuerdo con las características y propiedades ya mencionadas, descartando que el producto final de la degradación sea solo PET fundido.

### 5.2.5 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Se determinó la distribución de masa molecular mediante cromatografía de permeación en gel a los oligómeros obtenidos, los resultados se resumen en la Tabla 5.



**Tabla 5.** Distribución de masa molecular del oligómero.

Oligómero			
<b>Mw</b>	884 g.mol <sup>-1</sup>	<b>Mn</b> 390 g.mol <sup>-1</sup>	<b>PD</b> 2.26

La masa molecular del oligómero es 884, lo cual quiere decir que la cadena polimérica del PET de partida se degradó rompiéndose en cadenas cortas que contienen cuatro unidades en promedio. La polidispersidad es igual a 2.26 este valor se atribuye a los diferentes tamaños de cadena que se tienen en el producto de la degradación, que es lo esperado para este tipo de reacción. De acuerdo a los resultados obtenidos por infrarrojo, DSC y GPC se obtienen oligómeros de cadenas cortas, menor masa molecular, menor temperatura de fusión y con mayores terminaciones OH al final de la cadena.

### 5.3 Caracterización de las esferas metálicas

#### 5.3.1 Pre tratamiento de las esferas metálicas

Previo a la aplicación del recubrimiento del oligómero de PET a las esferas se les realizó un pre tratamiento para eliminar impurezas y rebaba que estuvieran presentes en la superficie de estos materiales. Mediante los métodos de decapado y desengrasado mencionados en la sección 4.5 se llevó a cabo el pre tratamiento superficial de las esferas.

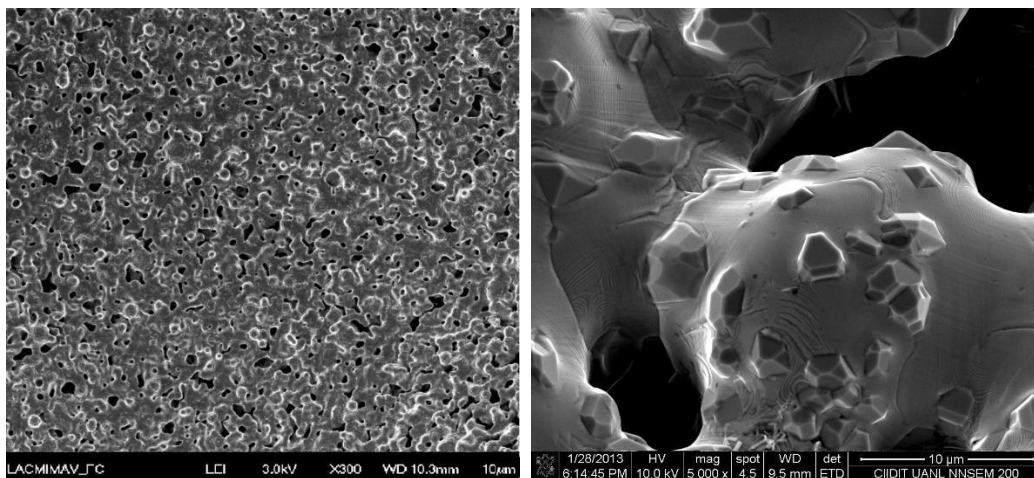
### **5.3.2 Caracterización mediante Microscopía electrónica de barrido**

Las estructuras metálicas celulares fueron caracterizadas antes y después de aplicar el recubrimiento con el oligómero de PET sobre la superficie, se analizaron por Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX) en diferentes puntos de las esferas para observar la morfología.

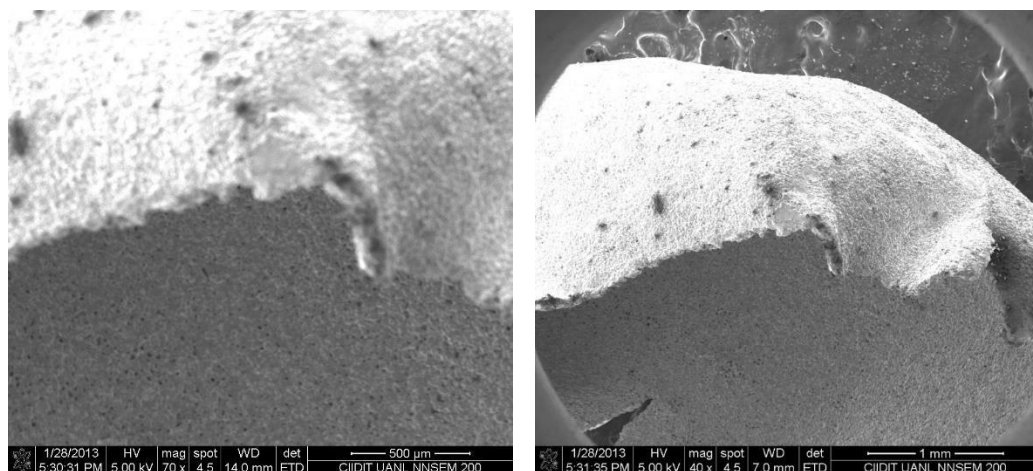
En la Figura 12 se presentan las imágenes obtenidas de la superficie de las estructuras metálicas celulares antes de aplicar el recubrimiento. Es evidente la presencia de poros en el material, lo que permite la fijación del polímero sobre la superficie y la penetración del mismo hacia el interior. En la micrografía mostrada en la Figura 13 se observa de nueva cuenta la presencia de poros a lo largo de la estructura metálica celular, lo cual es interesante debido a que esta porosidad en la estructura podría favorecer a que se ancle el oligómero, la capacidad de adsorción se favorecería al tener mayor área de contacto entre el oligómero y la solución de plomo, cadmio y níquel.

En la Figura 14 muestra las micrografías obtenidas de la parte interna de las esferas, se aprecian algunas estructuras de caras planas al igual que en las micrografías de la superficie, esto debido al método de fabricación por el que fueron procesadas las estructuras metálicas celulares, debido a la dispersidad de los diferentes polvos propios utilizados en la producción de la aleación metálica. Por otro lado, se puede observar que efectivamente son huecas, lo que las convierte en estructuras con ciertas características que posibilitan su aplicación

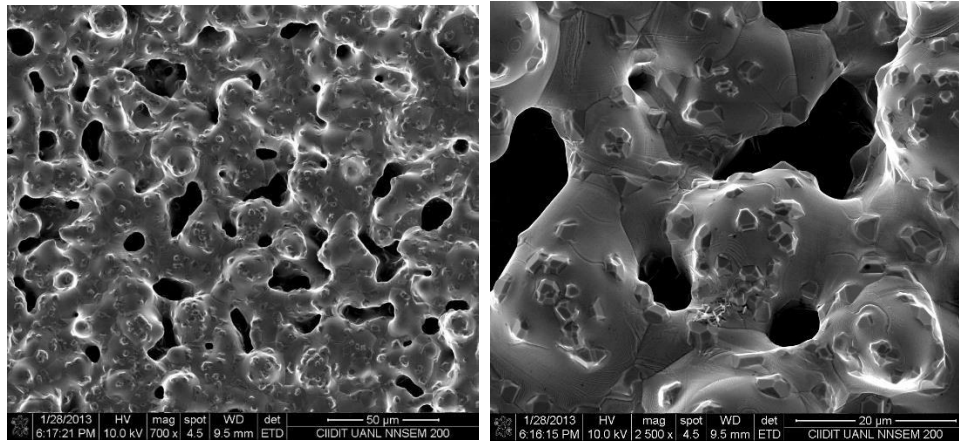
como soporte de un material polimérico para el desarrollo de una columna de adsorción.



**Figura 12.** Micrografías del exterior de las estructuras metálicas celulares sin recubrir.



**Figura 13.** Micrografías del borde de las estructuras metálicas celulares sin recubrir.



**Figura 14.** Micrografías del interior de las estructuras metálicas celulares sin recubrir.

### 5.3.4 Análisis por Energía dispersiva de rayos X

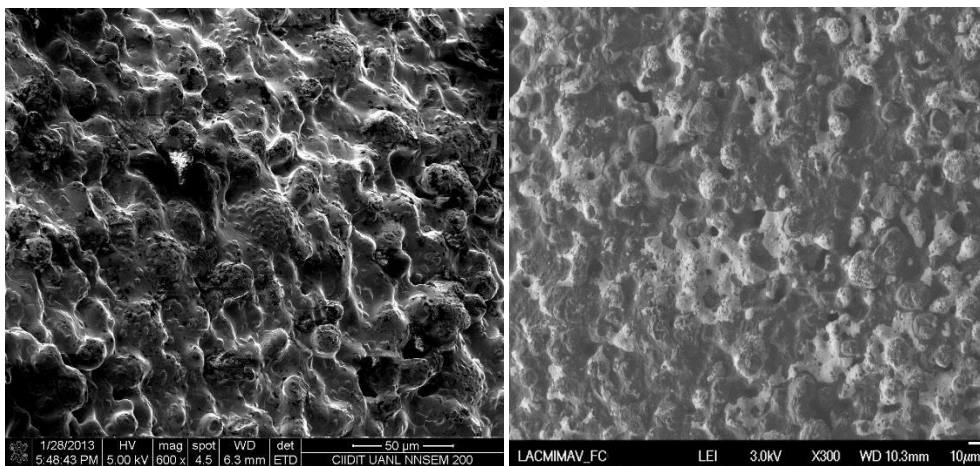
La composición de las estructuras metálicas celulares se determinó mediante energía dispersiva de rayos X (EDS), para lo cual se seleccionaron diferentes puntos. Los resultados se muestran en la Tabla 6, en donde se muestra la composición de las estructuras metálicas celulares, que de acuerdo a los contenidos de níquel, cromo y carbón corresponde a una aleación de acero inoxidable niquelado 314 AISI según la ASTM.

**Tabla 6. EDS** de superficie externa de esferas.

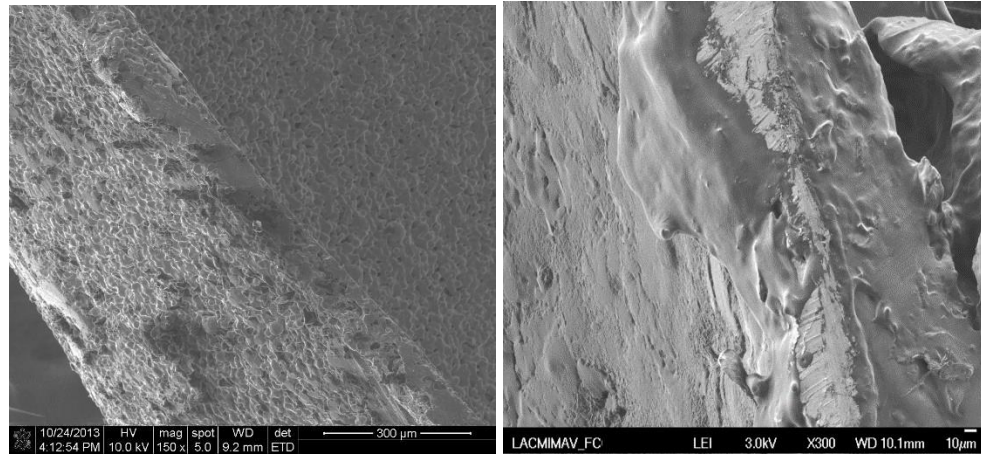
Element	Weight%	Atomic%
C	5.14	19.48
Fe	43.13	35.12
Ni	27.02	20.94
Al	1.83	3.08
Si	1.88	3.05
Cr	20.25	17.72
Mn	0.75	0.62

También se obtuvieron micrografías de las estructuras metálicas celulares mediante microscopía electrónica de barrido después de recubrir la superficie con el oligómero de PET mediante la técnica de deposición en fase líquida de acuerdo al método descrito (4.5.2). Las imágenes se presentan en las Figuras 15, 16 y 17.

En la Figura 15 y 17, se observa la desaparición de poros presentes en las micrografías de las esferas sin recubrir y de igual forma la disminución de caras planas que eran visibles en las micrografías tomadas antes de recubrirlas con el oligómero, también se aprecia en el interior de las estructuras metálicas celulares la presencia de oligómero entre los poros, lo que indica que el oligómero penetró hacia el interior y se depositó sobre la superficie de estas.

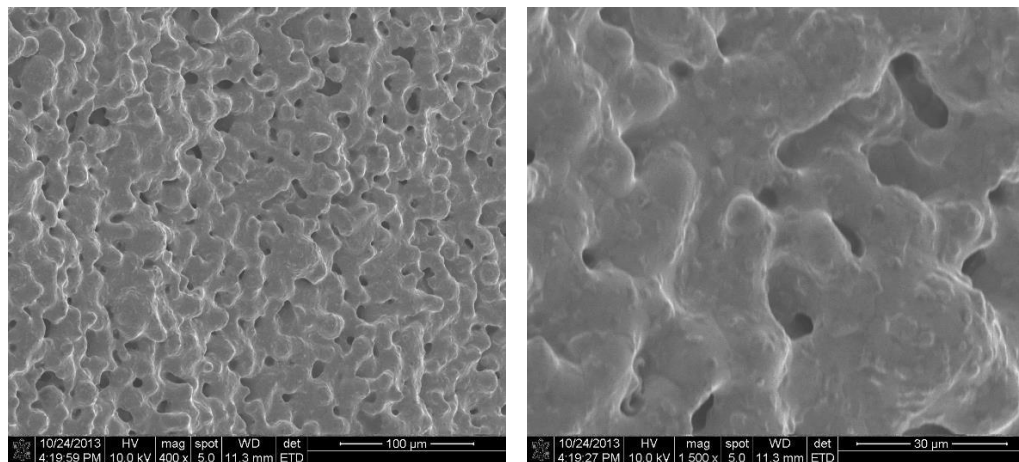


**Figura 15.** Micrografías del exterior de las estructuras metálicas celulares recubiertas.



**Figura 16.** Micrografías del borde de las estructuras metálicas celulares recubiertas.

La Figura 16, muestra las micrografías del borde de las estructuras metálicas celulares mediante el corte transversal para exponer la zona interior, se observan algunas trazas de oligómero, por lo que se comprueba la deposición del oligómero en la superficie de las estructuras metálicas celulares y la penetración aunque en menor medida de lo depositado en la superficie.



**Figura 17.** Micrografías del interior de las estructuras metálicas celulares recubiertas.

### 5.3.5 Análisis por energía dispersiva de rayos X de esferas recubiertas

Se determinó mediante EDS la composición del recubrimiento de las estructuras metálicas celulares. En la Tabla 7 se muestran los resultados, en donde principalmente se observa el aumento de carbono y oxígeno en mayor medida, lo que confirma la presencia del oligómero de PET depositado sobre la superficie de la misma.

**Tabla 7.** EDS de esferas recubiertas.

Element	Weight%	Atomic%
C	51.56	70.03
O	21.55	21.98
Si	0.41	0.24
Cr	3.79	1.19
Fe	18.11	5.29
Ni	4.58	1.27

### 5.3.6 Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) de las esferas después de contacto con solución de metal

Se determinó la composición por EDS de las esferas recubiertas después de los ensayos de adsorción en el exterior y en el interior, en la Tabla 8(a,b) y 9 (a,b) , se muestran los resultados por EDS del interior de las esferas después del contacto con solución de plomo y de cadmio respectivamente, no se observó la presencia del ion metálico  $Pb^{2+}$  o  $Cd^{2+}$  en diferentes puntos sobre el interior de la esfera. En la Tabla 10(a, b) y 11(a, b) se muestran los resultados del análisis EDS ahora en la superficie de las esferas donde se aprecia la presencia de los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  respectivamente, sobre la superficie de las esferas, mismo que anteriormente no

se aprecia en el análisis al interior de las esferas, lo que indica que los metales se encuentran adsorbidos sobre la superficie de la esfera sin haber penetrado hacia el interior. Los resultados obtenidos sugieren que el plomo y el cadmio es detectado solo en el exterior y no en el interior, lo que nos lleva a pensar que el ion metálico queda adsorbido únicamente sobre la superficie y la esfera en si no está interactuando con el ion metálico.

**Tabla 8a y 8b.** EDS de interior de esferas recubiertas después de contacto con solución de plomo.

Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
C	54.14	71.03	C	63.75	74.22
Si	0.50	0.28	O	26.76	23.39
S	2.27	1.11	Cr	1.65	0.44
Ca	2.83	1.11	Fe	6.08	1.52
Cr	4.47	1.35	Ni	1.77	0.42
Fe	11.73	3.31			
Ni	2.65	0.71			

**Tabla 9a y 9b.** EDS de interior de esferas recubiertas después de contacto con solución de cadmio.

Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
C	55.05	71.52	C	51.01	75.07
O	22.63	22.07	O	11.57	12.79
Si	0.31	0.17	Si	0.50	0.31
Cr	6.60	1.98	Cr	10.50	3.57
Fe	12.03	3.36	Fe	19.98	6.32
Ni	3.38	0.90	Ni	6.44	1.94



**Tabla 10a y 10b.** EDS de exterior de esferas recubiertas después de contacto con solución de plomo.

Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
C	74.30	80.71	C	66.27	77.24
O	23.0	18.77	O	24.34	21.29
Na	0.41	0.23	Na	0.51	0.31
Ca	0.27	0.09	Ca	0.57	0.20
Pb	2.02	0.13	Pb	7.24	0.49

**Tabla 11a y 11b.** EDS de exterior de esferas recubiertas después de contacto con solución de cadmio.

Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
C	63.28	75.66	C	74.1	80.65
O	18.96	16.75	O	23.0	18.73
Na	5.51	3.39	Na	0.41	0.20
Si	0.29	0.15	Si	0.33	0.19
Ca	1.10	0.39	Ca	0.26	0.09
Cd	1.87	0.11	Cd	2.01	0.13
Totals	100.00		Totals	100.00	

Para el caso del análisis por EDS de las esferas después de los ensayos de adsorción con níquel no se pudieron llevar a cabo debido a que la composición de la esfera contiene níquel de manera natural por su proceso de fabricación, por lo que no se tendría un valor real sobre el contenido de níquel debido a que es una técnica puntual.

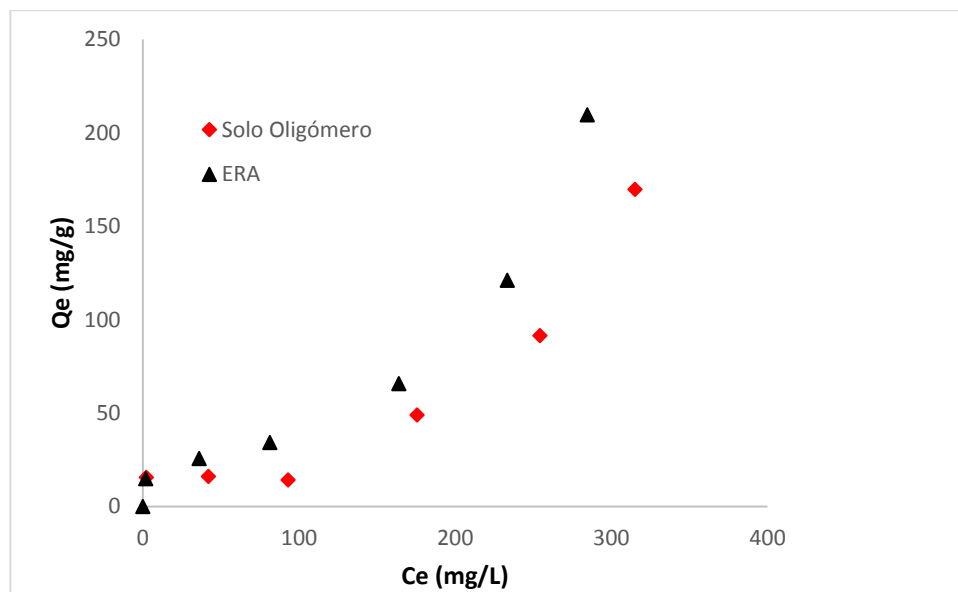
De acuerdo a los resultados obtenidos por SEM y EDS las estructuras metálicas celulares son materiales huecos y porosos lo que favorece la fijación del oligómero sobre la superficie. También se observó que el ion metálico no penetra la esfera y solo interactúa con los grupos hidroxilo del oligómero presente sobre la superficie de la esfera eliminando la posibilidad de atrapamiento y sugiriendo que la remoción de ion metálico es por adsorción.

#### **5.4 Experimentos de adsorción en batch**

Con el objetivo de determinar la capacidad de adsorción de los oligómeros solos y soportados sobre las esferas metálicas, se hicieron pruebas preliminares utilizando el ion plomo para observar las diferencias en el valor de capacidad de adsorción.

Los datos experimentales de adsorción del oligómero solo y el soportado sobre las esferas recubiertas se muestran en la Figura 18. Los resultados demuestran que la capacidad de adsorción hacia el Pb(II) es mayor para las esferas recubiertas a medida que aumenta la concentración del plomo en la solución. Este comportamiento, se atribuye al incremento de los grupos hidroxilo expuestos sobre

la superficie lo que favorece la interacción adsorbente-adsorbato resultando en una mayor capacidad de adsorción.

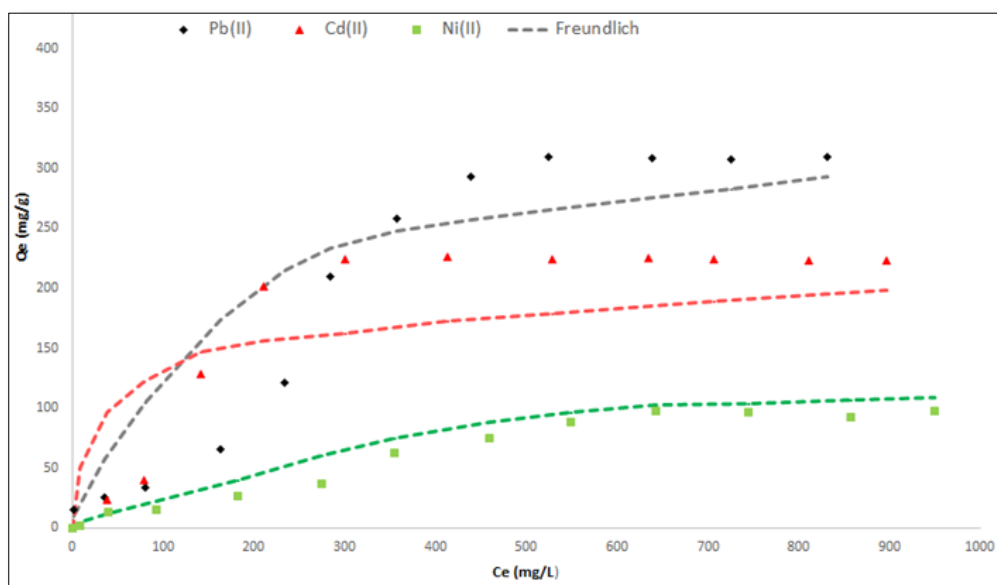


**Figura 18.** Adsorción de  $Pb^{2+}$  en los oligómeros y esferas recubiertas (estructuras metálicas celulares (ERA)), (pH 6, 2 h contacto, 100 mL solución).

## 5.5 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción básicamente describen la capacidad de adsorción como una función de la concentración del adsorbato. La Figura 19 presenta las isotermas de adsorción para  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  en función de la concentración. De acuerdo a la gráfica, se observa que a medida que aumenta la concentración de los iones metálicos, se obtiene mayor capacidad de remoción, La forma de la curva es tipo sigmoideal, característica de un material poroso [42]. La forma de la curva de las isotermas obtenidas corresponden en una primer etapa a la adsorción del ion metálico sobre la capa mono molecular, seguido de una segunda etapa

atribuible a la adsorción en capas adicionales y finalmente una tercer etapa debida a la saturación del adsorbente.



**Figura 19.** Curva de capacidad máxima de adsorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  sobre las esferas recubiertas.

Los datos experimentales resultantes se utilizan para estimar el ajuste de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich que se muestran en la Figura 19. Los parámetros de adsorción son útiles en la predicción de capacidades de adsorción y comparación de diversos adsorbentes, por lo cual son indispensables en el diseño de sistemas de adsorción. La Tabla 12 muestra los parámetros de cada modelo así como el error calculado a partir de su ajuste a los datos experimentales. Las capacidades máximas de adsorción de las esferas recubiertas con oligómero hacia  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  fueron 309, 225 y 97  $mg \cdot g^{-1}$  respectivamente. Estos resultados indican que los múltiples grupos que contienen oxígeno (principalmente grupos hidroxilo) presentes en la superficie del oligómero pueden formar complejos con los iones  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . Los valores de  $K_L$  para la

isoterma de Langmuir se encuentran entre 0 y 5, y la variable de adsorción de Freundlich (n) va de 0.67 a 0.90 como se muestran en la Tabla 13 sugiriendo una fuerte interacción del oligómero hacia el plomo y una menor hacia el níquel. Sin embargo, la diferencia entre los valores de  $q_m$  debe atribuirse a la diferente capacidad de complejación del oxígeno que contienen los grupos OH en la superficie con los iones metálicos. Las isotermas de adsorción fueron descritas mejor por el modelo de Freundlich. Este modelo asume lo siguiente: la adsorción es heterogénea debido a la diversidad de sitios de adsorción, es en multicapa y la energía de enlace es diferente para cada sitio, resultando el orden de adsorción  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$  mismo que ya ha sido reportado por Cuizano *et al* [43] que lo atribuyen a la relación masa/carga del catión, es decir, si existen cationes con igual carga, el ion de mayor masa molecular será mejor y más eficientemente adsorbido por su acidez y la interacción con los pares de electrones libres del adsorbente se verá favorecida.

**Tabla 12.** Parámetros de isotermas de adsorción para Freundlich y Langmuir.

Modelo Isoterma	Parámetros	Metal		
		Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Freundlich	Kf	3.87	1.362	4.11
	n	0.678	0.898	0.907
	R <sup>2</sup>	0.924	0.846	0.944
Langmuir	qm (mg/g)	309	225.4	97.72
	K	0.0152	1.429	5.73
	R <sup>2</sup>	0.852	0.496	0.255

En Tabla 13 se resume de manera comparativa las diferentes capacidades de adsorción para varios adsorbentes hacia los iones metálicos Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>. Aunque los valores de capacidad máxima de los oligómeros en estudio hacia el Pb<sup>2+</sup> se encuentra en algunos casos por encima de lo reportado con otros materiales adsorbentes, para el caso de Cd<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> los valores de adsorción son comparables con la de otros reportados, sin embargo, los costos de los adsorbentes disponibles comercialmente, tales como, carbones activados, nano partículas, etc, es alto en comparación a los oligómeros utilizados en este estudio que están disponibles a un bajo costo, son fáciles de preparar con reactivos químicos relativamente baratos.

**Tabla 13.** Comparación de la capacidad máxima de adsorción de oligómeros de PET con otros adsorbentes reportados en la literatura para Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>.

Adsorbente	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)			Referencia
	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	
Oligómeros	309	225	97	Estudio actual
Nano silica/G. amino	--	49.52	38.98	Najafi <i>et al.</i> 2012 <sup>[43]</sup>
Alga Marina	223	135.2	--	Cuizano <i>et al.</i> 2010 <sup>[47]</sup>
PVA	125	--	65.39	Cheng <i>et al.</i> 2014 <sup>[50]</sup>
Grafeno/nano Fe	450	--	--	Jabben <i>et al.</i> 2013 <sup>[51]</sup>
PS poroso/HOM	395	--	--	Qing Su <i>et al.</i> 2009 <sup>[52]</sup>

## 5.6 Ensayos de adsorción en columna

En la Tabla 14 se presentan los parámetros utilizados para los experimentos de adsorción en columna. Así mismo, en la Figura 20 (a, b y c) se muestran las curvas de ruptura obtenidas a partir de los datos experimentales y en la Tabla 15, se muestran los valores de capacidad máxima de adsorción obtenidas para plomo, cadmio y níquel al tiempo de saturación es decir, el tiempo en el cual la columna se satura. El plomo presentó una capacidad de adsorción de 167.22 mg.g<sup>-1</sup>, cadmio 101.68 mg.g<sup>-1</sup> y níquel 66.04 mg.g<sup>-1</sup>, utilizando una concentración inicial de 300 mg.L<sup>-1</sup>.

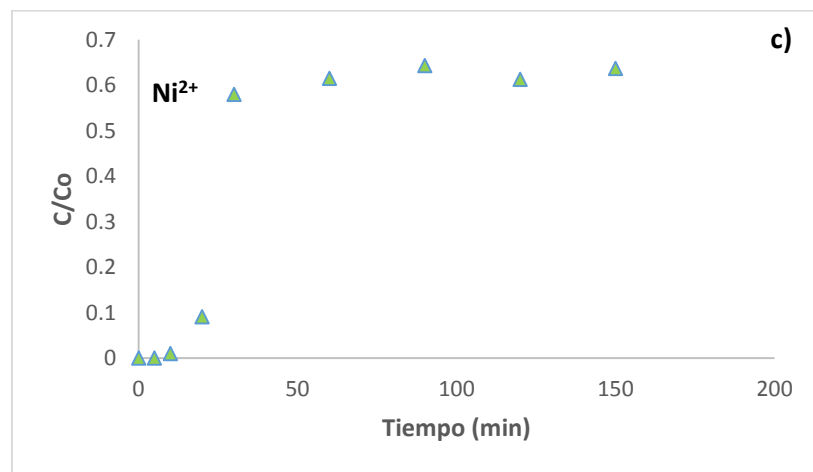
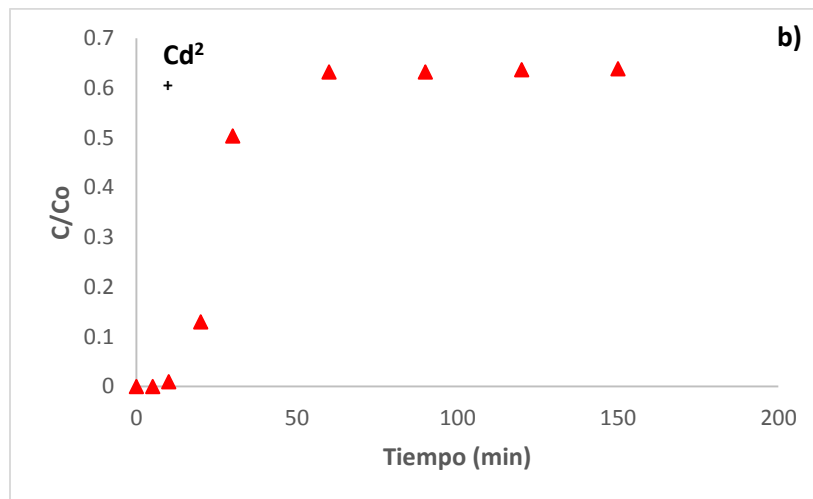
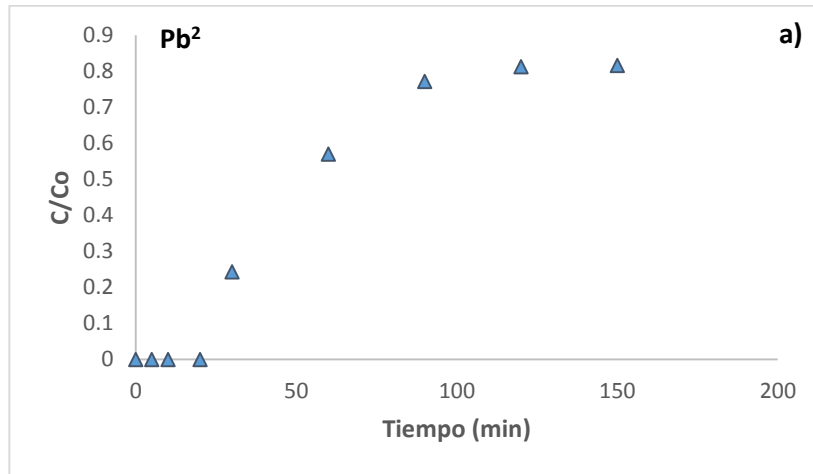
Las curvas a la ruptura obtenidas muestran que la relación C/Co no alcanza un valor igual a la unidad, esta situación puede explicarse con ayuda de los fenómenos de transferencia de masa que se llevan a cabo en estos procesos. <sup>[42]</sup>

Cuando la altura de la columna es baja predomina el fenómeno de dispersión axial en la transferencia de masa, por lo tanto, los iones metálicos no tienen suficiente tiempo para difundirse en toda la masa de adsorbente, ocasionando que no se obtenga una relación  $C/C_0=1$ . Esta situación se debe a una disminución del área superficial del adsorbente, el cual provee menos sitios de unión para la adsorción de la columna. [42]

**Tabla 14.** Especificaciones de columna y parámetros de operación.

Especificaciones	Parámetro
Material	Vidrio
Altura	11 cm
Diámetro	1 cm
Volumen	8.63 cm <sup>3</sup>
Fracción de huecos	0.69
Flujo	1 mL.min <sup>-1</sup>
Cantidad de adsorbente	1.47 g
Tiempo de retención	60 min





**Figura 20.** Curvas de ruptura para la adsorción de a) plomo, b) cadmio y c) níquel.

**Tabla 15.** Adsorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  en columnas de 11 cm, 1 cm de diámetro y  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , concentración inicial  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y cantidad de adsorbente 1.08 g.

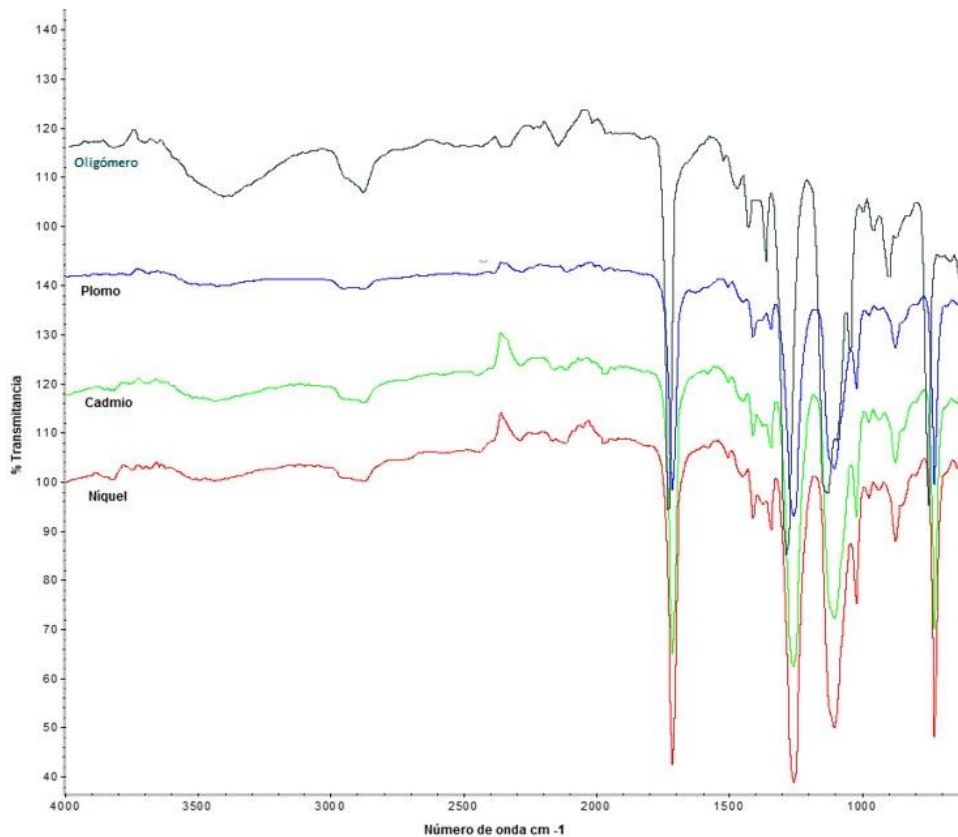
Metal	Tiempo de saturación (min)	Cantidad adsorbida al punto de saturación ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$Pb^{2+}$	89	167.22
$Cd^{2+}$	61	101.68
$Ni^{2+}$	33	66.04

Si bien es cierto que estos valores de capacidad de adsorción concuerdan con la tendencia observada bajo condiciones batch, los valores obtenidos son considerablemente más bajos. Esto se debe principalmente al hecho de que en sistemas con agitación continua las partículas sólidas se mueven rápidamente en la solución, aumentando la concentración del metal en las cercanías de la superficie e incrementando la difusión del soluto desde la capa límite a la superficie del adsorbente <sup>[43]</sup>. Mientras que en sistemas de lecho fijo, como el que se presenta en las columnas, se ve limitado el contacto entre la solución conteniendo el metal y la superficie del adsorbente. <sup>[44]</sup>

Por otro lado, cabe destacar que una vez alcanzado el punto de saturación (punto en el cual la columna se encuentra saturada o agotada), a los 120 minutos en la columna de adsorción para plomo, cadmio y níquel, la concentración de los metales en el efluente de cada columna se incrementó. Este incremento de la concentración del metal se debió a que parte del metal previamente adsorbido es arrastrado por el flujo de la columna resultando en un aumento de concentración.

## 5.7 Mecanismo de adsorción

En la Figura 21, se presenta la caracterización mediante FT-IR del oligómero soportado sobre las estructuras metálicas después de los ensayos de adsorción, se observa que la interacción entre el oligómero y metal provocó modificaciones principalmente en la intensidad de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo alrededor de los  $3400\text{ cm}^{-1}$  así como el desplazamiento de la banda correspondiente al enlace C-O de los alcoholes, lo que sugiere que la interacción es principalmente entre el oxígeno de los hidroxilo presentes en la superficie del oligómero y el ion metálico. Una vez que los metales fueron adsorbidos en la mezcla, la marcada disminución de estas bandas pudo ser observada, presentando estas bandas menor intensidad. Estos resultados son similares a los reportados por Shim <sup>[45]</sup> donde la intensidad de las bandas obtenidas por medio de FT-IR disminuyeron luego de la adsorción de ion metálico. Esto permite suponer como se mencionó anteriormente que el principal mecanismo implicado en la remoción del metal es la interacción entre el grupo hidroxilo presente en la superficie del oligómero y el ion metálico.



**Figura 21.** Espectro FT-IR de oligómero después del contacto con la solución de metal.

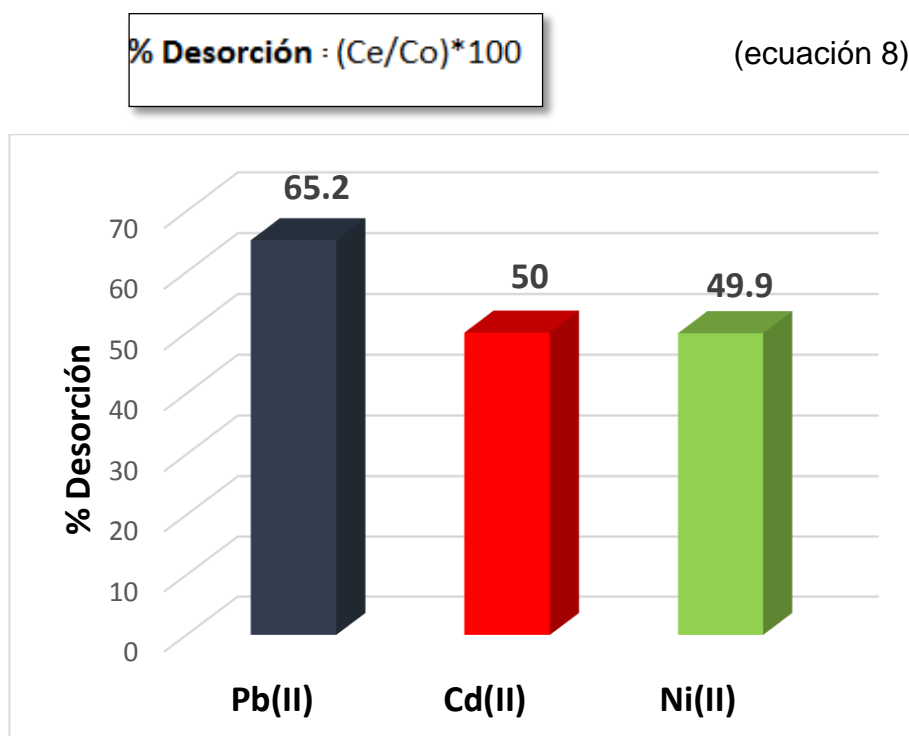
Para nuestro caso, la remoción del metal pesado es atribuida a la interacción del metal pesado con grupos hidroxilo principalmente presentes en la superficie del oligómero, liberando un hidrogeno en la solución.

### **5.8 Reutilización del material adsorbente**

Es importante evaluar la regeneración del adsorbente y la recuperación del metal adsorbido, con el fin de mostrar lo factible del empleo de adsorbentes obtenidos de un material de desecho en el tratamiento de agua contaminada con metales pesados. Por lo cual se hicieron algunas pruebas para evaluar la desorción del

material adsorbente en batch, en la Figura 22, se muestran los porcentajes de desorción para los tres iones metálicos obtenidos con la ecuación 8, utilizando EDTA 0.1 M. 0.05 g de adsorbente y 50 mL de EDTA 0.1 M con cuatro horas de agitación.

De manera general, en los tres casos fue posible la recuperación de ion metálico, obteniéndose recuperaciones dentro del intervalo de 49 – 65 %, esto aunado a que el material adsorbente es obtenido de la glicólisis de PET que es un material utilizado en gran volumen por el ser humano, hace que los oligómeros de PET puedan ser considerados como un adsorbente prometedor en la remoción de metales en agua.



**Figura 22.** Porciento de desorción con 50 mL de EDTA 0.1 M, tiempo de agitación 4 horas.

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

Se obtuvieron oligómeros a partir de PET utilizando como catalizadores la mezcla de estearato de zinc y  $\text{SnCl}_2$ , teniendo un efecto sinérgico el uso de estos sobre la reacción.

Los oligómeros obtenidos presentan de 3 a 4 unidades repetitivas de acuerdo al espectro de FT-IR y GPC.

Se obtuvieron oligómeros de cadenas cortas de acuerdo a los resultados de calorimetría diferencial de barrido al obtener un producto con temperatura de fusión menor a la del PET.

Las micrografías obtenidas por SEM del polímero depositado sobre las esferas mostraron una morfología tipo esponja, lo que favorece la interacción de agua con el adsorbente favoreciendo la interacción oligómero-metal.

Los espectros de FT-IR del oligómero después de la adsorción sugieren una interacción principalmente entre los grupos OH y los iones metálicos  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

La capacidad máxima de adsorción del oligómero se presentó en el orden  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ , lo cual está relacionado con la masa atómica del ion metálico.

Mediante el método batch los oligómeros de PET permiten la adsorción de los iones  $Pb^{2+}$  309 mg/g,  $Cd^{2+}$  225 mg/g y  $Ni^{2+}$  97 mg/g y en columna resultan  $Pb^{2+}$  167 mg/g,  $Cd^{2+}$  101 mg/g y  $Ni^{2+}$  66, por lo que la hipótesis se cumple con la obtención de resultados dentro del rango de los valores reportados en la literatura.

El adsorbente obtenido producto de la glicolisis de PET es de bajo costo y disponible en la región por ser un material de desecho utilizado en gran volumen, por lo que puede ser considerado como adsorbentes prometedores para la remoción de metales pesados en agua debido a que presenta capacidades de adsorción considerables. Además, una vez saturados con el metal pesado, este material adsorbente puede ser regenerado fácil y económicamente.

Se pudo obtener un material a partir de residuos, siendo de bajo costo que se equipara con la capacidad máxima de adsorción contra carbón activado, además es un material sustentable y con capacidad de regenerarse.

## REFERENCIAS

1. Daniel Paszun and Tadeusz Spychaj, "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)" *Ind. Eng. Chem. Reg.* 36, (1997).1373-1383.
2. Ambiente Plástico [http://www.ambienteplastico.com/suscriptores/article\\_698.php](http://www.ambienteplastico.com/suscriptores/article_698.php)(10:20, 06/04/09)
3. Ferro A., Toledo A., Cadalso J.; "El envase de polietilentereftalato: su impacto medioambiental y los métodos para su reciclado" Ciudad de La Habana, ISBN 978-959-16-0955-7,2008.
4. Ema guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en mediciones analíticas 2008 Holguín a. 2004 Chihuahua pasado presente y futuro. 3° edición editorial colegio entidades federativas. Chihuahua México Roberts 1981 2° edición editorial mundi prensa Madrid.
5. Garcia-Fernández, D. Romero, E. Martínez-López, I. Navas, M. Pulido. Environmental lead exposure in the European kestrel (*Falco tinnunculus*) from Southeastern Spain: the influence of leaded gasoline regulations. *Bull Environ Contam Toxicol*, 74 (2005). 314–319.
6. Elder, J.F., and Dresler, P.V. Accumulation and bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in a nearshore estuarine environment near a Pensacola (Florida) creosote contamination site. *Environmental Pollution*, 49:2, (1988). 117-132.



7. *Agencia de protección ambiental de los estados unidos. Disponible en: [www.epa.gov/espanol/saludhispana/plomo-en-el-agua.html](http://www.epa.gov/espanol/saludhispana/plomo-en-el-agua.html) [Consultado 8 de Marzo 2014]*
8. Stephany, G., Quadbeck, P., Andersen, O. New multifunctional lightweight materials based on cellular metals – manufacturing, properties and applications. *Journal of Physics*. (2009). 165, 1-6.
9. Ochsner, A., Augustin, C. *Multifunctional Metallic Hollow Sphere Structures: Manufacturing, Properties and Application*. Alemania: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
10. Ochsner, A., Augustin, C. *Multifunctional metallic hollow sphere structures: Manufacturing, properties and application*. Springer. (2009).
11. Daniel Paszun and Tadeusz Spychaj, “Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate)” *Ind. Eng. Chem.* N 36, (1997). 1373-1383.
12. Ferro A., Toledo A., Cadalso J. *El envase de polietilentereftalato: su impacto medioambiental y los métodos para su reciclado*. Ciudad de La Habana, (2008). 959-978.
13. Serrano C. *Reciclaje de PET Conferencia de Plásticos de las Américas, Centro de Convenciones de Miami Beach, Florida (2001)*. Disponible en: <http://www.plastico.com/tp/formas/10990/PET.pdf> [Consultado 23 Enero 2014]
14. Cabrera Revuelta, G. *Estudio de procesos para la solubilización y precipitación de iones metálicos contaminantes mediante bacterias*

azufreoxidantes y sulfato reductoras. *Universidad de Cádiz*. Facultad de Ciencias. (2005).

15. Ferro A., Toledo A., Cadalso J. El envase de polietilentereftalato: su impacto medioambiental y los métodos para su reciclado. Ciudad de La Habana, (2008). 959-978.

16. Agudelo Valencia, R., Navarrete Rodríguez, L. Evaluación de la remoción de Cr(IV) proveniente de agua residual por el proceso de adsorción a partir del zuro de maíz como material adsorbente. *Universidad de América* (2008).

17. Fernández, Patricia., Torres, Gabriel., Cruz, Javier. Fabricación de metales celulares base aluminio. *Scientia et Technica*. XIII (36), (2007). 677-682.

18. Magdy, Y., Sobahi, T., Mohamed, S. Chemical transformation of PET waste through glycolysis. *Construction and Building Materials*. (2011), 25: 3267-3271.

19. Técnicas de tratamiento comunes. Disponible en: [www.excelwater.com/spa/b2c/techniques.php](http://www.excelwater.com/spa/b2c/techniques.php) [Consultado 3 Febrero 2014].

20. LENNTECH. (25/03/2006). *Plomo: Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medioambiente*. Recuperado (26/09/2013), de (<http://www.lennotech.com/español/tabla-periódica/Pb.htm>).

21. Bulgariu, L., Bulgariu, D., Malutan, T., & Macoveanu, M. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solution onto lignin. *Adsorption Science and Technology*. 27(4), (2009). 436-445.

22. NISHIDE, H, DEGUCHI, J, TSUCHIDA, E. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ions as a template. *Chemistry letters*. Vol. 5, no.2, (1976). 169-174.
23. MARTINS, M, GRASSI, D, FERNÁNDEZ, A, D'ACCORSO, N. Cooper recovery from aqueous solution by a modified industrial polymer. *Environmental chemistry letters*. Vol. 7, no.3, (2009). 271-275.
24. KATIME, ISSA. Hidrogeles en la industria. Congreso de la Escuela Internacional de Polímeros. (2003). Mérida, Venezuela.
25. K.C. Tan, V.J. Kannan, R.B. Handfield. Supply chain management: supplier performance and firm performance. *International Journal of Purchasing and Materials Management*. 34 (3) (1998). 2–9.
26. Giles, C. H., Smith, D. and Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms I. Theoretical: *J. Coll. Interface Sci.* 47, (1974). 755-765.
27. Christoph Hinz, Erratum to: A Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 102 Ž. (2001). 405–406.
28. S.R. Shukla\*, Roshan S. Pai. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. *Separation and Purification Technology*. (2005). 43, 1–8.
29. Metcalf & Eddy. Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento y reutilización. McGraw Hill (1996): México.

30. Gilarranz. Recovery of solvents and by-products from organosolv black liquor. *Separation Science and Technology*. 34(12), (2007). 2431-2445.
31. Treybal, R. Operaciones de transferencia de masa. 2 edición. McGraw-Hill Book Co, México. (1998).
32. Ramazan, C., Soykan, C., Sacak, M. Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly (ethylene terephthalate) – *g* – itaconic acid/acrylamide fiber. *Reactive & Functional Polymers*. 66 (2006). 599-608.
33. Mustafá Yiğitoğlu\*, Metin Arslan. Selective removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions including Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions by 4-vinyl pyridine/2 hydroxyethyl methacrylate monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009). 435–444.
34. Ducoroy, L., Bacquet, M., Martel, B., Morcellet, M. Removal of heavy metals from aqueous media by cation exchange nonwoven PET coated with  $\beta$ -cyclodextrin-polycarboxylic moieties. *Reactive & Functional Polymers*. 68 (2008). 594-600.
35. Jinnan Wang, Li Xu, Cheng Cheng, Ying Meng, Aimin Li. Preparation of new chelating fiber with waste PET as adsorbent for fast removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from water: Kinetic and equilibrium adsorption studies. *Chemical Engineering Journal* 193–194, (2012). 31–38.

36. Abu Zayed M. Badruddoza, Zayed Bin Zakir Shawon, Tay Wei Jin Daniel, Hidajat, Mohammad Shahab Uddin. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate Polymers* 91 (2013). 322– 332.
37. M. Monier, D.A. Abdel-Latif. Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg(II), Cu(II) and Co(II) metal ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 250– 251 (2013). 122– 130.
38. Keun-Han, K., Keller, A., Yang, J.K. Removal of heavy metals from aqueous solution using a novel composite of recycled materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. (2013). 425: 6-14.
39. Denizli, A., Garipeam, B., Karabakan, A., Senöz, H. Synthesis and characterization of poly (hydroxyethyl methacrylate-N-methacryloyl-(L)glutamic acid) copolymer beads for removal of lead ions. *Materials Science and Engineering. C* 25 (2005). 448-454.
40. Radić, N., Grbić, C., Rožić, L., Novaković, T., Petrović, S., Stoychev, D., Stefanov, P. Effects of organic additives on alumina coatings on stainless steel obtained by spray pyrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 357 (2011). 3592– 3597.
41. Jingming Gong a, n, XiaoqingWanga, XiulanShao a, Shuang Yuan. Adsorption of heavy metal ions by hierarchically structured magnetite carbonaceous spheres. *Talanta* 101, (2012). 45–52.

42. Taty, H. Fauduet, C. Porte, Y. Removal of lead (II) ions from synthetic and real ef eluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column..J. Hazard. Mater. B123. 2005. 135-144.
43. Rahele Rostamiana,b, Mojgan Najafic, Amir Abbas Rafati. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis. Chemical Engineering Journal. 171 (2011). 1004–1011.
44. M. Najafi a, Y. Yousefi b, A.A. Rafati. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. Separation and Purification Technology. 85 (2012). 193–205.
45. Babic B.M, Milonjic S.K, Polovina M.J, Kaludierovic B.V. Point of charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon. Carbon 37(2000). 477-481.
46. Herrera R., Estrada A. Depolimerización de botellas de polietilentereftalato PET post consumo mediante glicolisis. Revista iberoamericana de polímeros. 13(3), (2012) 117-129.
47. Cakic S., Ristic I., Cincovic M., Nikolic N., Ilic O., Stojiljkovic and Simendic J.. Glycolyzed products from PET waste and their application in synthesis of polyurethane dispersions. Progress in organic coatings. 74 (2012). 115-124.

48. Cuizano N, Reyes U, Domínguez S., Llanos B., Navarro A. Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. *Rev Ssoc Quím Perú.* (2010). 76 (2).
49. Shim, S., Kimpler, L. A., and Hanson, P. I. Structure/function analysis of four core ESCRT-III proteins reveals common regulatory role for extreme. C-terminal domain. *Traffic* 8 (2007). 1068–1079.
50. Díaz Peña., Roig Muntaner. *Química Física. Tomos I y II.* Edición Alhambra (1972).
51. Cheng C., Wang J., Yang X., Li A., Philippe C. Adsorption of Ni(II) and Cd(II) from water by novel chelating sponge and effect of alkali-earth metal ion on the adsorption. *Journal of Hazardous Material.* 264 (2014). 332-341.
52. Jabeen H., Kemp K., Chandra V. Synthesis of nano zerovalente iron nanoparticles-Graphene composite for the treatment of lead contaminated water. *Journal of Enviromental Management* 130 (2013). 429-435.
53. Qing Su, Pan B., Zhang Q., Zhang W., Lv L., Wang X. Fabrication of polymer-suported nanosized hydrous manganese dioxide (HMO) for enhanced lead removal from waters. *Science of the Total Enviroment* 407 (2009). 5471-5477. Amarasinghe, B.M.W.P.K., and R.A. Williams. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from waste water. *Chem. Eng. J.* 132 (2007). 299–309.

54. Argun, M. E.; Dursun, S.; Ozdemir, C.; Karatas, M., (2007). Heavy metal adsorption by modified Oak Sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, 141 (1) (2007). 77-85.
55. Li, X., & Luo, X. (2012). Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from wastewater onto porous lignin beads. *Advanced Materials Research*, 549, (2012). 423-427.
56. Lei, Y., & Huizhen, Y. Modification of reed alkali lignin to adsorption of heavy metals. *Advanced Materials Research*, 622 (2013). 1646-1650.