



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD SALTILLO**

**Celulosa modificada con 2-metilpiridina quitosano con posible actividad
adsorbente de Cd(II) en solución acuosa**

Tesis que presenta:
Alban Sánchez Sánchez

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

en
Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

Directora de tesis:
Dra. María Esther Sánchez Castro

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por la beca otorgada para poder concluir la Maestría en Ciencias en Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía (SRNyE) en el Cinvestav Unidad Saltillo.

Al Cinvestav por los laboratorios, equipos, instalaciones y personal para la realización de este trabajo de investigación.

Agradezco principalmente a la Dra. María Esther Sánchez Castro por haberme aceptado como su alumno, por su paciencia, su conocimiento, tiempo, dedicación y apoyo para la elaboración de esta tesis. Además, por sus consejos para mi crecimiento personal y por ser una inspiración en el área de la investigación científica.

Al Dr. José Román Torres Lubián del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por los espectros de RMN, al Dr. José Luis Hernández García de Centro del Instituto Tecnológico de Nuevo León por sus comentarios a este trabajo, a los doctores del programa de SNRyE del Cinvestav-Saltillo Prócoro Gamero Melo por su apoyo en la utilización de su laboratorio para culminar la investigación y Fabián Fernández Luqueño por su tiempo y sus comentarios a este trabajo de investigación.

Al Foncyt COECYT-Gobierno del Estado de Coahuila por el financiamiento mediante el Proyecto COAH-2021-C15-C099.

Y por último, pero no menos importante, mi agradecimiento muy especial a mi familia por los ánimos y por creer siempre en mí.

CONTENIDO

RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	3
2.1 Contaminación de agua en México	3
2.2 Contaminación del agua por metales pesados	5
2.3. Toxicidad y límites máximos permisibles de cadmio	6
2.4 Método de adsorción para metales pesados en agua	8
2.5 Adsorbentes a base de celulosa y quitosano	9
2.6 Modificación de celulosa con anhídrido succínico y quitosano.	13
2.7 Fenómeno de adsorción	15
2.7.1 <i>Cinética de adsorción</i>	17
2.7.2 <i>Isotermas de adsorción</i>	17
3 JUSTIFICACIÓN	20
4 OBJETIVOS	21
4.1 Objetivo general	21
4.2 Objetivos particulares	21
5 METODOLOGÍA	22
5.1 Reactivos químicos y equipos	22
5.2 Lavado de tela de manta (Cell)	22
5.3 Obtención de celulosa modificada con anhídrido succínico (Cell-Succ)	22
5.4 Modificación de Cell-succ con 1,1'-carbonildiimidazol (Cell-Succ-CDI)	22
5.5 Preparación de 2-metilpiridina quitosano (Cs-Py)	23
5.6 Obtención del compuesto Cell/Cs-Py	23
5.7 Experimentos de adsorción de Cd(II) en solución acuosa	23
5.7.1 <i>Efecto de diferentes materiales</i>	23
5.7.2 <i>Cinéticas de adsorción</i>	23
5.7.3 <i>Isotermas de adsorción</i>	24
5.7.4 <i>Ciclos de desorción y adsorción</i>	24
5.8 Caracterización fisicoquímica	24

5.8.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	24
5.8.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	25
5.8.3 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión Termoiónica (SEM) y análisis de Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	25
5.8.4 Espectrometría de Absorción Atómica (AA)	25
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
6.1 Obtención del compósito (Cell/Cs-Py)	26
6.2 Caracterización fisicoquímica del compósito	28
6.2.1 FTIR.....	28
6.2.2 RMN.....	32
6.2.3 SEM y EDS	33
6.3 Estudio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa	35
6.3.1 Efecto del tipo de material.....	35
6.3.2 Cinéticas de adsorción	36
6.3.3 Isotermas de adsorción.....	41
6.3.4 Ciclos de adsorción y desorción.....	45
7 CONCLUSIONES	46
REFERENCIAS	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes de contaminantes del agua por metales pesados [23].	5
Figura 2. Estructura de la celulosa.	10
Figura 3. Estructura del quitosano.	12
Figura 4. Síntesis de derivados de N-alquilquitosano por reacción de desplazamiento de halógeno [78].	13
Figura 5. Reacciones de la preparación de materiales a base de celulosa de Gurgel et al [52].	14
Figura 6. Descripción del proceso de adsorción y absorción [87].	15
Figura 7. Proceso de adsorción por lotes discontinuos.	16
Figura 8. Reacción de celulosa con anhídrido succínico.	26
Figura 9. Reacción entre Cell-Succ y 1,1'-carbonildiimidazol (CDI).	26
Figura 10. Modificación de quitosano con el grupo 2-metilpiridina en medio básico.	27
Figura 11. Reacción de entrecruzamiento de celulosa modificada con quitosano modificado.	27
Figura 12. Apariencia física de los materiales Cell y el compuesto Cell/Cs-Py.	28
Figura 13. Espectro de FTIR de a) Cell, b) Cell-Succ y c) Cell-Succ-CDI.	29
Figura 14. Espectro de FTIR de a) quitosano y b) 2-metilpiridinil quitosano (Cs-Py).	31
Figura 15. Espectro de FTIR del compuesto Cell/Cs-Py.	32
Figura 16. Espectros de RMN- ¹ H (D ₂ O, 400 MHz) de a) quitosano y b) Cs-Py.	33
Figura 17. Micrografías a)50 x, b) 200 x y c)100x correspondientes a la Cell y d) 50x, e) 200x y f) 200x de Cell/Cs-Py.	34
Figura 18. Efecto de diferentes materiales en la capacidad de adsorción de Cd(II).	35
Figura 19. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cd(II) con 0.25 y 0.5 g de los adsorbentes Cell y Cell/Cs-Py	36
Figura 20. Efecto del tiempo de contacto sobre la eficiencia de remoción RE (%) de Cd(II) de los materiales Cell y Cell/Cs-Py a 0.25 y 0.5 g.	38
Figura 21. Efecto de diferentes masas en la capacidad de adsorción y la eficiencia de remoción de Cd(II).	Error! Bookmark not defined.
Figura 22. Cinética de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO) para 0.25 g de material de a) Cell y b) Cell/Cs-Py	40

Figura 23. Efecto de la concentración inicial de Cd(II) en la capacidad de adsorción y eficiencia de remoción de los materiales Cell y Cell/Cs-Py. Condiciones: $t= 24$ h; $m_a = 0.25$ g, $[Cd(II)] = 5-100$ mg/L, $pH= 6$ y $T = 25$ °C.	42
Figura 24. Isotermas de adsorción de Cd(II) de Cell y Cell/Cs-Py.	43
Figura 25. Ajuste de los datos experimentales a los modelos a) Langmuir y b) Freundlich de los materiales Cell y Cell/Cs-Py.	44
Figura 26. Ciclos de adsorción y desorción de Cd(II) por el compuesto Cell/Cs-Py.	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fuentes de contaminación de cadmio [27].	6
Tabla 2. Valores de límites máximo permitido de cadmio.	7
Tabla 3. Ventajas y desventajas de la técnica de adsorción [48-49].	8
Tabla 4. Materiales utilizados como adsorbentes para el tratamiento y purificación de agua [51].	9
Tabla 5. Capacidades de adsorción de adsorbentes a bases de celulosa obtenidos de varias fuentes [57].	10
Tabla 6. Contenido en porcentaje de celulosa de varias fuentes naturales.	11
Tabla 7. Composición química de Cell y Cell/Cs-Py.	34
Tabla 8. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cd(II) de los materiales Cell y Cell/Cs-Py.	41
Tabla 9. Constante de los modelos de isoterma para la adsorción de Cd(II) en Cell.	43

LISTA DE ABREVIATURAS

Cell	Tela de manta
Succ	Anhidrido succínico
CDI	1,1'-Carbonildiimidazol
Cell-Succ	Celulosa modificada con anhidrido succínico
Cell-Succ-CDI	Celulosa modificada con anhidrido succínico y 1,1'-Carbonildiimidazol
Cs-Py	2-metilpiridina quitosano
Cell/Cs-Py	Compósito de celulosa modificado con 2-metilpiridina quitosano
PPO	Modelo cinético de Pseudo Primer Orden
PSO	Modelo cinético de Pseudo Segundo Orden
q_t	Capacidad de adsorción del adsorbente en el tiempo
q_e	Capacidad de adsorción del adsorbente en el equilibrio
$q_e(\text{exp})$	Capacidad de adsorción del adsorbente en el equilibrio experimental
C_0	Concentración inicial de adsorbato
m_a	Masa de adsorbente

RESUMEN

La contaminación del agua por metales pesados se debe principalmente por la generación de desechos de diferentes actividades antropogénicas. Algunos de los metales que presentan toxicidad a bajas concentraciones y que no tienen actividad biológica esencial para el ser humano son el mercurio, plomo, arsénico y cadmio. La adsorción es el método más común que se utiliza para la remoción de estos metales y ha sido empleada por su fácil implementación y bajo costo. La celulosa y el quitosano son polímeros naturales con propiedades adsorbentes debido a su capacidad como ligantes y para formar complejos con iones metálicos. En este trabajo, se describe el estudio del compuesto celulosa/2-metilpiridina quitosano (Cell/Cs-Py) que fue obtenido con celulosa y quitosano modificados, así como su evaluación en la adsorción de Cd(II) en solución acuosa.

La celulosa (Cell) fue obtenida de una tela de manta, mientras el quitosano (Cs) fue adquirido comercialmente. La Cell se modificó químicamente con anhídrido succínico y 1,1'-carbonildimidazol, con el fin de incorporar el grupo carboxilo en su estructura, obteniendo el material Cell-Succ-CDI. Por otro lado, el Cs se modificó con bromhidrato de 2-(bromometil) piridina formando Cs-Py. Por medio de una reacción de entrecruzamiento entre Cell-Succ-CDI y Cs-Py se obtuvo el compuesto Cell/Cs-Py, que fue caracterizado por FTIR, SEM y EDS. Los experimentos de adsorción con Cell y Cell/Cs-Py se llevaron a cabo en sistemas por lotes para evaluar los efectos: del tipo de material, del tiempo, de la cantidad del adsorbente y de la concentración inicial de los iones de Cd(II) en solución acuosa. Se obtuvieron valores máximos de adsorción de Cd(II) de 29.01 y 23.33 mg/g para Cell y Cell/Cs-Py, respectivamente, a pH = 6, en una rango de concentraciones de 5-100 mg/g y con 0.25 g de adsorbente. El proceso de adsorción ajusta con el modelo de pseudo segundo orden, además las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich ajustaron también para Cell y Cell/Cs-Py, respectivamente. Los materiales Cell y Cell/Cs-Py a base de tela de manta y quitosano modificados resultaron ser buenos adsorbentes para remover iones de Cd(II) en solución acuosa.

ABSTRACT

Water contamination by heavy metals is mainly due to the generation of waste from different anthropogenic activities. Some of the metals that are toxic at low concentrations and have no essential biological activity for humans are mercury, lead, arsenic, and cadmium. Adsorption is the most common method used to remove these metals and has been employed due to its ease of implementation and low cost. Cellulose and chitosan, which are natural polymers, exhibit adsorbent properties due to their ability to bind and form complexes with metal ions. In this work, we describe the study of the cellulose/2-methylpyridine-chitosan (Cell/Cs-Py) composite obtained with modified cellulose and chitosan, as well as its evaluation in the adsorption of Cd(II) in aqueous solution.

Cellulose (Cell) was obtained from a blanket cloth, while chitosan (Cs) was purchased commercially. The cell was chemically modified with succinic anhydride and 1,1'-carbonyldimidazol, to incorporate the carboxyl group in its structure, obtaining the Cell-Succ-CDI material. On the other hand, Cs was modified with 2-(bromomethyl)pyridine hydrochloride forming Cs-Py. The Cell/Cs-Py composite was obtained and characterized by FTIR, SEM and EDS through a crosslinking reaction between Cell-Succ-CDI and Cs-Py. Adsorption experiments with Cell and Cell/Cs-Py were carried out in batch systems to evaluate the effects of the type of material, time, amount of adsorbent and initial concentration of Cd(II) ions in aqueous solution. Maximum Cd(II) adsorption values of 29.01 and 23.33 mg/g were reached for Cell and Cell/Cs-Py, respectively, at pH = 6, in a concentration range of 5-100 mg/g and with 0.25 g of adsorbent. The adsorption process fits with the pseudo second order model, in addition, the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms also fit for Cell and Cell/Cs-Py, respectively. The Cell and Cell/Cs-Py materials based on blanket cloth and modified chitosan are good adsorbents to remove Cd(II) ions in an aqueous solution.

1 INTRODUCCIÓN

La contaminación del recurso hídrico por metales pesados presenta riesgos para la salud humana. Los metales pesados no se pueden biodegradar, son bioacumulables y tóxicos incluso a bajas concentraciones [1]. Por ejemplo, el cadmio es considerado altamente tóxico por ser un metal no esencial y está clasificado como carcinógeno para los humanos por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) [2]. Por esta razón, la eliminación de cadmio en el agua es importante para mejorar la calidad de este recurso y así evitar riesgos en la salud humana.

Existen varios métodos disponibles para eliminar metales pesados del agua como la coagulación, el intercambio iónico, osmosis inversa, precipitación química, entre otros [3]. Sin embargo, estos métodos presentan algunas limitaciones como costos y requerimientos de energía altos, además de la baja eficiencia de remoción a bajas concentraciones de metal [4]. La adsorción presenta ventajas como el bajo consumo energético, fácil implementación, alta eficiencia, el uso de fuentes naturales y de desechos agrícolas e industriales para obtener adsorbentes [5].

Entre las diversas fuentes naturales de biopolímeros que existen, la celulosa y el quitosano han mostrado que tienen la capacidad de ser buenos ligantes para formar complejos con iones metálicos como el cadmio debido sus grupos funcionales hidroxilo (-OH) y amino (-NH₂) presentes en su estructura [6]. La presencia de estos grupos funcionales permite llevar a cabo modificaciones químicas para potencializar la capacidad de adsorción de estos materiales [7]. Un adsorbente elaborado con biopolímeros como la celulosa y el quitosano, y además modificados químicamente, será activo para adsorber metales pesados como el Cd(II) en solución acuosa. El aumento de sitios activos con grupos que contienen elementos con un par libre de electrones que pueden compartir es importante para cumplir la función de quelantes de iones metálicos.

En este trabajo de investigación se obtuvo un compuesto a base de celulosa modificada con 2-metilpiridil quitosano que fue aplicado en el proceso de adsorción de iones de Cd(II) contenidos en una solución acuosa de pH = 6. Este valor de pH fue establecido con el fin de

evitar la formación de hidróxidos metálicos insolubles que se forman a mayor pH y por otro lado, para evitar la competencia con los iones H^+ a un pH menor [8]. En las pruebas de adsorción se evaluó el efecto del tiempo de contacto, de la concentración inicial y de las cantidades del adsorbente utilizado. Además, los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Langmuir y Freundlich se ajustaron a los datos experimentales para determinar la velocidad y la interacción de los iones con la superficie los materiales evaluados. De esta manera, se estableció un método para la obtención de un material adsorbente a base de celulosa/quitosano modificados y se determinó su capacidad para adsorber cadmio en solución acuosa.

2 ANTECEDENTES

2.1 Contaminación de agua en México

La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) estima que del agua disponible del mundo solo el 3 % corresponde al agua dulce. Sin embargo, de ese porcentaje, el 21 % está almacenada en el subsuelo, el 75 % en casquetes polares, nieve y glaciares y el 4 % es agua superficial [9]. En México, el total de agua dulce que se encuentra disponible es de aproximadamente el 0.1 % del agua dulce aprovechable a nivel mundial, esto indica que un porcentaje considerable del territorio nacional se catalogue como zona semidesértica. [10].

El agua subterránea abastece el 37 % del agua total del país y se emplea en la agricultura, en viviendas y en la industria [11]. La parte norte del país es de especial interés debido al uso de pozos de agua más profundos [12]. En esta zona, el agua subterránea constituye el 99 % del suministro total de agua, pero dependiendo de la zona y de las condiciones geológicas podría llegar a ser del 70 y 50 % para zonas templadas y cálidas respectivamente. En las regiones áridas y semiáridas el agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento para las diferentes actividades agrícolas, industriales y uso doméstico [13].

El estado de Coahuila se encuentra en una región árida del norte del país, cuenta con dos regiones hidrológicas y tiene cinco presas, pero no tiene suficiente agua superficial, por esta razón, el agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento [14]. La creciente demanda del recurso ha provocado la sobreexplotación de acuíferos y el uso de aguas subterráneas más profundas [15]. Un problema que se ha detectado en el consumo de agua subterránea es la contaminación de esta con metales pesados, lo que está causando efectos nocivos para la salud de la población. Un estudio realizado en 1990 estimó que en la región de la Laguna, aproximadamente 400 mil personas estuvieron expuestas a concentraciones de arsénico mayores a 0.05 mg/L a través del agua potable [16]. Datos más recientes han reportado que aproximadamente 8.81 millones de personas en el país consumen agua con arsénico con concentraciones superiores a 0.01 mg/L, en los estados de Durango, Coahuila, Chihuahua, entre otros [17].

Otros elementos que se encuentran en el agua son el cadmio, plomo, cobre, flúor, boro, entre otros, que son un problema ambiental. Esto se debe principalmente a que en los últimos años se usa agua extraída de pozos con una profundidad hasta de hasta 500 m de profundidad [17], lo que origina que el agua sea de baja calidad y representar un riesgo para el ser humano. En el 2014 Saldarriaga-Noreña *et al.* analizaron la calidad de 16 pozos ubicados en la región suroeste del estado. Entre sus hallazgos encontraron que tres pozos contenían concentraciones de cadmio por encima del límite permitido [14], esto debido a las actividades antropogénicas. Por ejemplo, en Torreón, Coahuila opera la empresa metalúrgica MetMex, Peñoles S.A de C.V., la cual se dedicó a la producción de arsénico hasta 1976 y en los últimos años ha desarrollado una capacidad industrial creciente en la producción de cadmio, plata, zinc, bismuto, entre otros metales [18].

Dentro de los metales pesados, el cadmio afecta también las fuentes de agua de otras partes del país como el Rio Tigre-Laguna de San Andrés, Tamaulipas en el Golfo de México. En este río se llevó a cabo un análisis de agua en 16 puntos, siendo en la zona de la desembocadura donde encontraron dos partes con altos niveles de cadmio (0.41 y 0.45 mg/L). Se asumió que probablemente la contaminación provenía de las aguas residuales domésticas del municipio pesquero de El Morón [19].

Otro estudio de contaminación por cadmio es el caso de la laguna “La Zacatecana”, en el municipio de Guadalupe, Zacatecas, debido que desde la época virreinal hasta principios del siglo XX los desechos de amalgamación de plata (entre 10-20 millones de toneladas) fueron vertidos en los ríos que desembocan a la laguna. En la zona se encontró la presencia de cadmio en sangre y arsénico en orina de niños [20-21]. Por otro lado, Wyatt *et al.* realizaron un estudio de la contaminación por metales pesados en los suministros de agua en Sonora, analizaron muestras de agua tomadas de pozos o tanques de almacenamiento que son fuentes directas de agua doméstica. Encontraron la presencia de metales como plomo, cadmio, arsénico y mercurio de diferentes zonas del estado, lo cual es un grave problema que merece atención [22].

2.2 Contaminación del agua por metales pesados

Las principales fuentes de contaminación del recurso hídrico por metales pesados son de origen antropogénico como las aguas residuales municipales, las industrias, la agricultura, lixiviados de los vertederos y de origen natural como las erupciones volcánicas, como se ilustra en la **Figura 1** [23]. Ali y colaboradores definen a los metales pesados como aquellos metales naturales que tienen un número atómico superior a 20 y una densidad elemental superior a 5 g/cm^3 [24].

A nivel mundial se ha documentado la contaminación del agua por estos elementos. Algunos países en Asia como China, Bangladesh, Vietnam, Taiwán, Tailandia, Nepal e India presentan grandes cantidades de metales en el agua potable. En América, países como Canadá, Estados Unidos y México presentan problemas similares [25]. Entre los metales pesados más relevantes para el medio ambiente se incluyen el cromo, cobre, níquel, zinc, plomo, mercurio, cadmio y arsénico [26].

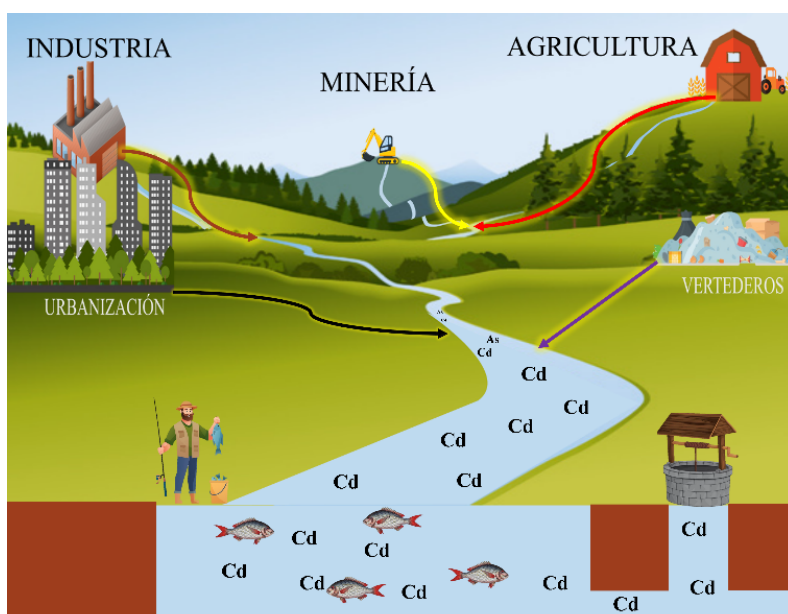


Figura 1. Fuentes de contaminantes del agua por metales pesados [23].

El cadmio en los ecosistemas acuáticos es de origen natural y antropogénico (**Tabla 1**). Este metal se encuentra en el agua como Cd(II) , como ya se mencionó es un metal altamente

tóxico, no esencial y sin funciones biológicas [27]. Es soluble en agua, lo que promueve su alta biodisponibilidad y bioacumulación [27].

La producción de cadmio empezó a finales del siglo XIX en Alemania que fue el primer productor importante de cadmio metálico y sulfuro de cadmio. En los Estados Unidos, la producción comenzó en 1907 y en la actualidad la mayor parte se produce en China, Corea, Japón y México. La producción mundial en el período 2000-2009 se estimó entre 17,000-21,000 toneladas por año. En el caso de México, se produjeron entre 1399-1627 toneladas por año en el periodo 2005-2006 [28].

Tabla 1. Fuentes de contaminación de cadmio [27].

	Fuentes antropogénicas	Fuentes naturales
Cadmio	Fundición y refinería de cobre y níquel	Incendios forestales
	Minería de metales no ferrosos (Pb-Zn)	Erupciones volcánicas
	Uso de fertilizantes de fosfatos	Meteorización geológica de las rocas minerales
	Uso de baterías Ni-Cd	
	Estabilizadores en productos de PVC	

Este metal tiene varias aplicaciones, se usa en revestimiento para evitar la corrosión sobre aleaciones no ferrosas, como materiales de electrodos negativos en baterías níquel-cadmio (Ni-Cd) [29-30] y en pigmentos rojos, naranjas y amarillos a base de sulfuros de cadmio (CdS). Los residuos de la fabricación y disposición de estos productos son las fuentes importantes de la exposición de cadmio en el agua [31]. El cadmio se encuentra en las rocas de fosfatos utilizadas para fabricar los fertilizantes fosfatados. Puede estar en rangos de 0-150 mg de Cd /kg de fertilizante. Estos fertilizantes se utilizan desde 1950 y cada año más de 30 millones de toneladas métricas son consumidos en todo el mundo [32]. En el agua subterránea, países como Alemania, Pakistán y Estados Unidos presentan contaminación en el rango de 0.003 – 6 mg/L [33]. Por lo anterior expuesto, el cadmio es el tercer metal pesado más frecuentemente reportado en el agua potable [1].

2.3. Toxicidad y límites máximos permisibles de cadmio

El grave problema de la contaminación del agua por cadmio es que afecta la salud de los seres vivos debido a su alta toxicidad. Por esta razón las agencias como la Organización

Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) han propuesto un límite máximo permitido (**Tabla 2**) para minimizar y regular este problema [34]. De acuerdo con la lista de clasificación de toxicidad de la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR), en orden de prioridad el cadmio se encuentra en la posición 7 de una lista de 275 sustancias [35].

Tabla 2. Valores de límites máximo permitido de cadmio.

Metal pesado	Nivel máximo permitido (mg/L)		
	US EPA [36]	OMS [37-38]	NOM-127-SAA1-2017
Cd	0.005	0.003	0.005

El cadmio está clasificado como elemento carcinógeno para los humanos por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) [39]; se relaciona con varios tipos de cáncer como pulmonar, de vejiga, mama, próstata, páncreas, riñones e hígado [40]. Este metal ingresa al cuerpo por el tracto gastrointestinal y las vías respiratorias, después es transportado por eritrocitos y se acumula en los riñones, hígado y el intestino. Los problemas de salud tardan en manifestarse y son muy peligrosos. Algunos de ellos son disfunción renal y hepática, edema pulmonar, daño testicular, osteomalacia, osteoporosis, enfermedades neurodegenerativas y daño a las glándulas suprarrenales y al sistema hematopoyético [41]. La eliminación del cadmio en el cuerpo es lenta (con una vida media de alrededor de 25 a 30 años) y ocurre a través de los riñones, la orina, la saliva y la leche durante la lactancia [42]. La alta toxicidad del cadmio se debe a los siguientes motivos, [43]:

- a) Los iones Cd(II) tienen una alta afinidad con las estructuras biológicas que contienen grupos -SH, amino, carboxilo y disulfuro, causando alteraciones en la función de estas.
- b) Interfiere con bioelementos esenciales como el zinc, magnesio, selenio, calcio y hierro, modificando su homeostasis y perturbando sus funciones biológicas.
- c) Induce especies reactivas de oxígeno y radicales libres indirectamente.
- d) El estrés oxidativo inducido por este metal daña moléculas como las proteínas, ADN y lípidos, entre otras.

Un caso de envenenamiento masivo por cadmio es lo ocurrido en Toyoma, Japón, en el 2012; los pobladores consumieron arroz que fue cultivado con aguas de la cuenca del Rio Jinzu, dichas aguas estaban contaminadas con el metal debido a la cercanía con una mina de zinc. Los efectos en la salud de la población fueron anemia, daños a los riñones y a los huesos [41]. El arroz contaminado por cadmio es una de las principales vías de exposición a nivel mundial [44].

2.4 Método de adsorción para metales pesados en agua

Existen varios métodos para la eliminación de metales pesados en el agua como el intercambio iónico, precipitación química, coagulación/floculación, osmosis inversa y adsorción [45]. De estos, el proceso de adsorción es el que ha mostrado ser uno de los métodos más eficientes para la eliminación de metales pesados [46]. Además, este método reduce los costos ya que el precio de los otros tratamientos oscila entre 10 y 2000 dólares por millón de litros de agua tratada, mientras que el correspondiente a la adsorción entre 50 y 150 dólares por millón de litros de agua tratada [47]. La adsorción presenta ventajas y desventajas las que se resumen en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de la técnica de adsorción [48-49].

Ventajas	Desventajas
Fácil operación	Alto costo, como en el caso del carbón activado
Requisitos de bajo consumo de energía.	Regeneración del carbón activado
Alta eficiencia	
Opera en rangos 1-100 mg/L de metales pesados	

Este método es de uso común para el tratamiento de aguas residuales y de purificación del agua potable utilizando diferentes materiales como adsorbentes y para diferentes contaminantes (**Tabla 4**).

Un adsorbente comercialmente disponible para la remoción de metales pesados es el carbón activado, pero para su preparación se requieren altas temperaturas, por lo que su costo de preparación es alto [45]. Por esta razón, las investigaciones van enfocadas a la obtención de

adsorbentes de fuentes naturales y renovables como la celulosa, el quitosano y los minerales [7, 50].

Dentro de los adsorbentes naturales destacan los minerales (arcillas, óxidos de hierro y zeolitas), suelo y rocas, microalgas y biomasa de hongos, residuos materiales (cenizas, barro rojo, residuos de la agricultura y biocarbón) y biopolímeros (celulosa, quitosano/quitina y alginato) [50].

Tabla 4. Materiales utilizados como adsorbentes para el tratamiento y purificación de agua [51].

Adsorbente	Tipo de contaminante
Alúmina	Metales pesados, halógenos, tintes, productos farmacéuticos, toxinas.
Carbón activado	Metales pesados, halógenos, tintes, productos farmacéuticos, toxinas, radioisótopos, contaminantes orgánicos.
Materiales biológicos	Metales pesados, halógenos, tintes, contaminantes orgánicos.
Arcilla	Metales pesados, halógenos, tintes, productos farmacéuticos, toxinas, contaminantes orgánicos.
Compósitos, Adsorbentes a base de grafeno, Adsorbentes de bajo costo* y Materiales poliméricos	Metales pesados, halógenos, tintes, productos farmacéuticos, toxinas, radioisótopos, contaminantes orgánicos.
Nano adsorbentes	Metales pesados, halógenos, tintes, productos farmacéuticos, radioisótopos, contaminantes orgánicos.

*biomasa, desechos y subproductos agrícolas e industriales.

2.5 Adsorbentes a base de celulosa y quitosano

Los adsorbentes a base de celulosa son usados para la adsorción de metales pesados como el Hg [52], Pb, Cd, Cu, Zn [53-54], Cr [55] y As [56]. Estos materiales se pueden obtener de varias fuentes de biomasa (**Tabla 5**).

Tabla 5. Capacidades de adsorción de adsorbentes a bases de celulosa obtenido de varias fuentes [57].

Fuente	Contaminante	Capacidad de adsorción (mg/g)
Cáscara de arroz	Cr(III)	22.5
	Cu(II)	30.0
Tallo de girasol	Cd(II)	69.80
Bagazo de caña de azúcar	Cu(II)	43.6
Cáscara de granada	Cu(II)	30.12
Cáscara de pepino	Pb(II)	133.60
Huesos de aceituna	Cd(II)	49.3

La celulosa es el polímero más abundante en la biosfera, es renovable, biodegradable, no es tóxico y es un material que ha sido objeto de numerosas aplicaciones en diferentes campos, como en la biomedicina, electrónica, remediación ambiental, en la industria alimentaria, entre otros [58]. La estructura de la celulosa (**Figura 2**) consta de unidades de anillo de D-glucopiranososa en la configuración de silla que están unida por enlaces β -1,4 glicosídico y la celobiosa que es considerada la unidad de repetición de la celulosa [59].

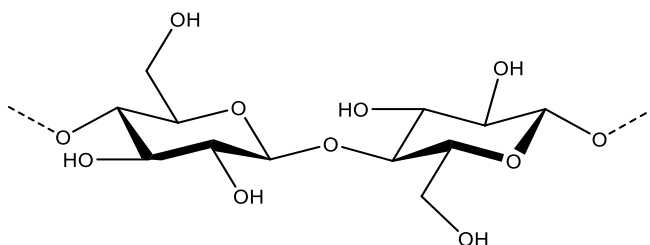


Figura 2. Estructura de la celulosa.

Este polímero tiene una alta densidad de grupos hidroxilos (-OH) en su estructura, que pueden ser modificados con grupos funcionales específicos como los carboxilos, amino, derivados de azufre y ciclodextrina, con el objetivo de remover metales pesados específicos. De diferentes estudios se sabe que el adsorbente modificado con estos grupos exhibe mejor capacidad de adsorción y eficiencia que la celulosa sin modificar [54]. La principal fuente de obtención de celulosa y de los adsorbentes a base de ella, son los materiales celulósicos de residuos agrícolas (30-50 % de celulosa) [60]. Otra fuente de celulosa menos estudiada son los productos de la industria textil. A la par del incremento de la población, la industria textil aumenta en todo el mundo y la mayoría de los desechos sólidos (telas, hilos) se generan constantemente los cuales pueden convertirse en una fuente de adsorbentes de celulosa [61].

La tela de manta, muy utilizada en México, está elaborada de una fibra textil vegetal que es el algodón [62]. La fibra de algodón crece alrededor de la semilla de la flor, la composición de celulosa en el algodón está en el rango de 88-96 %, que representa un contenido alto de celulosa comparado con otras fuentes, **Tabla 6** [63].

Algunos estudios describen la obtención de adsorbentes para metales pesados a partir de la tela de manta, como el realizado por Lozano-Montante *et al.* que obtuvieron un compuesto a partir de este material como fuente de celulosa para la adsorción de Pb(II) cuyas capacidades de adsorción fueron de 80.26 mg/g [64]. Por otro lado, Alonso-Segura *et al.* prepararon un adsorbente modificando la superficie de la tela con ácido cítrico y ácido butanotetracarboxílico, para después ser entrecruzado con quitosano para su evaluación en la adsorción de Pb(II) [65]. Otro estudio llevado a cabo fue la preparación de un hidrogel a base de desechos de tela y poliacrilamida. El hidrogel presentó capacidad de adsorción de 198.48, 138.90 y 382.80 mg/g para Cd(II), Cu(II) y Pb(II) respectivamente [66].

Tabla 6. Contenido en porcentaje de celulosa de varias fuentes naturales.

Fuente	% celulosa en peso
Madera, paja	40-50
Bagazo	35-45
Bambú	40-55
Cáñamo, lino	75-80
Lino	70-80
Algodón	90

Los adsorbentes a base de celulosa pueden mejorar su capacidad de adsorción con modificaciones químicas, en la literatura se encuentran descritos otros estudios, como el reportado por Hajeeth *et al.* que obtuvieron un compuesto de fibra de sisal modificado con ácido acrílico que fue probado para la remoción de cobre y níquel. El estudio comparativo con la fibra de sisal sin modificar y modificada arrojó que hubo una menor capacidad de adsorción de la primera (Cu(II): 286 y Ni(II): 269 mg/g) con respecto a la segunda (Cu(II): 328 y Ni(II): 299 mg/g) [67]. Las modificaciones químicas se llevaron a cabo por injertos

de monómeros o modificaciones directas aprovechando la abundancia de grupos hidroxilos en el material [68].

Un ejemplo de investigación de injerto de monómeros es el realizado por Barsbay *et al.* quienes prepararon un adsorbente a base de celulosa con injertos de metacrilato de glicidilo y ácido iminodiacético. Las capacidades de adsorción que presentó fueron de 53.4, 52 y 69.6 mg/g para Cd(II), Pb(II) y Cu(II) respectivamente [69]. Un ejemplo de modificación directa fue el realizado con anhídrido succínico y bicarbonato de sodio para modificar celulosa y posteriormente probado como adsorbente en Cu(II), Cd(II) y Pb(II). Las capacidades de adsorción fueron de 153, 250 y 500 mg/g respectivamente [70].

El quitosano es otro polímero natural usado para eliminar metales pesados del agua, Pb(II), As(III) y As(V), Cu(II), Cr(VI), y Cd(II) [71]. Es un polímero de cadena no ramificado unido por el N-acetal-glucosamina y D-glucosamina a través de enlaces β 1-4 glucósidos (**Figura 3**) [72]. Se obtiene por la desacetilación de la quitina, que es el segundo polisacárido más abundante después de la celulosa, en cuatro pasos básicos: desmineralización, desproteinización, decoloración y desacetilación [73]. La quitina se extrae de los desechos del procesamiento de camarones y cangrejos, que aproximadamente 6-8 millones de toneladas de estos residuos se producen mundialmente por año [71]. La quitina se obtiene hasta un 14–27 % y un 13–15 % del peso seco de los desechos del procesamiento de camarones y cangrejos, respectivamente [74].

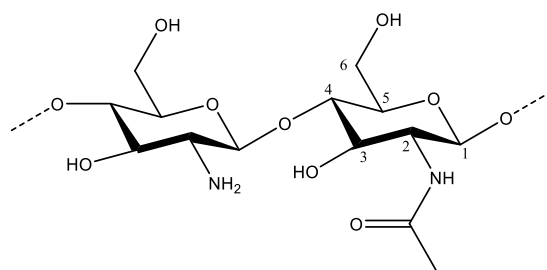


Figura 3. Estructura del quitosano.

El quitosano en su estructura tiene grupos amino y amina en el C2 y grupos hidroxilos en los C3 y C6, pueden coordinarse a iones metálicos por medio de procesos de adsorción, intercambio iónico y quelación, que son los mecanismos responsables de la formación de complejos entre los iones metálicos y el quitosano [73]. Otra característica es que el grupo

amino (-NH₂) en el C2 es más reactivo hacia electrófilos que los grupos -OH en el C-3 y C-6, lo cual ofrece un gran potencial para hacer modificaciones químicas en su estructura [75]. Algunas ventajas más para ser considerado como adsorbente es su alta biodegradabilidad, baja toxicidad, bajo precio y disponibilidad natural [76].

El quitosano también ha sido objeto de varias modificaciones a fin de mejorar su capacidad de adsorción de iones [77]. Los derivados de *N*-alquilquitosano con la introducción de piridina ha generado interés, debido a sus aplicaciones en biomedicina, actividad antimicrobiana y aplicaciones de sensores y en la adsorción de metales. La piridina puede actuar como un ligante de coordinación y adsorber metales como el cadmio [78-79].

La preparación de estos derivados de quitosano puede ser a partir de la formación de una base de Schiff utilizando un aldehído, seguido por una reducción con borohidruros. Esta ruta presenta algunas desventajas ya que se realiza en dos pasos, primero se forma una imina entre el nitrógeno del quitosano y el aldehído y después se reduce con un bromohidruro además de usar metanol y dimetil sulfoxido como disolventes [80-81]. Otro método es por la *N*-alquilación del quitosano, se lleva a cabo mediante el desplazamiento del bromo o una aminación reductora. La reacción se lleva a cabo mediante los grupos amino (ó amida) del quitosano y el haluro de alquilo (primario) en presencia de una base fuerte (**Figura 4**). Estos derivados se han utilizado para adsorber metales como Au(III), Pd(II), Pt(VI) [82]. El 2-metilpiridina quitosano ha sido selectivo para metales como Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) y Cd(II) [83].

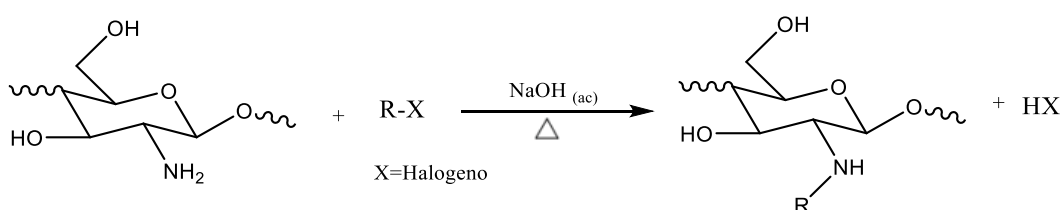


Figura 4. Síntesis de derivados de *N*-alquilquitosano por reacción de desplazamiento de halógeno [78].

2.6 Modificación de celulosa con anhídrido succínico y quitosano.

El anhídrido succínico se ha empleado como un agente modificante prometedor, ya que permite la introducción de grupos carboxílicos a la superficie de la celulosa a través de la formación de un éster. Se han descrito reportes de la preparación de varios adsorbentes de celulosa mercerizada (tratamiento con una solución de NaOH), que fueron modificados con anhídrido succínico y posteriormente tratados con bicarbonato (**Figura 5**), para la formación de funciones éster.

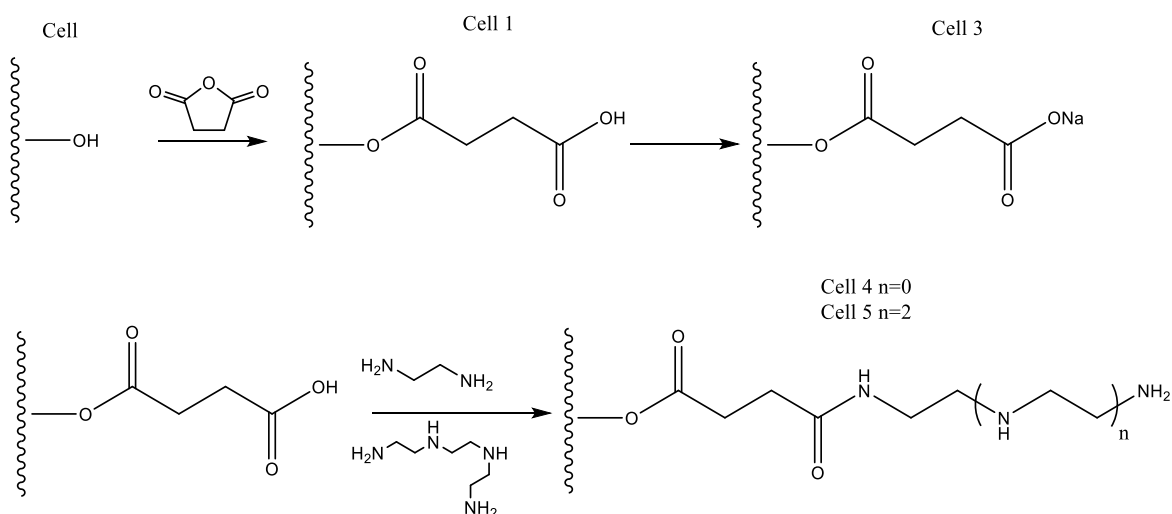


Figura 5. Reacciones de la preparación de materiales a base de celulosa de Gurgel *et al* [52].

Estos materiales se evaluaron con Cd(II), Cell 3 presentó una capacidad máxima de adsorción de 250.0 [70] y 256.4 mg/g [84] en diferentes estudios. Los compuestos Cell 4 y 5 obtuvieron capacidades máximas de adsorción de 164 y 313 mg/g respectivamente [53].

Compósitos de celulosa/quitosano como adsorbentes pueden eliminar cadmio del agua, como lo mostraron Sawant y Salam [85] quienes modificaron celulosa con ácido butano tetracarboxílico y lo entrecruzaron con quitosano obteniendo una espuma de celulosa-quitosano para adsorber Cd(II) y otros metales. El material obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 32.2 mg/g de Cd(II) (modelo de Langmuir $R^2 = 0.9590$) bajo las siguientes condiciones: $V_o = 1$ L, $m_a = 0.2$ g, rango de $C_o = 0.1-1$ ppm, donde V_o es volumen inicial, m_a cantidad inicial del adsorbente y C_o es la concentración inicial de la solución. Otro estudio realizado por Rahaman *et al.* fue la preparación de un compósito de celulosa-quitosano modificados, este material se evaluó como adsorbente de Cr, Pb y Cd siendo la capacidad

máxima de adsorción de 80, 80 y 91 mg/g respectivamente, a una $C_o = 120$ ppm y una dosis de adsorbente de 1 g/L [86].

2.7 Fenómeno de adsorción

La adsorción es un proceso donde una molécula o sustancia (adsorbato) es unido o adherido a la superficie de algún material en específico (adsorbente). Este proceso no se debe confundir con el proceso de absorción, el cual se base en la entrada del adsorbato en el volumen del adsorbente (**Figura 6**).

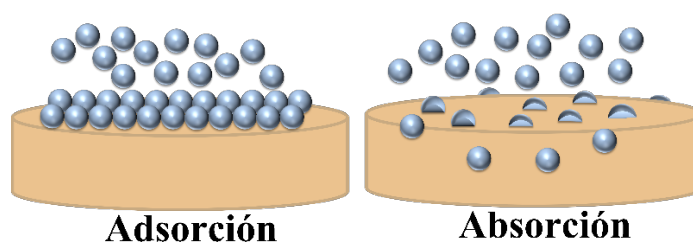


Figura 6. Descripción del proceso de adsorción y absorción [87].

En la adsorción la transferencia del adsorbato de la fase líquida a la fase sólida continúa hasta que se alcanza el equilibrio entre la cantidad de adsorbato que queda en la solución. La adsorción puede ser clasificada como química y física, está acorde con el tipo de interacción que ocurre entre el adsorbente y el adsorbato. La adsorción química o quimisorción se fundamenta en una transferencia de electrones entre adsorbente y el adsorbato [87]. Alcanza un energía entre 40-800 kJ/mol, la desorción es difícil lo cual indica que es un proceso irreversible y en monocapa y ocurre por enlaces iónicos o covalentes [88].

En el caso de la adsorción física o fisisorción no hay intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato. Presenta energía entre 5-40 kJ/mol esto indica que la desorción es posible y es un proceso reversible y en multicapas. Las interacciones que ocurren pueden ser del tipo electrostáticas, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o dipolo dipolo. Existen algunas configuraciones para un proceso de adsorción, por ejemplo, por lotes discontinuos, en lecho móvil, entre otros. Pero la adsorción por lotes discontinuos representa alrededor del 90 % de los estudios realizados [88].

En la **Figura 7** se observa la representación del proceso de adsorción por lotes discontinuos, donde m representa la cantidad del adsorbente, V_o y C_o son el volumen y concentración inicial de la solución respectivamente. La solución es agitada a temperatura constante, durante el proceso, el adsorbato es transferido a la superficie del adsorbente (q_e). La concentración disminuye en la solución hasta llegar al equilibrio (C_e).

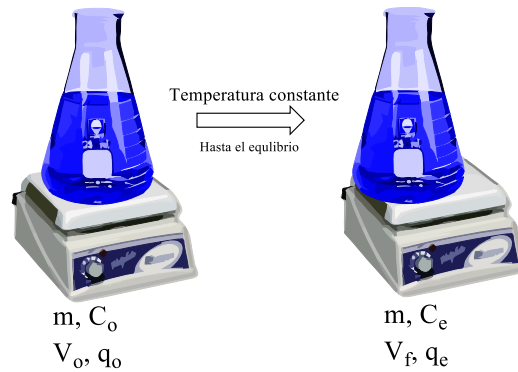


Figura 7. Proceso de adsorción por lotes discontinuos.

En la adsorción por lotes normalmente se realiza un balance de masa global para obtener q_e :

$$C_o V_o + q_o m = C_e V_f + q_e m \quad \text{Ecuación (1)}$$

Al inicio del proceso, q_o es igual a cero:

$$C_o V_o = C_e V_f + q_e m \quad \text{Ecuación (2)}$$

Despejando q_e :

$$q_e = \frac{C_o V_o - C_e V_f}{m} \quad \text{Ecuación (3)}$$

En la mayoría de los casos, la alícuota para cuantificar el adsorbato es despreciable al volumen total de la solución dando lugar a $V_o = V_f = V$, entonces la cantidad de adsorbato adsorbido en el adsorbente en equilibrio está dada por:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Ecuación (4)}$$

2.7.1 Cinética de adsorción

El perfil cinético proporciona información sobre la velocidad de adsorción, el tiempo de equilibrio y la eficacia del adsorbente. Los modelos cinéticos de Pseudo primer y Pseudo segundo orden son los más utilizados en la literatura [89]. El modelo de Pseudo primer orden se expresa con la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación (5)}$$

donde q_e y q_t (mg/g) son la capacidad de adsorción en el equilibrio y en el tiempo (t) respectivamente. La k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de primer orden. Integrando da como resultado:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \quad \text{Ecuación (6)}$$

La ecuación anterior expresa una dependencia lineal de $\log(q_e - q_t)$ en el tiempo [89]. De igual manera se puede expresar:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1t \quad \text{Ecuación (7)}$$

este modelo se usa normalmente cuando la operación de adsorción es rápida, alcanzando el equilibrio en el rango de 20-30 min [90].

El modelo de Pseudo segundo orden supone que la eficiencia de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente y se expresa [89]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación (8)}$$

donde k_2 es la constante de velocidad pseudo segundo orden ($\text{g/mg}\cdot\text{h}$). La integración con condiciones iniciales $q_t = 0$ y $t = 0$ da como resultado:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad \text{Ecuación (9)}$$

2.7.2 Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción expresan la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa de un material y la cantidad de soluto que permanece en la fase líquida en el equilibrio. En resumen, describe las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

Isotermas de Langmuir

El modelo de Langmuir es adecuado para sistemas de adsorción monocapa, indicando que los sitios de adsorción del adsorbente son independientes y no sufren ninguna interacción química [91]. Este modelo usualmente se expresa como:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación (10)}$$

donde q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio, q_m (mg/g) es la máxima capacidad de adsorción, K_L (L/mg) es la constante de Langmuir y C_e (mg/g) es la concentración de equilibrio del adsorbato después de la adsorción [92]. La forma linealizada del modelo se expresa como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Ecuación (11)}$$

Langmuir indica una disminución relativamente rápida de las fuerzas de atracción al aumentar la distancia entre el adsorbente y el adsorbato. Por esta razón, Webber y Chakkravorti definen una constante (R_L) adimensional conocida como el factor de separación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación (12)}$$

donde el valor de R_L indica si la naturaleza de una adsorción es favorable o desfavorable de la siguiente manera: $R_L > 1$, desfavorable; $R_L = 1$, lineal; $0 < R_L < 1$, favorable y $R_L = 0$, irreversible [93].

Isotermas de Freundlich

Esta isoterma supone que la adsorción ocurre en una superficie heterogénea, que es reversible y que la cantidad que adsorbe aumenta infinitamente con un aumento en la concentración. De igual manera incorpora el papel de las interacciones adsorbato-adsorbato en la superficie [88]. En fase líquida, la isoterma está dada por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación (13)}$$

donde K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} / \text{g}^{-1}$) es la constante de Freundlich, mientras mayor sea su valor, mayor será la cantidad adsorbida, $1/n_F$ es el factor de heterogeneidad y cuando $1/n = 1$, la isoterma es lineal, $1/n < 1$ es una isoterma favorable ya que muestra mayor adsorción a bajas concentraciones y $1/n > 1$ la isoterma se clasifica como desfavorable. El modelo linealizado es dado por:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Ecuación (14)

3 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad uno de los mayores problemas ambientales es la contaminación de las fuentes hídricas por metales pesados. Esto es debido a la toxicidad que presentan estos metales incluso a bajas concentración. En México, la eliminación de estos metales en el agua subterránea es de suma importancia, ya que estas abastecen el 37 % de agua total del país. En Coahuila el agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento por ser una región árida donde el agua superficial es escasa.

En los últimos años, en la región de la Comarca Lagunera, se ha incrementado la exposición de contaminantes como arsénico, flúor y cadmio a través del agua potable, lo que conlleva a graves problemas de salud. La eliminación del cadmio del agua es imperante por ser un metal no esencial, altamente tóxico y bioacumulable. La adsorción es una técnica que presenta varias ventajas comparadas con otros métodos de remoción, principalmente por su fácil implementación, bajo consumo energético y porque es posible obtener adsorbentes a partir de fuentes renovables y de bajo costo.

La presente investigación surge de la necesidad de dar solución a la problemática de eliminar cadmio en agua. Para esto se propuso un adsorbente a base de celulosa/quitosano modificado, los cuales son biopolímeros abundantes, no tóxicos y se obtienen a partir de fuentes renovables. Se obtuvo como resultado del trabajo aquí presentado un material a base de celulosa obtenido a partir de tela de manta como una fuente de celulosa por ser de algodón (>90 % de celulosa). La superficie del textil se modificó agregando grupos carboxílicos por medio de una reacción de entrecruzamiento con 2-metilpiridilquitosano. Este material se probó para remover cadmio en solución acuosa y se evaluó si su capacidad de adsorción aumenta con la modificación química.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

- Establecer un método para obtener un material adsorbente a partir de tela de manta, como fuente de celulosa, modificado con 2-metilpiridilquitosano y determinar su capacidad para adsorber Cd(II) en solución acuosa.

4.2 Objetivos particulares

- Establecer las condiciones de reacción con anhídrido succínico y 1,1'-carbonildiimidazol para modificar químicamente la celulosa (Cell-Succ-CDI).
- Encontrar las condiciones para la obtención de quitosano modificado con el grupo 2-metilpiridilo (Cs-Py)
- Obtener el compósito Cell/Cs-Py por medio del entrecruzamiento de la celulosa modificada con el 2-metilpiridil quitosano.
- Determinar la capacidad de adsorción de Cd(II) en solución acuosa con el compósito Cell/Cs-Py utilizando un sistema de adsorción por lotes, para estudiar el efecto del tiempo y la concentración inicial de Cd(II) a pH = 6 y temperatura constante.

5 METODOLOGÍA

5.1 Reactivos químicos y equipos

Se obtuvo un lienzo de 1.2 x 2 m de tela de manta en la tienda de telas Parisinas, Ramos Arizpe, Coahuila. El anhídrido succínico ($C_4H_4O_3$) con ≥ 99 % (GC), piridina anhidra (C_5H_5N) 99.8 %, quitosano de cáscaras de camarón (≥ 75 % desacetilado), bromhidrato de 2-(bromometil) piridina ($C_6H_6BrN \cdot HBr$) 98 %, 1,1'-carbonildiimidazol (CDI), cloruro de cadmio anhidro ($CdCl_2$) se obtuvieron de Sigma Aldrich y se utilizaron sin purificación. Se preparó una solución stock de Cd(II) de 100 mg/L para las pruebas de adsorción. Se utilizó una incubadora de mesa con agitador orbital INO-650 M de la marca Prendo para las pruebas de adsorción en sistema. Las condiciones de la incubadora fueron a 150 rpm y 25 °C.

5.2 Lavado de tela de manta (Cell)

El lienzo se lavó con jabón y agua, posteriormente se cortó en cuadros pequeños de peso de 1 g. Antes de cada experimento los trozos pequeños se colocaron en 50 mL de una solución de ácido clorhídrico (HCl) 0.1M y se agitó a 600 rpm durante 10 min. Finalmente, se lavó con 50 mL de agua desionizada y se secó a temperatura ambiente por 24 h.

5.3 Obtención de celulosa modificada con anhídrido succínico (Cell-Succ)

Se mezcló 1 g de anhídrido succínico con 50 mL de piridina, posteriormente se adicionó 1 g de Cell, la mezcla se puso en reflujo a 120 °C por 24 h a 700 rpm. Una vez finalizado el reflujo se enjuagó con 100 mL de acetona y 200 mL de agua destilada para eliminar el anhídrido que no reaccionó. Finalmente se secó a temperatura ambiente por 24 h.

5.4 Modificación de Cell-succ con 1,1'-carbonildiimidazol (Cell-Succ-CDI)

En un matraz se disolvieron 0.5 g de 1,1'-carbonildiimidazol en 60 mL *N,N*-dimetilformamida, posteriormente se adicionó Cell-Succ y se agitó durante 3 h a 700 rpm. Después se lavó con 20 mL de acetona y 50 mL de agua destilada. Finalmente se secó a temperatura ambiente por 24 h.

5.5 Preparación de 2-metilpiridina quitosano (Cs-Py)

En un matraz bola de 250 mL se colocaron 1 g de quitosano y 1 g de bromhidrato de 2-(bromometil) piridina en 30 mL de NaOH 0.1M. La mezcla se agitó a 600 rpm durante 24 h a temperatura ambiente. Se ajustó el pH = 10 con NaOH 0.1M. El precipitado se filtró y se lavó con 50 mL de etanol y 100 mL de agua destilada. Por último, se secó a 80 °C por 1 h y por 24 h a temperatura ambiente.

5.6 Obtención del compuesto Cell/Cs-Py

Se disolvió 1 g de Cs-Py en 100 mL de HCl 0.1M. Después se ajustó el pH = 5 con una disolución de NaOH 1 M. Se agregó 1 g de Cell-Succ-CDI y se llevó a reflujo 24 h a una temperatura de 120 °C y a 700 rpm. Se filtró y se lavó con 50 mL de HCl 0.1M, 50 mL de NaOH 0.1M y con 50 mL de agua destilada. Por último, se secó a temperatura ambiente por 24 h. El porcentaje de ganancia de masa del compuesto (gmc) se calculó con la siguiente ecuación:

$$gmc \% = \frac{m_f - m_o}{m_o} \times 100 \quad \text{Ecuación (15)}$$

donde m_o y m_f es la masa inicial y final de la celulosa respectivamente.

5.7 Experimentos de adsorción de Cd(II) en solución acuosa

5.7.1 Efecto de diferentes materiales

El efecto de los diferentes materiales se evaluó añadiendo 0.25 g de Cell, Cs, Cs-Py o Cell/Cs-Py en soluciones de 100 mL de Cd(II) a C_o :10 mg/L, pH = 6 y en un tiempo de 24 h. La capacidad de adsorción de cadmio de los diferentes materiales se calculó con la **Ecuación (3)**, sección 2.7.

5.7.2 Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción de Cell y Cell/Cs-Py se evaluaron en sistemas tipo lotes. Se utilizaron 0.25 g y 0.5 g de adsorbente en 100 mL de solución de Cd(II) de 10 mg/L, pH = 6, 25 °C y 24 h. Todas las pruebas se realizaron por duplicado.

La capacidad de adsorción en el tiempo q_t (mg/L) fue calculada con la ecuación:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad \text{Ecuación (16)}$$

y el porcentaje de eficiencia de remoción (RE %) con la siguiente fórmula:

$$RE \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad \text{Ecuación (17)}$$

donde C_i y C_f es la concentración inicial y final respectivamente.

Se evaluó el efecto del contacto del tiempo. Los datos experimentales se ajustaron a modelos cinéticos de Pseudo Primer Orden (PPO) y Pseudo Segundo Orden (PSO).

5.7.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de Cell y Cell/Cs-Py se probaron con 0.25 g de adsorbente en 100 mL de una solución de Cd(II) de diferentes concentraciones que van de 5-100 mg/L, pH inicial de 6 y 24 h. Se evaluó el efecto de la concentración y los modelos de Langmuir y Freundlich se utilizaron para describir el proceso de adsorción.

5.7.4 Ciclos de desorción y adsorción

Las condiciones del experimento de adsorción fueron las mismas que los experimentos correspondientes de las cinéticas. La reutilización del compuesto Cell/Cs-Py se realizó mediante la técnica de adsorción-desorción de solventes, esta consistió en usar 50 mL de HCl 0.1 M para la desorción después de la adsorción de Cd(II), la solución se agitó durante 2 h a 25 °C. Se lavó el compuesto con agua destilada y se secó. El ciclo de adsorción-desorción de Cd(II) se repitió 5 veces.

5.8 Caracterización fisicoquímica

5.8.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros del quitosano y de Cs-Py se obtuvieron con un espectrómetro Bruker (Tensor II) con cristal de diamante en un rango de 500-4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros de Cell, Cell-Succ, Cell-Succ-CDI y Cell/Cs-Py se obtuvieron con un

espectrómetro Frontier FT-IR/NIR en un rango de 450-4000 cm^{-1} con una resolución 4 cm^{-1} utilizando la técnica de ATR.

5.8.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de Cs-Py se obtuvieron a temperatura ambiente disolviendo la muestra en agua deuterada (D_2O) en un espectrómetro Bruker Avance III HD de 400 MHz (con una sonda de desacoplamiento BBI multinuclear de 5 mm con grado Z).

5.8.3 *Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión Termoiónica (SEM) y análisis de Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)*

La morfología de Cell, Cell/Cs-Py y Cell-Cd Cell/Cs-Py-Cd se obtuvo en un microscopio de emisión termoiónica marca PHILIPS XL30, utilizando un voltaje de 5kV. La composición química se determinó por EDS en el mismo microscopio utilizando un voltaje de 15kV. Las muestras fueron preparadas con un recubrimiento de 10 nm de Au/Pd con un equipo Minisputterind SC7620 Quorum de bajo vacío a 10 mA.

5.8.4 *Espectrometría de Absorción Atómica (AA)*

Todas las mediciones de la concentración de Cd(II) en las pruebas de adsorción, se llevaron a cabo con el método de análisis de Espectrometría de AA para lo cual se utilizó un equipo de AA Marca THERMO SCIENTIFIC Modelo ICE 3300 y un espectrómetro de emisión de plasma Marca PERKIN ELMER Modelo OPTIMA 8300.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Obtención del compósito (Cell/Cs-Py)

Para la obtención del compósito celulosa/2-metilpiridina quitosano (Cell/Cs-Py) se requiere que la celulosa y el quitosano sean modificados químicamente, por lo que se inicia con la funcionalización de la tela de manta que sirvió como fuente de celulosa, la superficie del material fue modificada con anhídrido succínico bajo las condiciones que se describen en la **Figura 8**.

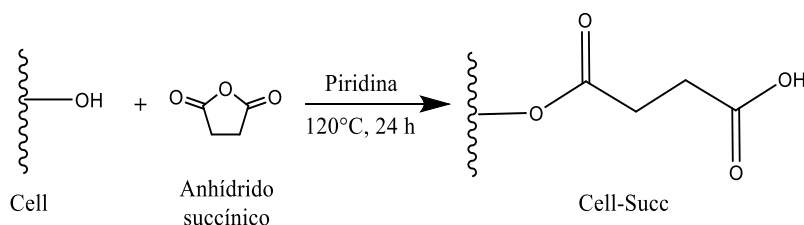


Figura 8. Reacción de celulosa con anhídrido succínico.

El mecanismo de la reacción que se propone inicia con el ataque del par libre de electrones del grupo hidroxilo de la celulosa al carbono del carbonilo del anhídrido succínico. El heterociclo se abre para unirse covalentemente a los grupos hidroxilos del anillo D-glucopiranososa de la celulosa dando lugar a un derivado éster (Cell-Succ) con terminación del grupo funcional ácido para que se lleven a cabo reacciones posteriores. Una de estas reacciones es con el 1,1'-carbonildiimidazol (CDI) como se observa en la **Figura 9**, el cual ha sido utilizado como un activador en modificaciones de celulosa [94-95].

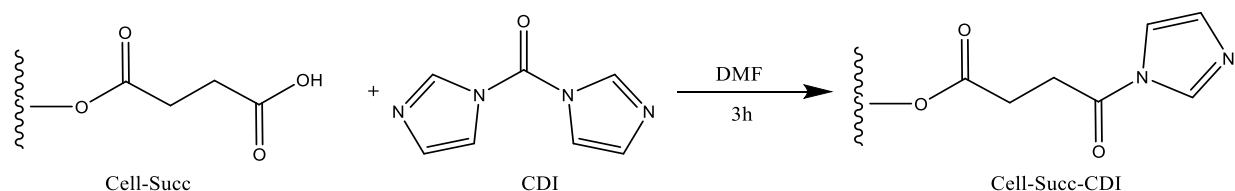


Figura 9. Reacción entre Cell-Succ y 1,1'-carbonildiimidazol (CDI).

La formación de Cell-Succ-CDI se lleva a cabo por una reacción de transacilación de ácidos, el -OH del Cell-Succ reacciona con el grupo carbonilo del CDI dando como subproductos un anillo de imidazol y CO₂ [96-97]. El anillo del imidazol en Cell-Succ-CDI es necesario para poder entrecruzar otra matriz polimérica, por ser un buen grupo saliente.

Por otro lado, la reacción de la modificación del quitosano con el grupo 2-metilpiridina se describe en la **Figura 10**. La reacción se lleva a cabo entre los grupos amino del quitosano y el haluro de alquilo (primario) en presencia de una base fuerte.

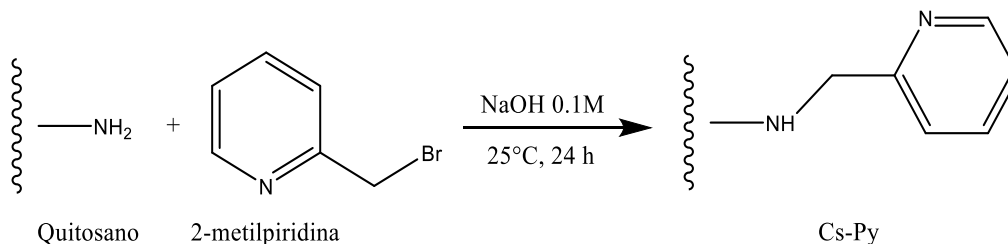


Figura 10. Modificación de quitosano con el grupo 2-metilpiridina en medio básico.

Los grupos amino unidos al C2 del quitosano son más reactivos hacia electrófilos que los grupos amida, hidroxilos o amino unidos al átomo C3. El grupo metileno, en la estructura del 2-(bromometil) piridina (Py-CH₂-Br), actúa como un electrófilo ya que tiene una deficiencia electrónica por el bromo que atrae la mayor parte de la densidad electrónica. Por esta razón el metileno -CH₂- es capaz de recibir los electrones del amino del quitosano, de tal modo que desplaza al átomo de Br y forma un enlace covalente. De esta forma se obtiene el compuesto 2-metilpiridina quitosano que en adelante nos referiremos a él como Cs-Py, **Figura 10**.

La reacción de entrecruzamiento entre la celulosa y el quitosano modificados se observa en la **Figura 11**. El CDI sirvió para activar a los grupos carboxílicos en la estructura del Cell-Succ-CDI y hacerlo susceptible a reacciones nucleofílicas. Los grupos -OH del quitosano atacan al grupo carbonilo enlazado al anillo del imidazol desplazándolo y dando lugar al compuesto Cell/Cs-Py.

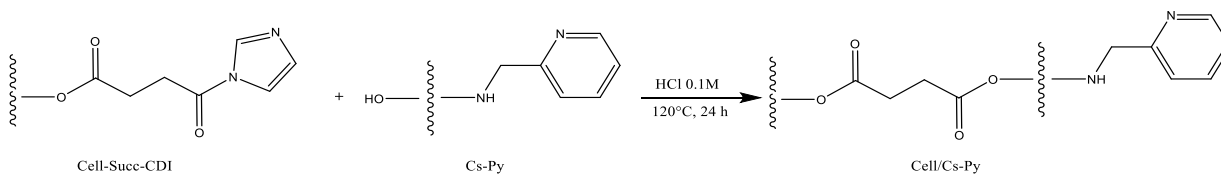


Figura 11. Reacción de entrecruzamiento de celulosa modificada con quitosano modificado.

La estructura del compuesto Cell/Cs-Py presenta grupos carboxílicos C=O, amino -NH y piridina -Py que pueden coordinarse a metales divalentes como el Cu (II), Pb (II) y Cd(II) lo que hace a este material que tenga la propiedad de adsorbente [98-99].

En la **Figura 12** se observa la apariencia física de la tela de manta sin modificar a) y después de la modificación b), el color de la celulosa cambia a color café claro al finalizar la reacción del entrecruzamiento de los dos polímeros modificados, evidenciando las reacciones antes descritas. Además, el porcentaje de ganancia de masa (gmc) que se calculó con la **Ecuación (15)** del apartado 5.6 fue de 22.64 ± 5.43 g.

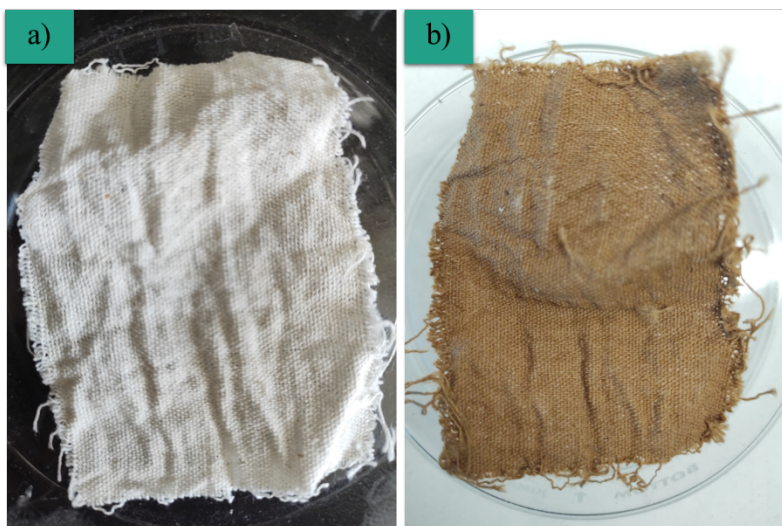


Figura 12. Apariencia física de los materiales Cell y el compuesto Cell/Cs-Py.

6.2 Caracterización fisicoquímica del compuesto

6.2.1 FTIR

En la **Figura 13** se describen los espectros FTIR de la celulosa antes y después de la modificación con ácido succínico y CDI (Cell, Cell-Succ y Cell-Succ-CDI, a), b) y c) respectivamente).

En el espectro a) se observan las siguientes bandas de los grupos funcionales característicos de la celulosa, en $3335-3296\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{O-H})$, 2917 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 1428 cm^{-1} $\delta(-\text{CH}_2)$, 1159 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$, 663 cm^{-1} $\delta(\text{C-OH})$ fuera del plano [100]. En el rango de $1106-1027\text{ cm}^{-1}$ (zona gris

en el espectro) se encuentran las bandas representativas de los enlaces C-O y C-O-C de los grupos hidroxilos y de la estructura de la celulosa. Las bandas intensas en 1106 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C})$ se atribuyen al enlace β -glucosídico [101], 1053 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ de alcohol secundario y 1029 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C})$ al alcohol primario. Y por último la banda en 898 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces glucosídicos β del anillo de glucosa característica de la celulosa [101-102].

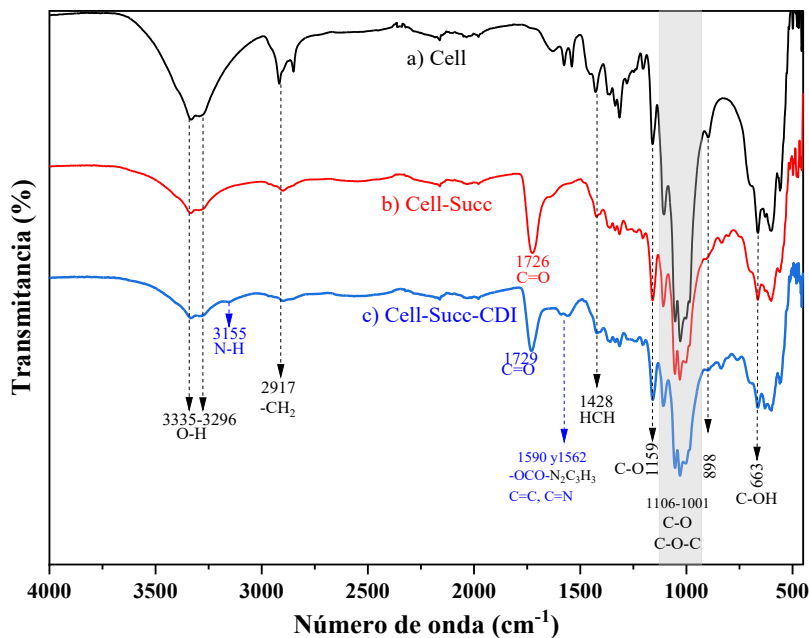


Figura 13. Espectro de FTIR de a) Cell, b) Cell-Succ y c) Cell-Succ-CDI.

En el espectro b) se observan además de las bandas de absorción descritas para Cell, una banda en 1726 cm^{-1} que se atribuye al $\nu(\text{C=O})$ de los carbonilos del éster y carboxilos del fragmento del anhídrido succínico. La banda C=O de ésteres y la correspondiente a los ácidos carboxílicos están superpuestas y aparecen en una banda central en 1726 cm^{-1} [103]. Se observa un aumento en la intensidad en la banda en 1159 cm^{-1} lo que indica la formación del grupo éster, confirmando que el anillo del anhídrido succínico se rompe y se enlaza covalentemente a los grupos OH de la celulosa.

Finalmente, en el espectro c) la banda en 1729 cm^{-1} se asigna a $\nu(\text{C=O})$, que atribuye a los carboxilos del precursor Cell-Succ, además aparecen dos nuevas bandas cerca de esa región en 1590 y 1562 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones $\nu(\text{C=O})$ de amida del imidazol (-

OCO-N₂C₃H₃) y $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ del anillo del imidazol respectivamente. En la región de 3500-2900 cm⁻¹ aparece una banda en 3155 cm⁻¹ que se atribuye a $\nu(\text{N-H})$.

En la **Figura 14** se observan los espectros correspondientes al a) quitosano y su modificación b) 2-metilpiridinil quitosano. En el espectro a) se observan las bandas características del quitosano en 3358 y 3295 cm⁻¹ asignadas a $\nu(-\text{OH})$ y $\nu(-\text{NH}_2)$, estas se superponen y pertenecen a la amina primaria; en 2869 cm⁻¹ $\nu(\text{C-H})$ de los grupos metilenos y en 1648 cm⁻¹ a $\nu(\text{C}=\text{O})$ correspondientes a la amida. En 1578 cm⁻¹ $\delta(\text{NH})$ de la amina y amida, en 1420 cm⁻¹ $\delta(\text{C-H})$, 1375 cm⁻¹ $\delta(\text{CH}_2)$, 1315 cm⁻¹ $\nu(\text{C-N})$ de la amida, 1150 cm⁻¹ $\nu(\text{C-O-C})$ del enlace glucosídico, 1064 cm⁻¹ $\nu(\text{C-O})$, 1028 cm⁻¹ $\nu(\text{C-O})$ del esqueleto del quitosano y 899 cm⁻¹ para el enlace glucosídico [104].

En el espectro b) correspondiente al Cs-Py se observan algunos cambios en la región entre 3350-3300 cm⁻¹, aparece una banda en 3388 cm⁻¹, lo cual se debe al cambio de amina primaria a amina secundaria del C2 del quitosano, por el enlace covalente con el grupo 2-metilpiridilo. Hay dos bandas de baja intensidad en 1599 y 1574 cm⁻¹ que se atribuyen a las vibraciones de los enlaces $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo de la piridina y $\nu(\text{NH})$ de la amina secundaria. Otros picos característicos del anillo de la piridina son los que aparecen en 1477 cm⁻¹, que se atribuye a $\nu(\text{C}=\text{N})$ o $\nu(\text{C-C})$, y en 769 cm⁻¹ característico de $\delta(\text{C-H})$ fuera del plano del anillo aromático. Estas nuevas bandas corresponden a las vibraciones de los enlaces del anillo de la piridina lo que confirma su presencia en Cs-Py [105].

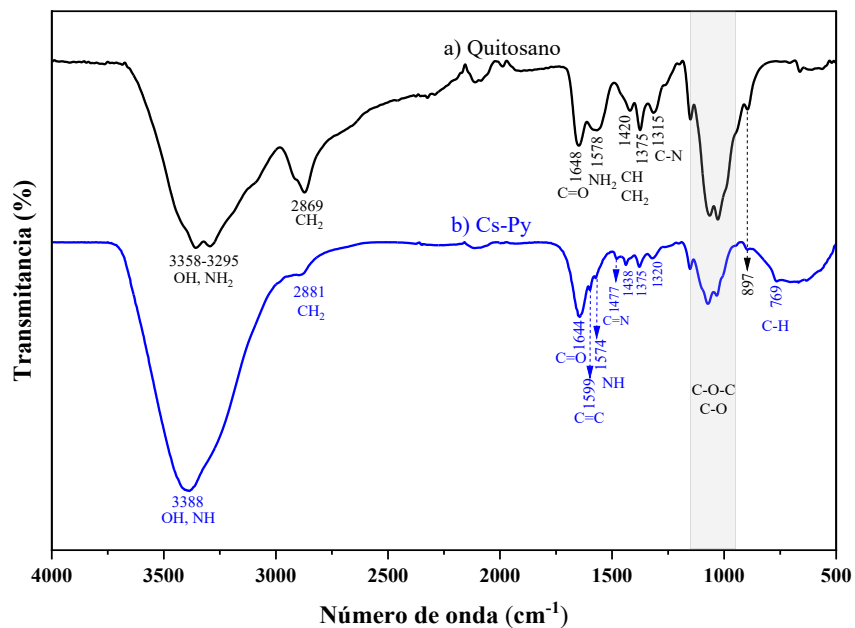


Figura 14. Espectro de FTIR de a) quitosano y b) 2-metilpiridinil quitosano (Cs-Py).

Finalmente, en el espectro del material compuesto Cell/Cs-Py, **Figura 15**, se observa la desaparición de las bandas características del grupo imidazol, además aparecen los picos del 2-metilpiridina quitosano. Se observa una banda en 1724 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de los grupos $\text{C}=\text{O}$ del éster que une covalentemente a la celulosa y el quitosano; una banda de absorción en 1644 cm^{-1} correspondiente al $\text{C}=\text{O}$ de la amida del quitosano, en 1564 cm^{-1} al enlace NH características del quitosano y otra en 760 cm^{-1} para CH fuera del plano del anillo de la piridina. Esto confirma el entrecruzamiento de la Cell-Succ-CDI y el Cs-Py por medio del desplazamiento del anillo del imidazol para unirse covalentemente al grupo hidroxilo, como se observa en la **Figura 11**.

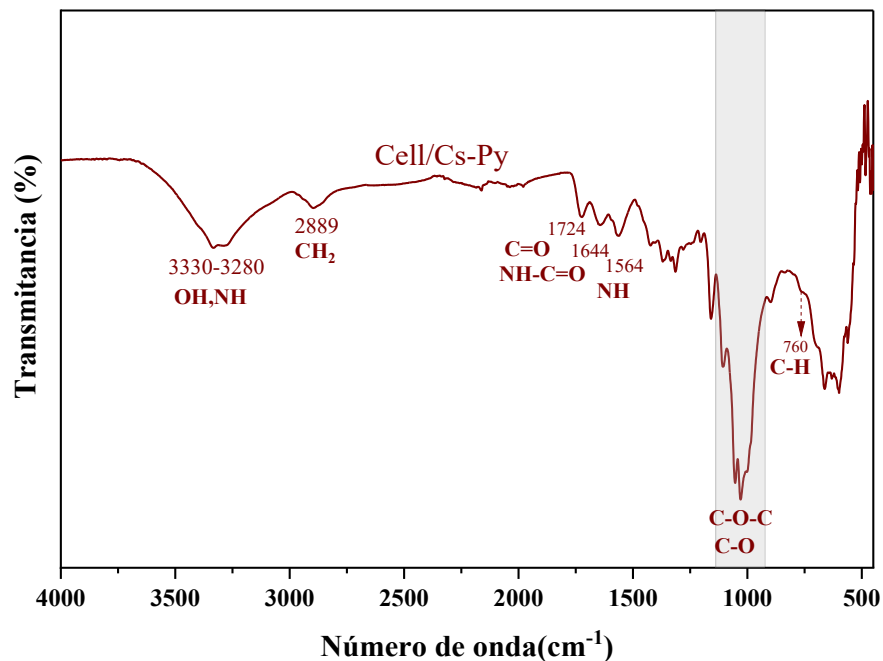


Figura 15. Espectro de FTIR del compuesto Cell/Cs-Py.

6.2.2 RMN

En la figura **Figura 16** se observan los espectros de RMN de ^1H correspondientes al a) quitosano y al b) quitosano modificado (Cs-Py). En el espectro del quitosano se observan señales entre 1.71-4.55 ppm correspondientes a los H del anillo de la glucosa. La señal en 1.71 ppm se asigna al H del metilo de la *N*-acetilglucosamina, el desplazamiento químico en 2.83 ppm corresponde al H2 del metino unido al NH. Hay señales anchas traslapadas entre 3.37-3.53 ppm que pertenecen a los protones H3, H4, H5 y H6 correspondientes a los metinos de la glucosa y finalmente en 4.49 ppm aparece el H1 [106].

Por otro lado, en el espectro de la **Figura 16 b)** aparecen señales en la región de 1.99-3.99 ppm que se asigna a los protones de la molécula del quitosano. Además, se tienen las señales en 1.07 y 3.57 ppm que son atribuidos al EtOH, que está presente por los lavados realizados al material y no se removió totalmente. La presencia de señales en la región aromática entre 7.50-8.95 ppm confirma de la unión del anillo pirídínico al nitrógeno del quitosano del Cs-Py. El pico en 6.25 ppm es asignado a la amina del enlace covalente entre el quitosano y la 2-metilpiridina [104, 107].

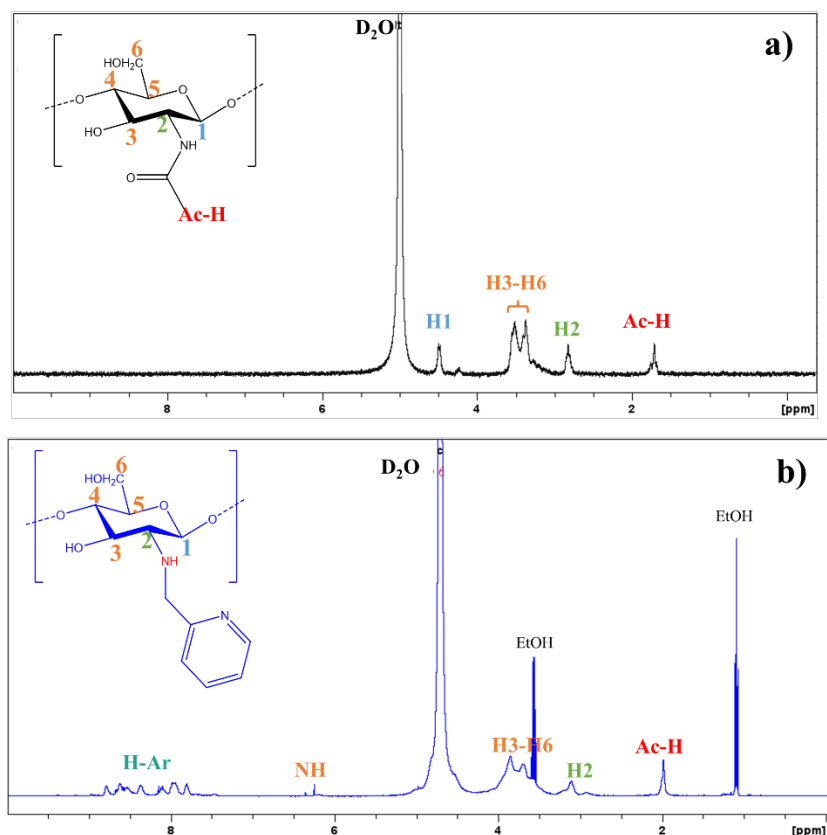


Figura 16. Espectros de RMN-¹H (D₂O, 400 MHz) de a) quitosano y b) Cs-Py.

6.2.3 SEM y EDS

La morfología física y la composición elemental de Cell y del compuesto Cell/Cs-Py se examinaron utilizando SEM-EDS como se muestra en la **Figura 17**. Las micrografías en a), b) y c) son para la Cell y en 17 d), e) y f) corresponden al compuesto Cell/Cs-Py a diferentes magnitudes (50X, 200X y 1000X). En la micrografía a) se observa que Cell posee una estructura compuesta de fibras de algodón apiladas y entrelazadas. También las micrografías b) y c) revelan que las fibras de Cell son retorcidas en espiral, lisas y limpias. El promedio del diámetro de las fibras fue de $10.88 \pm 5.31 \mu\text{m}$.

En las micrografías del compuesto Cell/Cs-Py, Figura d), e) y f) a diferentes magnitudes, se observan algunos cambios morfológicos con respecto a Cell, es decir, la presencia del quitosano sobre y entre las fibras como un recubrimiento delgado [108-109]. El recubrimiento del 2-metilpiridina quitosano en la micrografía e) y f) es homogénea sobre

todas las fibras, al contrario de los resultados presentados por Alonso *et al.* donde se observa algunas fibras sin recubrimiento de quitosano a la misma ampliación 200X [110].

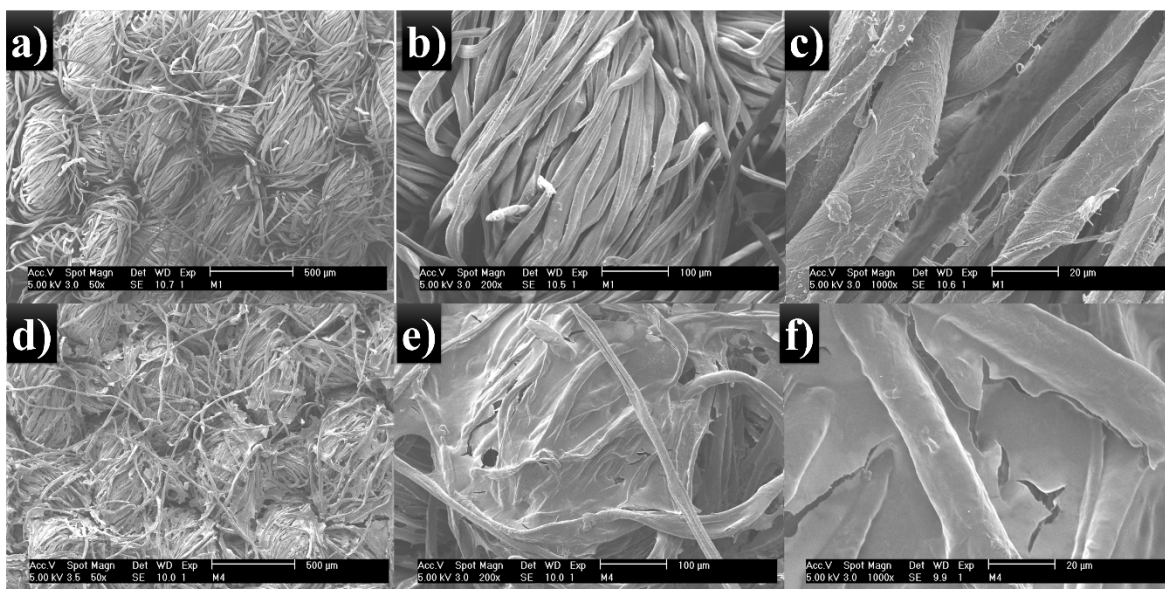


Figura 17. Micrografías a)50 x, b) 200 x y c)100x correspondientes a la Cell y d) 50x, e) 200x y f) 200x de Cell/Cs-Py.

Por otro lado, el análisis por EDS, **Tabla 7**, mostró que la superficie de las muestras de celulosa y del compuesto contienen principalmente C y O. Por su parte, el espectro del compuesto reveló además la existencia de átomos de N en 19.21 %, debido a la presencia de los grupos amino y del nitrógeno de la piridina presente en este material. Los resultados tanto de FT-IR y EDS verifican la modificación de la celulosa con base en los grupos funcionales presentes.

Tabla 7. Composición química de Cell y Cell/Cs-Py.

Elemento/Material	wt %		
	C	O	N
Cell	40.09	59.91	-
Cell/Cs-Py	33.05	47.74	19.21

6.3 Estudio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa

6.3.1 Efecto del tipo de material

De manera inicial se evaluó la capacidad de adsorción de la celulosa y quitosano sin y con modificación química, Cell, Cs, Cs-Py y Cell/Cs-Py respectivamente. Se determinaron las condiciones y la cantidad de adsorbente. Se inició con 0.25 g de material, una concentración inicial de 10 mg/L, pH = 6 y tiempo de agitación de 24 h. Los resultados se observan en el gráfico de la **Figura 18**.

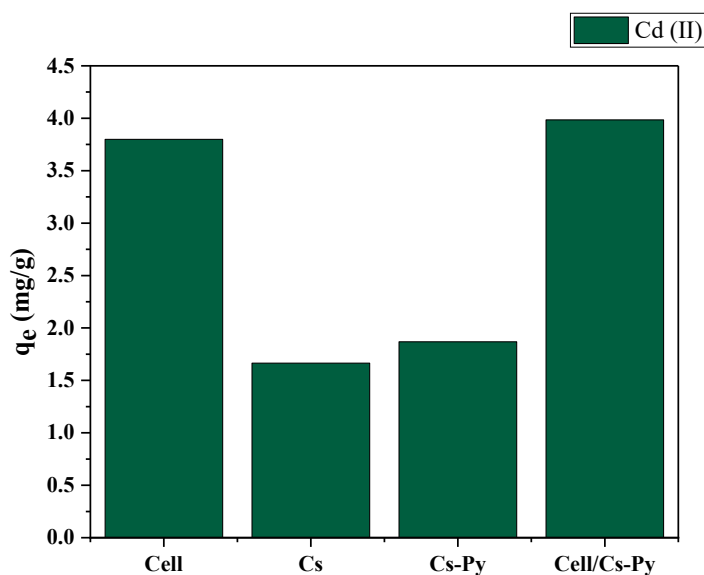


Figura 18. Efecto de diferentes materiales en la capacidad de adsorción de Cd(II).

De los materiales evaluados, Cell y Cell/Cs-Py presentaron la mayor capacidad de adsorción, las cuales fueron de 3.79 y 3.99 mg/g respectivamente. Esta pequeña diferencia entre los dos materiales se puede atribuir a la adición de los grupos carboxilo del anhídrido succínico y piridina en la superficie de la celulosa. El Cd(II) presenta más afinidad por los materiales Cell y Cell/Cs-Py que por los materiales derivados de quitosano. El quitosano presentó una capacidad de 1.66 mg/g a C_0 : 10 mg/L. Los resultados obtenidos con los derivados de celulosa son parecidos o mejores que los reportados por Li *et al.* quienes obtuvieron una capacidad de adsorción de 2.5 mg/g con esferas compuestas de celulosa/quitosano a una C_0 : 50 mg/L [111]. Dado que los materiales a base de celulosa tuvieron una mayor capacidad de adsorción para Cd(II) que los correspondientes con quitosano, se seleccionaron para las pruebas posteriores.

6.3.2 Cinéticas de adsorción

El efecto del tiempo de contacto (t) sobre la capacidad de adsorción en el tiempo (q_t) de Cd(II) utilizando los materiales Cell y Cell/Cs-Py se estudió bajo las condiciones que se describen en la sección experimental 5.7.2. La cantidad utilizada de cada adsorbente fue de 0.25 y 0.5 g y la duración de los estudios cinéticos correspondientes fue de 0-1440 min (24 h). El perfil cinético de estos materiales se muestra en la **Figura 19**.

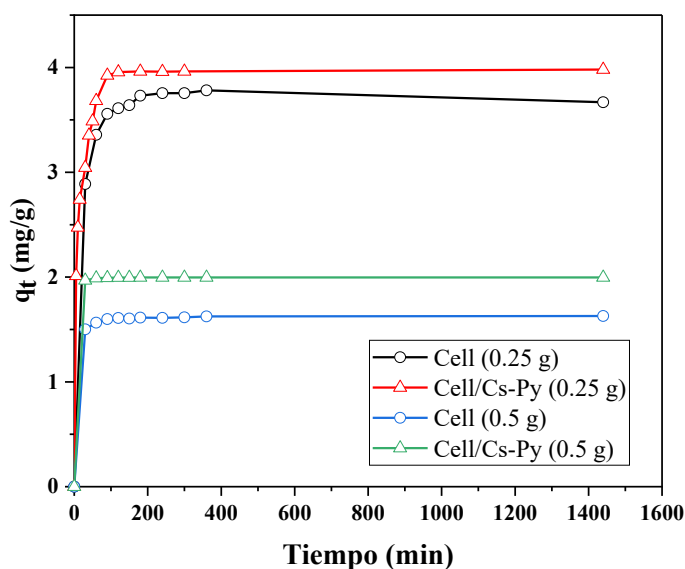


Figura 19. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cd(II) con 0.25 y 0.5 g de los adsorbentes Cell y Cell/Cs-Py

Se observa que el proceso de adsorción se lleva a cabo en dos etapas; en la primera se caracteriza por una rápida adsorción, es decir, los materiales adsorben relativamente rápido los iones de Cd(II) porque la cantidad de sitios activos es mayor y de fácil acceso. La segunda etapa avanza lentamente ya que los sitios activos en el adsorbente se van saturando y son de difícil acceso hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, ya no hay intercambio de iones de Cd(II) en la solución y el adsorbente.

Cuando se utiliza 0.5 g de cada material se observa que la saturación de los sitios activos se alcanza a un tiempo de equilibrio de 300 min (5 h) para Cell y 180 min (3 h) para el compuesto Cell/Cs-Py. Mientras que cuando la cantidad de material adsorbente es de 0.25 g, el equilibrio

se alcanza en un tiempo de 240 min (4 h) y 120 min (2h) para Cell y Cell/Cs-Py respectivamente, disminuyendo en 1 hora el tiempo de equilibrio con respecto a lo obtenido con 0.5 g. Además si se compara el tiempo de equilibrio de Cell y Cell/Cs-Py se observa que este último tiene un tiempo de saturación menor independientemente de la cantidad usada.

La capacidad de adsorción en el equilibrio experimental $q_e(\text{exp})$ fue de 1.62 para Cell y 2.01 mg/g para Cell/Cs-Py usando 0.5 g de adsorbente. Por otro lado, cuando se utiliza 0.25 g de material los valores fueron de 3.76 y 3.96 mg/g para Cell y Cell/Cs-Py respectivamente. Es interesante notar que con 0.25 g se obtiene mejor capacidad de adsorción en el equilibrio en los dos materiales.

El comportamiento anterior se ha observado en otros estudios descritos en la literatura, donde al aumentar la dosis del adsorbente la capacidad de adsorción disminuye. En el estudio que reportan Rahaman *et al.* muestran la evaluación de un adsorbente a partir de celulosa y quitosano modificado para la remoción de Cr(III), Pb(II) y Cd(II) y observaron que la adsorción disminuye al aumentar la cantidad de adsorbente [86]. La adsorción disminuyó de 37 a 26, 52 a 31 y 58 a 40 mg/g para Cr, Pb y Cd respectivamente cuando aumentaron la cantidad de adsorbente de 0.5 a 2.5 g/L.

Para explicar lo descrito anteriormente, en el gráfico de la **Figura 20** se representa el efecto de diferentes cantidades de adsorbente en la capacidad de adsorción, supongamos que 0.25 g del material adsorbe 5 iones de Cd(II), al aumentar a 0.5 g adsorbe 8 iones. A simple vista parece que aumenta la capacidad de adsorción, sin embargo, la relación de iones se puede ver de la siguiente manera: 5 iones/0.25 g (20 iones/g) y 8 iones/0.5 g (16 iones/g). Lo que da como consecuencia que disminuye la capacidad de adsorción en el equilibrio mientras aumenta el porcentaje de eficiencia de remoción al adsorber más iones de la solución acuosa.

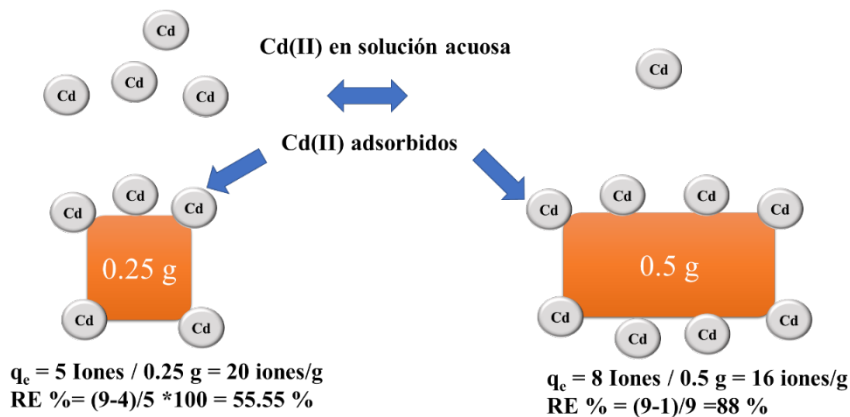


Figura 20. Efecto de diferentes cantidades de adsorbente en la capacidad de adsorción y la eficiencia de remoción de Cd(II).

En la **Figura 21** se observa el porcentaje de eficiencia de remoción RE (%) de los materiales evaluados respecto al tiempo. Los materiales Cell y Cell/Cs-Py a 0.25 g alcanzaron un 84 % en la primera hora y al término 91.7 % para el primero y para el compuesto Cell/Cs-Py alcanzó un 92 % a la primera hora y al finalizar el tiempo de contacto de 24 h fue de 99.5 %.

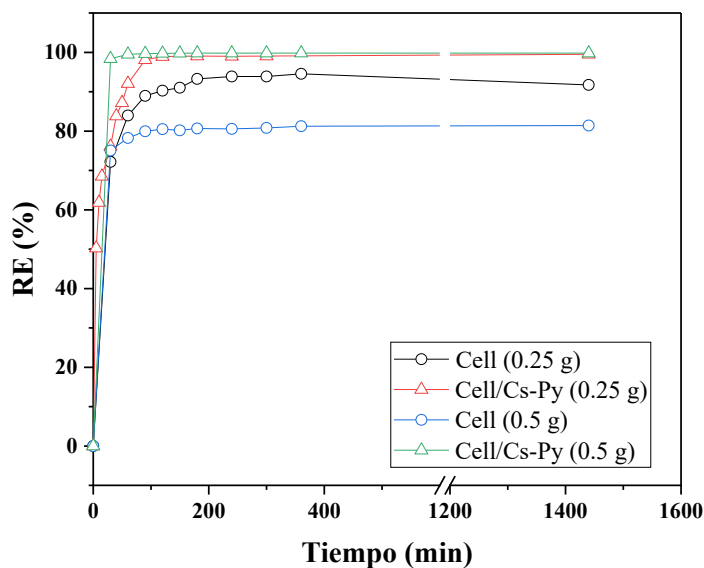


Figura 21. Efecto del tiempo de contacto sobre la eficiencia de remoción RE (%) de Cd(II) de los materiales Cell y Cell/Cs-Py a 0.25 y 0.5 g.

Para el caso cuando se utilizó 0.5 g de adsorbente, la celulosa alcanzó en la primera hora, aproximadamente el 78 % de remoción y al término de 24 h el 81.40 %. Por otro lado, el

compósito Cell/Cs-Py alcanzó el 99.5 % a la hora y se mantuvo en 99.8 % a las 24 h. Esto indica que con el compósito Cell/Cs-Py con las dos cantidades presenta mayor porcentaje de eficiencia de remoción comparado con la celulosa sin modificar. Esto se atribuye a la adición de grupos carboxílicos y aminos que aumentaron los sitios activos disponibles. Por lo tanto, la cantidad seleccionada para los demás experimentos que se realizaron fue de 0.25 g por su capacidad de adsorción en equilibrio más alta, tiempo menor para alcanzar el equilibrio y un porcentaje de remoción del 99.5 %.

Los datos de los materiales a 0.25 g de Cell y Cell/Cs-Py se ajustaron a los modelos cinéticos de Pseudo Primer Orden (PPO) y Pseudo Segundo Orden (PSO) de manera no lineal por medio del programa Origin. Los ajustes se observan en la **Figura 22** y en la **Tabla 8** se muestran los parámetros cinéticos.

De los datos descritos en la **Tabla 8** T para la Cell y el compósito Cell/Cs-Py se concluye que el modelo que mejor se ajustó fue el PSO con una $R^2 = 0.9963$ y $R^2 = 0.9854$ para Cell y Cell/Cs-Py respectivamente. Acorde con los valores calculados de k_2 , el Cd(II) se adsorbió en Cell/Cs-Py 1.39 veces más rápido que el material Cell. Además, los valores de $q_e(\text{exp})$ coinciden con los valores calculados usando el modelo PSO, cuya diferencia es mínima.

Por lo tanto, el modelo PSO es el mejor que se ajusta al proceso de adsorción entre Cell y Cell/Cs-Py y los iones de Cd(II) ya que presenta un coeficiente cercano a 1 para ambos materiales. Este modelo asume que la adsorción ocurre en dos sitios [112], es decir los iones de Cd(II) se adsorbieron en dos sitios de adsorción en la superficie de los materiales evaluados. De manera similar a otros estudios, el modelo de PSO se ajustó satisfactoriamente al proceso de adsorción [64, 113].

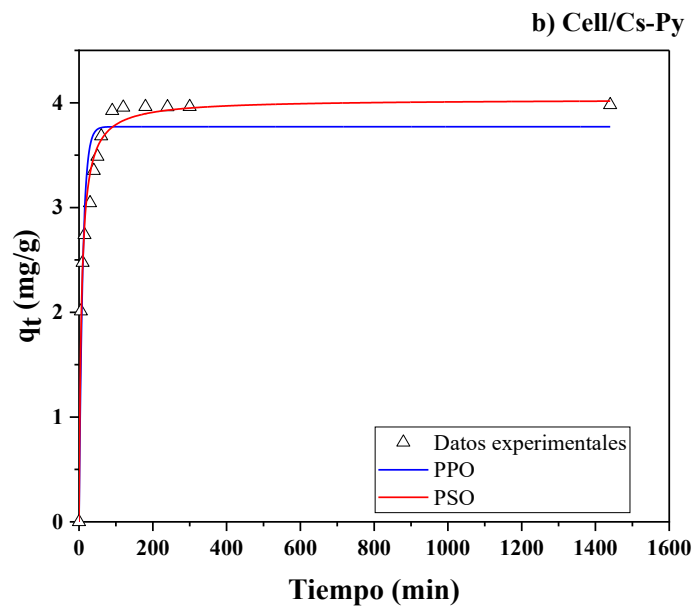
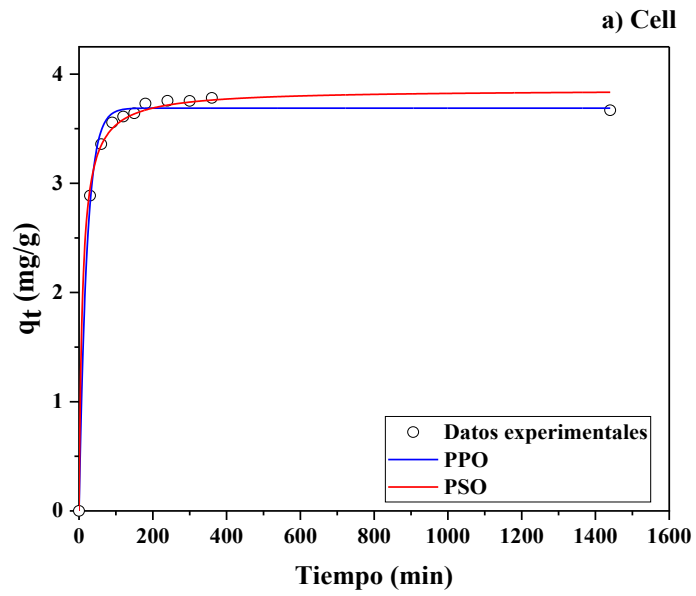


Figura 22. Cinética de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO) para 0.25 g de material de a) Cell y b) Cell/Cs-Py

Tabla 8. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cd(II) de los materiales Cell y Cell/Cs-Py.

Material	Modelos cinéticos						
	q_e (exp) (mg/g)	Pseudo Primer orden			Pseudo Segundo orden		
q_e (mg/g)		k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	
Cell	3.76	3.69	0.048	0.9952	3.86	0.028	0.9963
Cell/Cs-Py	3.96	3.77	0.101	0.9319	4.03	0.039	0.9854

6.3.3 Isotermas de adsorción

El comportamiento de la capacidad de adsorción de Cell y Cell/Cs-Py se llevó a cabo mediante diferentes concentraciones iniciales de Cd(II), los resultados se observan en la **Figura 23 a)**. Para los dos materiales la capacidad de adsorción aumenta si la concentración de Cd(II) incrementa. Debido a que un aumento en las concentración de Cd(II) hay un mayor cantidad de colisiones entre los adsorbentes [114].

En un rango de concentraciones entre 5-50 mg/L el compuesto Cell/Cs-Py tiene mayor capacidad de adsorción que Cell, sin embargo, este a 100 mg/L presenta una capacidad de adsorción mayor de 29.01 mg/g que la correspondiente del compuesto que es de 23.33 mg/g. Esto se debe que el compuesto Cell/Cs-Py presenta mas sitios activos entre 5-50 mg/g, sin embargo, cuando aumenta la concentración a 100 mg/g los sitios activos se saturan disminuyendo la capacidad. Respecto a la Cell, su mayor capacidad se puede atribuir debido a una adsorción en multicapa.

Puede haber un aumento en la capacidad de adsorción de Cell/Cs-Py con un aumento en la concentración inicial de los iones, debido que no se logró el equilibrio como se observa en otros estudios[114-115]. En el rango de 5-100 mg/L (como se observa en la no se consiguió observar este equilibrio para determinar su capacidad máxima de adsorción en el punto de saturación.

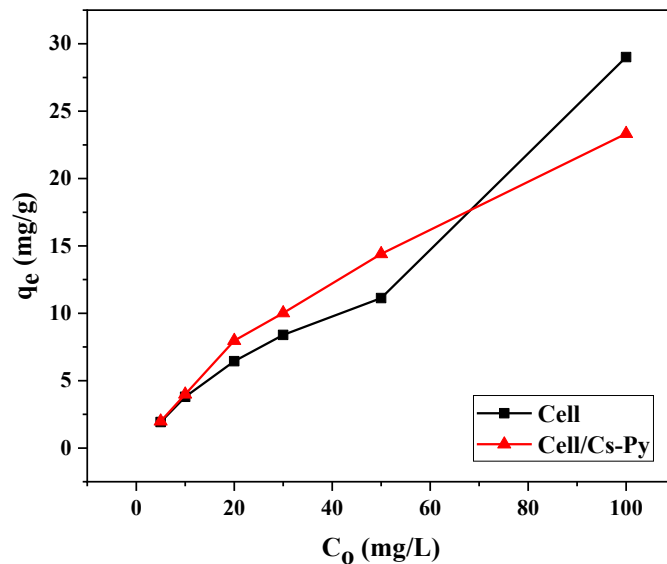


Figura 23. Efecto de la concentración inicial de Cd(II) en la capacidad de adsorción de los materiales Cell y Cell/Cs-Py. Condiciones: $t = 24$ h; $m_a = 0.25$ g, $[Cd(II)] = 5-100$ mg/L, $pH = 6$ y $T = 25$ °C.

En la **Figura 24** se muestran las isotermas de adsorción de Cd(II) correspondientes a Cell y Cell/Cs-Py. La isoterma de Cell presenta una forma de tipo S y subclase 3, lo que indica que i) el material no presenta saturación, por lo que la isoterma no presenta una meseta, ii) la formación de una multicapa indefinida después de completar la monocapa y iii) este comportamiento es de adsorbentes no porosos o macro porosos [88]. En el caso del compuesto Cell/Cs-Py se considera que tiene una forma de tipo L pero sin una meseta que indique el fin de la formación de la monocapa [88]. Este tipo de isoterma que no alcanza ninguna meseta indica que el compuesto Cell/Cs-Py no presenta un claro límite de su capacidad de adsorción.

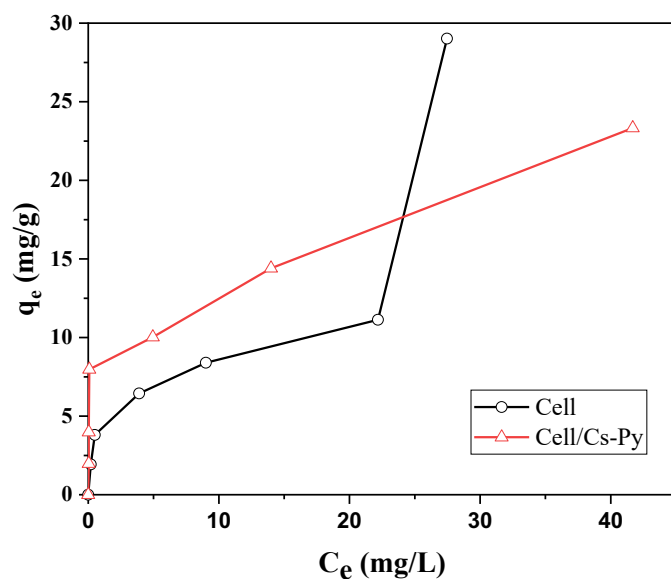


Figura 24. Isothermas de adsorción de Cd(II) de Cell y Cell/Cs-Py a 25°C.

Los valores experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich de manera lineal donde los parámetros calculados se observan en la **Tabla 9** y **Figura 25**.

Para Cell el modelo de Freundlich ajusta para los datos experimentales con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.8508$. Este modelo indica que la adsorción ocurre en una superficie heterogénea. También incorpora el papel de las interacciones de adsorbato-adsorbato en la superficie, sugiriendo que se produce una adsorción física que forma más de una capa [112]. El valor de n es una constante que indica si la adsorción del Cd(II) es favorable, de forma lineal $n = 2.34$, lo que indica que la adsorción es física y por lo general si el valor oscila entre 1 y 10 la adsorción se considera favorable[116].

Tabla 9. Constante de los modelos de isoterma para la adsorción de Cd(II) en Cell.

Material	Modelos de Isothermas de Adsorción						
	q _m (exp) (mg/g)	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _f (mg/g)	R ²
Cell	29.01	21.68	67.31	0.4714	2.34	4.11	0.8508
Cell/Cs-Py	23.33	23.16	234.36	0.9375	3.61	7.45	0.7928

Con respecto al material Cell/Cs-Py el modelo de Langmuir describe con un mejor ajuste $R^2 = 0.9375$ la adsorción del Cd(II). El compuesto presenta una capacidad máxima de adsorción de 23.16 mg/g. Este modelo asume que la adsorción se da en sitios homogéneos en el material Cell/Cs-Py y una vez que el ion de Cd(II) ocupa el sitio, no puede ocurrir más adsorción en ese sitio (adsorción química) [112]. El valor $RL = 0.00021$, lo que indica que es una adsorción favorable.

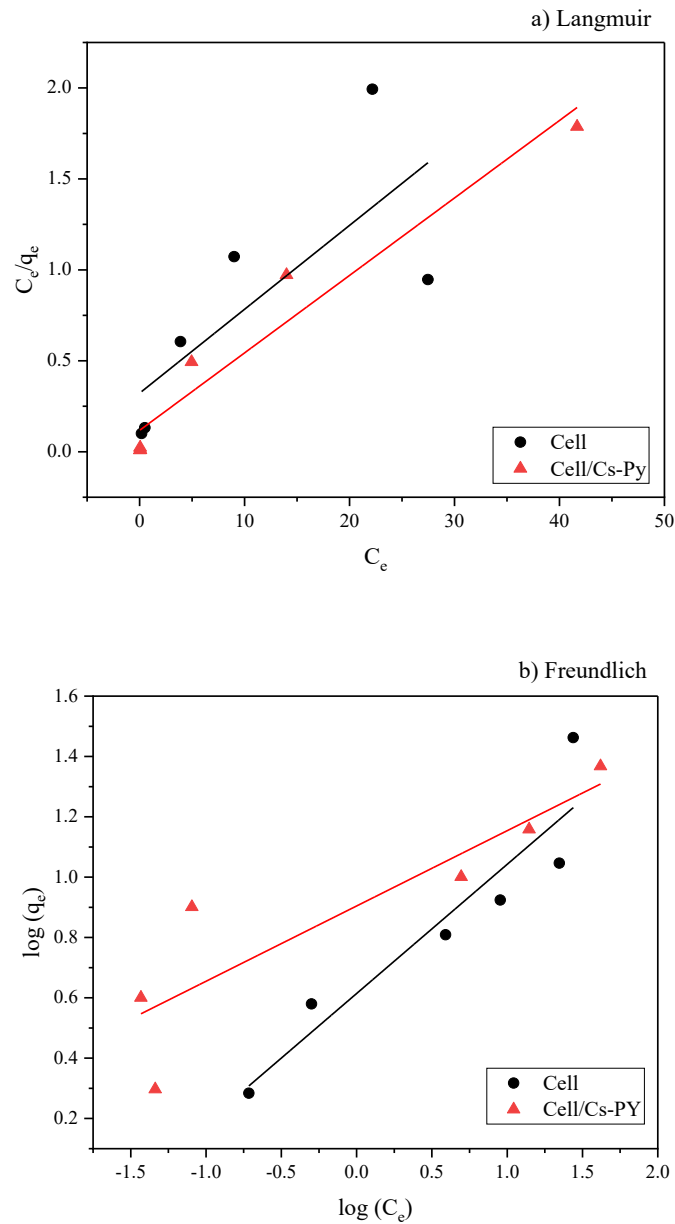


Figura 25. Ajuste de los datos experimentales a los modelos a) Langmuir y b) Freundlich de los materiales Cell y Cell/Cs-Py.

6.3.4 Ciclos de adsorción y desorción

Para evaluar la reutilización del compuesto Cell/Cs-Py, se realizaron cinco ciclos de adsorción-desorción a las condiciones de la cinética de adsorción con m_a : 0.25 g C_o : 10 mg/L, pH: 6 en un tiempo de contacto de 2 h (tiempo de equilibrio). En la **Figura 26** se observa el porcentaje de eficiencia de remoción durante los ciclos realizados. La eficiencia de remoción del compuesto mostró una disminución del ciclo 1-2. El primer ciclo presenta 99 % y el segundo 65 %. Esto se atribuye al pH ácido del HCl que se utilizó para la desorción de los iones de Cd(II) de la superficie del adsorbente. La protonación de los grupos $[-C-OH_2]^+$, $[-NH_2]^+$ y $[-Piridina-H]^+$ disminuyó los sitios activos y además al tener una carga positiva hubo una repulsión electrostática con los iones de Cd(II) [117]. Otro motivo es que los sitios de adsorción estaban ocupados debido a una desorción incompleta del Cd(II) por el HCl [92]. Después del segundo ciclo el porcentaje de eficiencia de remoción del compuesto se mantuvo después de cada ciclo, lo cual indica que el material Cell/Cs-Py se puede usar hasta 5 ciclos. De aquí que el material Cell/Cs-Py es recomendable como adsorbente ya que mantiene su estabilidad.

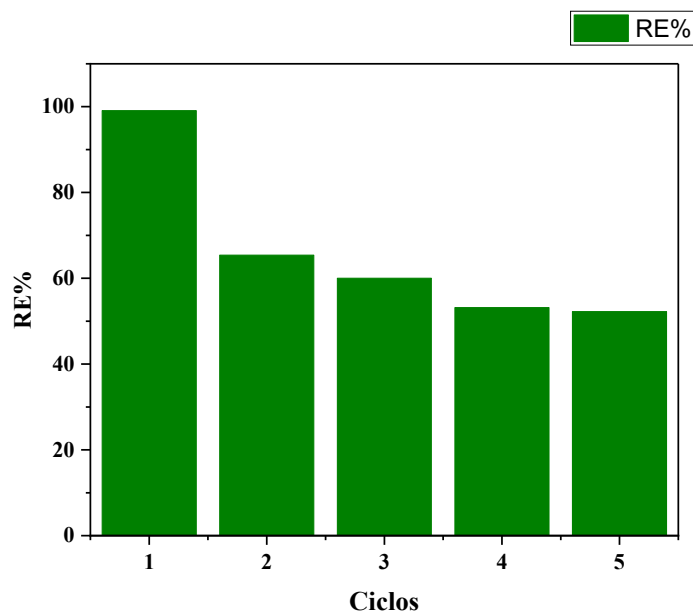


Figura 26. Ciclos de adsorción y desorción de Cd(II) por el compuesto Cell/Cs-Py.

7 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se estableció un método para la modificación de la tela de manta como fuente de celulosa obteniendo un material compuesto entrecruzado con 2-metilpiridilquitosano (Cell/Cs-Py). Se comprobó la obtención de la celulosa modificada con anhídrido succínico y 1,1'-carbonildiimidazol y de la obtención del quitosano modificado con el grupo 2-metilpiridilo mediante las técnicas de caracterización correspondientes.

Se evaluaron Cell y Cell/Cs-Py como materiales adsorbentes de iones cadmio en sistemas por lotes, se observó que ambos materiales presentan una mayor capacidad de adsorción (3.79 y 3.99 mg/g) con respecto a los materiales evaluados derivados de quitosano. A partir de las cinéticas de adsorción se comprobó que el compuesto Cell/Cs-Py presentó un incremento en la capacidad de adsorción en el equilibrio de Cd(II) de 0.2 mg/g. El compuesto alcanzó el equilibrio más rápido (120 min) y un mejor porcentaje de eficiencia de remoción (99.5 %) en comparación con el material sin funcionalizar (84 %). Esto es debido a la incorporación de los grupos carboxilo del anhídrido succínico y piridina en la estructura del compuesto que sirven como agentes quelantes.

Con base en las isotermas de adsorción, se obtuvieron valores de 29.01 y 23.33 mg/g de adsorción de Cd(II) para Cell y Cell/Cs-Py respectivamente, debido a que el proceso se lleva a cabo en multicapa para Cell y en monocapa para el compuesto Cell/Cs-Py. La capacidad máxima de adsorción de ambos materiales puede aumentar si se prueba un rango de concentración inicial de Cd(II) mayor a la utilizada en este trabajo (5-100 mg/L) a fin de que los materiales alcancen el equilibrio dinámico en el punto de saturación.

Se destaca el hecho de que se pueden obtener materiales adsorbentes a partir de la modificación química de polímeros biodegradables como la celulosa y el quitosano con materias primas económicas, con baja toxicidad y abundantes en la naturaleza.

Los materiales evaluados en este trabajo tienen la capacidad de adsorber cadmio en las condiciones establecidas, se sugiere continuar con estudios adicionales variando la concentración y la fuente del ión metálico.

Adicionalmente, el compuesto Cell/Cs-Py puede ser evaluado en un sistema binario con Pb(II) y Cd(II) y establecer un estudio comparativo sobre la afinidad de los grupos funcionales con estos iones así como su poder coordinante.

Llevar a cabo pruebas de adsorción en un sistema en lecho fijo. Para su posterior escalamiento y con muestras de agua contaminadas.

REFERENCIAS

- [1] S. Chowdhury, M. A. J. Mazumder, O. Al-Attas , T. Husain. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Sci Total Environ.* 569 (2016) 476-488.
- [2] IARC. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-114. (2015) tomado de: <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/>. Fecha de consulta: 10 de Mayo de 2022
- [3] C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba , M. Naushad. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *J Environ Chem Eng.* 5 (2017) 2782-2799.
- [4] M. Imran, M. Suddique, G. M. Shah, I. Ahmad, B. Murtaza, N. S. Shah, M. Mubeen, S. Ahmad, A. Zakir , R. J. Schotting. Kinetic and equilibrium studies for cadmium biosorption from contaminated water using *Cassia fistula* biomass. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 3099-3108.
- [5] X. Y. Chen, M. F. Hossain, C. Y. Duan, J. Lu, Y. F. Tsang, M. S. Islam , Y. B. Zhou. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review. *Chemosphere.* 307 (2022).
- [6] M. Xiao , J. C. Hu. Cellulose/chitosan composites prepared in ethylene diamine/potassium thiocyanate for adsorption of heavy metal ions. *Cellulose.* 24 (2017) 2545-2557.
- [7] A. Jamshaid, A. Hamid, N. Muhammad, A. Naseer, M. Ghauri, J. Iqbal, S. Rafiq , N. S. Shah. Cellulose-based materials for the removal of heavy metals from wastewater - An Overview. *ChemBioEng Rev.* 4 (2017) 240-256.
- [8] X. L. Yu, S. R. Tong, M. F. Ge, L. Y. Wu, J. C. Zuo, C. Y. Cao , W. G. Song. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals. *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 933-943.
- [9] CONAGUA. Agua Subterranea. (2009) tomado de: https://sigagis.conagua.gob.mx/gas1/sections/A_Subterranea.html. Fecha de consulta: 24 de Agosto 2021

- [10] Agua.org.mx. Visión general del Agua en México. (2018) tomado de: <https://agua.org.mx/cuanta-agua-tiene-mexico/>. Fecha de consulta: 8 de julio 2022
- [11] C. C. Osuna-Martinez, M. A. Armienta, M. E. Berges-Tiznado , F. Paez-Osuna. Arsenic in waters, soils, sediments, and biota from Mexico: An environmental review. *Sci Total Environ.* 752 (2021).
- [12] Á. Mérida-Ortega, S. J. Rothenberg, M. E. Cebrián, L. A. Arias-Medellín, A. L. Salgado-Salgado , L. López-Carrillo. Urinary concentrations of potentially toxic metals and metalloids among women residing in Northern Mexico. (2022) 1-14.
- [13] R. Huizar-Álvarez , J. J. Carrillo-Rivera, in: M. M. Alconada-Magliano (Eds), *Intensified land and water use*, Springer. 2021, pp. 115-140.
- [14] H. Saldarriaga-Noreña, I. de la Garza-Rodríguez, S. Waliszewski, E. Colunga-Urbina, O. Amador-Muñoz, M. Moreno-Dávila , R. Morales-Cueto. Chemical evaluation of groundwater from supply wells in the state of Coahuila, México. *J Water Resour Prot.* 2014 (2014) 49-54.
- [15] A. Mora, J. A. Torres-Martinez, C. Moreau, G. Bertrand , J. Mahlknecht. Mapping salinization and trace element abundance (including As and other metalloids) in the groundwater of north-central Mexico using a double-clustering approach. *Water Res.* 205 (2021).
- [16] L. M. Delraza, M. A. Arellano , M. E. Cebrian. The oxidation-states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of Northern Mexico. *Environ. Pollut.* 64 (1990) 143-153.
- [17] E. N. Reyna , J. M. Macías. Arsenic occurrence in the environment: Current situation of Comerca lagunera in northern Mexico and bioremediation approaches. *J Agric Food Res.* (2022) 100379.
- [18] G. Garcia Vargas, M. Andrade, M. Rosales Gonzalez, R. Goytia Acevedo, G. Garcia Arenas , J. Candelas Rangel. Contaminación por metales en suelos de la ciudad de Torreón, Coahuila, Mexico. *Revista Chapingo Serie Zonas Aridas.* 6 (2007) 165-168.
- [19] M. D. Vazquez-Sauceda, R. Perez-Castaneda, J. G. Sanchez-Martinez , G. Aguirre-Guzman. Cadmium and lead levels along the estuarine ecosystem of Tigre River-San Andres Lagoon, Tamaulipas, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89 (2012) 782-785.

- [20] S. A. Covarrubias , J. J. P. Cabriales. Environmental pollution by heavy metals in Mexico: issue and strategies of phytoremediation. *Rev. Int. de Contam. Ambient.* 33 (2017) 7-21.
- [21] S. d. Economía. Minería.Gob.mx. (2021) tomado de: <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>. Fecha de consulta: 24 de Agosto de 2021
- [22] C. J. Wyatt, C. Fimbres, L. Romo, R. O. Mendez , M. Grijalva. Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico. *Environ. Res.* 76 (1998) 114-119.
- [23] L. M. del Carmen Pérez-Pérez, A. Báez-Rodríguez, M. Luna-Cervantes , L. Zamora-Peredo. Detección de arsénico, mercurio y plomo en agua: un reto para la tecnología. *Materia, Ciencia y Nanociencia.* 1 (2018).
- [24] H. Ali , E. Khan. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition. *Toxicol. Environ. Chem.* 100 (2018) 6-19.
- [25] F. Fernandez-Luqueno, F. Lopez-Valdez, P. Gamero-Melo, S. Luna-Suarez, E. N. Aguilera-Gonzalez, A. I. Martínez, M. García-Guillermo, G. Hernandez-Martinez, R. Herrera-Mendoza , M. A. Álvarez-Garza. Heavy metal pollution in drinking water-a global risk for human health: A review. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 7 (2013) 567-584.
- [26] H. Ali, E. Khan , I. Ilahi. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *J. Chem.* 2019 (2019).
- [27] Q. Mahmood, M. Asif, S. Shaheen, M. T. Hayat , S. Ali, in: M. Hasanuzzaman, M. N. V. Prasad , M. Fujita (Eds), *Cadmium toxicity and tolerance in plants*, Elsevier. 2019, pp. 141-161.
- [28] H. Morrow. Cadmium and cadmium alloys. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 4 (2000) 471–507.
- [29] F. Putois. Market for nickel-cadmium batteries. *J. Power Sources.* 57 (1995) 67-70.
- [30] N. E. Galushkin, N. N. Yazvinskaya , D. N. Galushkin. Nickel-cadmium batteries with pocket electrodes as hydrogen energy storage units of high-capacity. *J. Energy Storage.* 39 (2021).
- [31] R. Kumar , J. Chawla. Removal of cadmium Ion from water/wastewater by nano-metal oxides: A review. *Water Qual Expo Health.* 5 (2014) 215-226.

- [32] D. I. Mendoza-Castillo, C. K. Rojas-Mayorga, I. P. Garcia-Martinez, M. A. Perez-Cruz, V. Hernandez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet , M. A. Montes-Moran. Removal of heavy metals and arsenic from aqueous solution using textile wastes from denim industry. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 1657-1668.
- [33] A. Kubier, R. T. Wilkin , T. J. A. G. Pichler. Cadmium in soils and groundwater: a review. *Appl. Geochem.* 108 (2019) 104388.
- [34] L. Joseph, B. M. Jun, J. R. V. Flora, C. M. Park , Y. Yoon. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere.* 229 (2019) 142-159.
- [35] S. Mitra, A. J. Chakraborty, A. Tareq, T. Bin Emran, F. Nainu, A. Khusro, A. M. Idris, M. U. Khandaker, H. Osman, F. A. Alhumaydhi , J. Simal-Gandara. Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *J. King Saud Univ. Sci.* 34 (2022).
- [36] U. EPA. National Primary Drinking Water Regulations (2015) tomado de: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#one>. Fecha de consulta: 10 de Mayo de 2022
- [37] W. H. Organization. Chemicals of public concerns I Cadmium. (2022) tomado de: <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/chemical-safety-and-health/health-impacts/chemicals/cadmium>. Fecha de consulta: 10 de Mayo de 2022
- [38] W. H. Organization. Chemicals of public concerns I Arsenic. (2022) tomado de: <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/chemical-safety-and-health/health-impacts/chemicals/arsenic>. Fecha de consulta: 10 de Mayo de 2022
- [39] A. C. McDonald, J. Gernand, N. R. Geyer, H. Wu, Y. Yang , M. J. C. Wang. Ambient air exposures to arsenic and cadmium and overall and prostate cancer-specific survival among prostate cancer cases in Pennsylvania, 2004 to 2014. 128 (2022) 1832-1839.
- [40] W. Maret , J. M. Moulis, in: A. Sigel, H. Sigel , R. K. O. Sigel (Eds), *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*, Springer Netherlands. Dordrecht, 2013, pp. 1-29.
- [41] G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci , A. Catalano. The effects of cadmium toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 17 (2020).

- [42] A. Buha, R. Jugdaohsingh, V. Matovic, Z. Bulat, B. Antonijevic, J. G. Kerns, A. Goodship, A. Hart, J. J. Powell. Bone mineral health is sensitively related to environmental cadmium exposure- experimental and human data. *Environ. Res.* 176 (2019).
- [43] M. Mezynska, M. Brzoska. Environmental exposure to cadmium—A risk for health of the general population in industrialized countries and preventive strategies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 3211-3232.
- [44] Z. Y. Shi, M. Carey, C. Meharg, P. N. Williams, A. J. Signes-Pastor, E. A. Triwardhani, F. I. Pandiangan, K. Campbell, C. Elliott, E. M. Marwa, J. J. Xiao, J. G. Farias, F. T. Nicoloso, P. De Silva, Y. Lu, G. Norton, E. Adomako, A. J. Green, E. Moreno-Jimnez, Y. G. Zhu, A. A. Carbonell-Barrachina, P. I. Haris, Y. F. Lawgali, A. Sommella, M. Pigna, C. Brabet, D. Montet, K. Njira, M. J. Watts, M. Hossain, M. R. Islam, Y. Tapia, C. Oporto, A. A. Meharg. Rice grain cadmium concentrations in the global supply-chain. *Exposure Health.* 12 (2020) 869-876.
- [45] R. Chakraborty, A. Asthana, A. K. Singh, B. Jain, A. B. H. Susan. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 102 (2022) 342-379.
- [46] R. Borah, D. Kumari, A. Gogoi, S. Biswas, R. Goswami, J. H. Shim, N. A. Begum, M. Kumar. Efficacy and field applicability of burmese grape leaf extract (BGLE) for cadmium removal: An implication of metal removal from natural water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147 (2018) 585-593.
- [47] V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal. Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *RSC Adv.* 2 (2012) 6380-6388.
- [48] S. Sarode, P. Upadhyay, M. A. Khosa, T. Mak, A. Shakir, S. Song, A. Ullah. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. *Int J Biol Macromol.* 121 (2019) 1086-1100.
- [49] Z. Xu, Q. Zhang, X. Li, X. Huang. A critical review on chemical analysis of heavy metal complexes in water/wastewater and the mechanism of treatment methods. *Chem. Eng. J.* 429 (2022).
- [50] T. G. Asere, C. V. Stevens, G. Du Laing. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review. *Sci Total Environ.* 676 (2019) 706-720.

- [51] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo , H. E. Reynel-Ávila, in: A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo , H. E. Reynel-Ávila (Eds), Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer International Publishing. 2017, pp. 1-18.
- [52] E. Khoramzadeh, B. Nasernejad , R. Halladj. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 266-269.
- [53] O. Karnitz, L. V. A. Gurgel, J. C. P. de Melo, V. R. Botaro, T. M. S. Melo, R. Gil , L. F. Gil. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1291-1297.
- [54] F. T. Wang, Y. F. Pan, P. X. Cai, T. X. Guo , H. N. Xiao. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. *Bioresour. Technol.* 241 (2017) 482-490.
- [55] T. S. Anirudhan, J. Nima , P. L. Divya. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups. *Appl. Surf. Sci.* 279 (2013) 441-449.
- [56] X. L. Yu, S. R. Tong, M. F. Ge, L. Y. Wu, J. C. Zuo, C. Y. Cao , W. G. Song. Synthesis and characterization of multi-amino-functionalized cellulose for arsenic adsorption. *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 380-387.
- [57] A. G. Varghese, S. A. Paul , M. S. Latha. Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents. *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 867-877.
- [58] H. I. Syed , P. S. Yap. A review on three-dimensional cellulose-based aerogels for the removal of heavy metals from water. *Sci Total Environ.* 807 (2022).
- [59] T. Heinze, in: O. J. Rojas (Eds), *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, Springer, Cham. 2016, pp. 1-52.
- [60] A. Abdolali, W. S. Guo, H. H. Ngo, S. S. Chen, N. C. Nguyen , K. L. Tung. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 57-66.
- [61] J. K. Bediako, W. Wei , Y. S. Yun. Low-cost renewable adsorbent developed from waste textile fabric and its application to heavy metal adsorption. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 63 (2016) 250-258.
- [62] A. B. Backers. Manta Tela, Manta prelavada, Manta Cruda, Manta de Colores. (2021) tomado de: <https://arletex.mx/telas/manta>. Fecha de consulta: 20 de Agosto 2021

- [63] Y. Liu, in: D. D. Fang (Eds), *Cotton Fiber: Physics, Chemistry and Biology*, Springer International Publishing. Cham, Switzerland, 2018, pp. 75-94.
- [64] J. Lozano-Montante, R. Garza-Hernández, M. Sánchez, E. Moran-Palacio, G. Niño-Medina, M. Almada , L. Hernández-García. Chitosan functionalized with 2-methylpyridine cross-linker cellulose to adsorb Pb(II) from water. *Polymers*. 13 (2021) 3166.
- [65] D. Alonso-Segura, L. Hernandez-Garcia, J. Menchaca-Arredondo, M. Sanchez, B. Chamorro-Garza , R. Garza-Hernandez. The development and characterization of a cotton-chitosan composite for lead removal from water. *Polymers*. 13 (2021).
- [66] J. H. Ma, Y. T. Liu, O. Ali, Y. F. Wei, S. Q. Zhang, Y. M. Zhang, T. Cai, C. B. Liu , S. L. Luo. Fast adsorption of heavy metal ions by waste cotton fabrics based double network hydrogel and influencing factors insight. *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 1034-1042.
- [67] T. Hajeeth, K. Vijayalakshmi, T. Gomathi , P. N. Sudha. Removal of Cu(II) and Ni(II) using cellulose extracted from sisal fiber and cellulose-g-acrylic acid copolymer. *Int J Biol Macromol*. 62 (2013) 59-65.
- [68] S. Hokkanen, A. Bhatnagar , M. Sillanpaa. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Res.* 91 (2016) 156-173.
- [69] M. Barsbay, P. A. Kavakh, S. Tilki, C. Kavakh , O. Guven. Porous cellulosic adsorbent for the removal of Cd (II), Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous media. *Radiat. Phys. Chem.* 142 (2018) 70-76.
- [70] L. V. A. Gurgel, O. K. Junior, R. P. d. F. Gil , L. F. Gil. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3077-3083.
- [71] S. Begum, N. Y. Yuhana, N. M. Saleh, N. H. N. Kamarudin , A. Sulong. Review of chitosan composite as a heavy metal adsorbent: Material preparation and properties. *Carbohydr. Polym.* 259 (2021).
- [72] J. Pang , F. Zhang, in: J. Kan , K. Chen (Eds), *Essentials of Food Chemistry*, Springer Singapore. Singapore, 2021, pp. 123-195.
- [73] S. P. Chawla, S. R. Kanatt , A. K. Sharma, in: K. G. Ramawat , J.-M. Mérillon (Eds), *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology*, Springer International Publishing. Cham, 2015, pp. 219-246.

- [74] P. S. Bakshi, D. Selvakumar, K. Kadirvelu , N. S. Kumar. Chitosan as an environment friendly biomaterial - a review on recent modifications and applications. *Int J Biol Macromol.* 150 (2020) 1072-1083.
- [75] M. El Badawy. Chemical modification of chitosan: synthesis and biological activity of new heterocyclic chitosan derivatives. *Polym. Int.* 57 (2008) 254-261.
- [76] C. Escudero-Oñate , E. J. C.-C.-M. F. i. S. Martínez-Francés. A review of chitosan-based materials for the removal of organic pollution from water and bioaugmentation. *Chitin-Chitosan-Myriad Functionalities in Science and Technology.* 1 (2018).
- [77] P. Pal , A. Pal. Modifications of chitosan for cadmium removal: A short review. *J. Polym. Mater.* 34 (2017) 331-341.
- [78] W. Sajomsang. Synthetic methods and applications of chitosan containing pyridylmethyl moiety and its quaternized derivatives: A review. *Carbohydr. Polym.* 80 (2010) 631-647.
- [79] A. Pestov , S. Bratskaya. Chitosan and Its Derivatives as Highly Efficient Polymer Ligands. *Molecules.* 21 (2016).
- [80] Y. Baba, K. Masaaki , Y. Kawano. Synthesis of a chitosan derivative recognizing planar metal ion and its selective adsorption equilibria of copper(II) over iron(III). *React. Funct. Polym.* 36 (1998) 167-172.
- [81] Y. Baba, Y. Kawano , H. Hirakawa. Highly selective adsorption resins. I. Preparation of chitosan derivatives containing 2-pyridylmethyl, 2-thienylmethyl, and 3-(methylthio) propyl groups and their selective adsorption of precious metals. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (1996) 1255-1260.
- [82] S. Y. Bratskaya, Y. A. Azarova, E. G. Matochkina, M. I. Kodess, Y. G. Yatluk , A. V. Pestov. N-(2-(2-pyridyl)ethyl)chitosan: Synthesis, characterization and sorption properties. *Carbohydr. Polym.* 87 (2012) 869-875.
- [83] A. J. Varma, S. V. Deshpande , J. F. Kennedy. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydr. Polym.* 55 (2004) 77-93.
- [84] L. V. Alves Gurgel, R. P. de Freitas , L. F. Gil. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydr. Polym.* 74 (2008) 922-929.

- [85] N. Sawant , A. Salam. Chemically functionalized polysaccharide-based chelating agent for heavy metals and nitrogen compound remediation from contaminated water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (2022) 1250-1257.
- [86] M. H. Rahaman, M. A. Islam, M. M. Islam, M. A. Rahman , S. N. Alam. Biodegradable composite adsorbent of modified cellulose and chitosan to remove heavy metal ions from aqueous solution. *Curr. Res. Green Sustainable Chem.* 4 (2021) 100119.
- [87] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi , S. Haghdoost, in: (Eds), Elsevier. 2021, pp. 1-70.
- [88] J. S. Piccin, T. R. S. A. Cadaval, L. A. A. d. Pinto , G. L. Dotto, in: (Eds), Adsorption processes for water treatment and purification, Springer. 2017, pp. 19-51.
- [89] M. Kasbaji, M. Mennani, N. Grimi, F. J. Barba, M. Oubenali, M. J. Simirgiotis, M. Mbarki , A. Moubarik. Implementation and physico-chemical characterization of new alkali-modified bio-sorbents for cadmium removal from industrial discharges: Adsorption isotherms and kinetic approaches. *Process Biochem.* 120 (2022) 213-226.
- [90] G. L. Dotto, N. P. G. Salau, J. S. Piccin, T. R. S. A. Cadaval , L. A. A. d. Pinto, in: (Eds), Adsorption processes for water treatment and purification, Springer. 2017, pp. 53-76.
- [91] G. Duan, Z. Cao, H. Zhong, X. Ma , S. Wang. Highly efficient poly (6-acryloylamino-N-hydroxyhexanamide) resin for adsorption of heavy metal ions. *J. Environ. Manage.* 308 (2022).
- [92] T. Shi, Z. Xie, Z. Zhu, W. Shi, Y. Liu , M. Liu. Highly efficient and selective adsorption of heavy metal ions by hydrazide-modified sodium alginate. *Carbohydr. Polym.* 276 (2022).
- [93] K. Y. Foo , B. H. Hameed. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *J. Chem. Eng.* 156 (2010) 2-10.
- [94] S. Alila , S. Boufi. Removal of organic pollutants from water by modified cellulose fibres. *Ind. Crops Prod.* 30 (2009) 93-104.
- [95] D. Stollner, F. W. Scheller , A. Warsinke. Activation of cellulose membranes with 1,1'-carbonyldiimidazole or 1-cyano-4-dimethylaminopyridinium tetrafluoroborate as a basis for the development of immunosensors. *Anal. Biochem.* 304 (2002) 157-165.
- [96] R. Paul , G. Anderson. N, N'-Carbonyldiimidazole, a new peptide forming reagent1. *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4596-4600.

- [97] R. Bright, D. J. Dale, P. J. Dunn, F. Hussain, Y. Kang, C. Mason, J. C. Mitchell , M. Snowden. Identification of new catalysts to promote imidazolid couplings and optimisation of reaction conditions using kinetic modelling. *Org. Process Res. Dev.* 8 (2004) 1054-1058.
- [98] F. C. Wu, R. L. Tseng , R. S. Juang. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 798-806.
- [99] L. V. A. Gurgel , L. F. Gil. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine. *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 142-149.
- [100] S. Y. Oh, D. I. Yoo, Y. Shin , G. Seo. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr. Res.* 340 (2005) 417-428.
- [101] Z. H. Wang, Z. J. Yao, J. T. Zhou , Y. Zhang. Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.* 157 (2017) 945-952.
- [102] S. S. Pillai, B. Deepa, E. Abraham, N. Girija, P. Geetha, L. Jacob , M. Koshy. Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 98 (2013) 352-360.
- [103] W. Li, A. Jin, C. Liu, R. Sun, A. Zhang , J. Kennedy. Homogeneous modification of cellulose with succinic anhydride in ionic liquid using 4-dimethylaminopyridine as a catalyst. *Carbohydr. Polym.* 78 (2009) 389-395.
- [104] L. J. Wei, Y. Chen, W. Q. Tan, Q. Li, G. D. Gu, F. Dong , Z. Y. Guo. Synthesis, characterization, and antifungal activity of pyridine-based triple quaternized chitosan derivatives. *Molecules.* 23 (2018).
- [105] A. V. Pestov, S. Y. Bratskaya, Y. A. Azarova, M. I. Kodess , Y. G. Yatluk. N-2-(2-pyridyl)ethyl chitosan: Synthesis in gel and sorption properties. *Russ. J. Appl. Chem.* 84 (2011) 713-718.
- [106] I. Charhouf, A. Bennamara, A. Abourriche, A. Chenite, J. Zhu , M. Berrada. Characterization of a dialdehyde chitosan generated by periodate oxidation. *Biosens.* 16 (2014) 18.
- [107] C. A. Rodrigues, M. C. M. Laranjeira, V. T. de Favere , E. Stadler. Interaction of Cu(II) on N-(2-pyridylmethyl) and N-(4-pyridylmethyl) chitosan. *Polymer.* 39 (1998) 5121-5126.

- [108] F. Ferrero, C. Tonetti , M. Periolatto. Adsorption of chromate and cupric ions onto chitosan-coated cotton gauze. *Carbohydr. Polym.* 110 (2014) 367-373.
- [109] F. Ferrero, M. Periolatto, C. Vineis , A. Varesano. Chitosan coated cotton gauze for antibacterial water filtration. *Carbohydr. Polym.* 103 (2014) 207-212.
- [110] D. Alonso, M. Gimeno, R. Olayo, H. Vazquez-Torres, J. D. Sepulveda-Sanchez , K. Shirai. Cross-linking chitosan into UV-irradiated cellulose fibers for the preparation of antimicrobial-finished textiles. *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 536-543.
- [111] B. Li, M. Li, P. Zhang, Y. Pan, Z. Huang , H. Xiao. Remediation of Cd (II) ions in aqueous and soil phases using novel porous cellulose/chitosan composite spheres loaded with zero-valent iron nanoparticles. *React. Funct. Polym.* 173 (2022).
- [112] M. R. Karim, M. O. Aijaz, N. H. Alharth, H. F. Alharbi, F. S. Al-Mubaddel , M. R. Awual. Composite nanofibers membranes of poly(vinyl alcohol)/chitosan for selective lead(II) and cadmium(II) ions removal from wastewater. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 169 (2019) 479-486.
- [113] I. M'Barek, H. Slimi, A. K. D. AlSukaibi, F. Alimi, R. H. Lajimi, L. Mechi, R. ben Salem , Y. Moussaoui. Cellulose from *Tamarix aphylla*'s stem via acetocell for cadmium adsorption. *Arabian Journal of Chemistry.* 15 (2022).
- [114] K. Manzoor, M. Ahmad, S. Ahmad , S. Ikram. Removal of Pb(ii) and Cd(ii) from wastewater using arginine cross-linked chitosan-carboxymethyl cellulose beads as green adsorbent. *RSC Adv.* 9 (2019) 7890-7902.
- [115] C. Li, M. H. Zhang, H. T. Zhong, H. Z. He, Y. H. Feng , X. C. Yin. Synthesis of a bioadsorbent from jute cellulose, and application for aqueous Cd (II) removal. *Carbohydr. Polym.* 189 (2018) 152-161.
- [116] A. Wattanakornsiri, P. Rattanawan, T. Sanmueng, S. Satchawan, T. Jamnongkan , P. Phuengphai. Local fruit peel biosorbents for lead (II) and cadmium (II) ion removal from waste aqueous solution: A kinetic and equilibrium study. *S Afr J Chem Eng.* 42 (2022) 306-317.
- [117] N. Zhang, G. L. Zang, C. Shi, H. Q. Yu , G. P. Sheng. A novel adsorbent TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibrils modified with PEI: Preparation, characterization, and application for Cu(II) removal. *J. Hazard. Mater.* 316 (2016) 11-18.