



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

TESIS

**ELABORACIÓN DE FIBRAS A BASE DE POLISULFONA
PARA LA EXTRACCIÓN Y PRECONCENTRACIÓN DE
PLOMO EN MEDIO ACUOSO**

**Para obtener el grado de
Maestra en Química**

PRESENTA

Q. Jessica Acuña Nicolás

Directora

Dra. María Elena Páez Hernández

Codirectora

Dra. Irma Pérez Silva

Comité tutorial

Dr. Carlos Andrés Galán Vidal

Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega

Mineral de la Reforma, Hgo., México., mayo 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1319/2023

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente.

El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada "**ELABORACIÓN DE FIBRAS A BASE DE POLISULFONA PARA LA EXTRACCIÓN Y PRECONCENTRACIÓN DE PLOMO EN MEDIO ACUOSO**", realizado por la sustentante **Jessica Acuña Nicolás** con **número de cuenta 339710** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

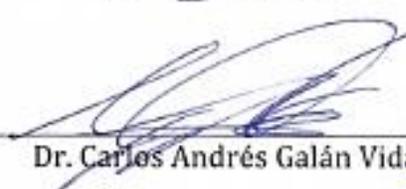
Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 26 de mayo de 2023

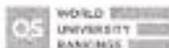
El Comité Tutorial

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> <p>Dra. María Elena Páez Hernández Directora de Tesis</p>		 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> <p>Dra. Irma Pérez Silva Codirectora de tesis</p>
 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> <p>Dr. Carlos Andrés Galán Vidal</p>		 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> <p>Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega</p>

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx



Área
Académica
de Química

Este trabajo de investigación se realizó en el laboratorio 2 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Parte de este trabajo ha sido presentado en los siguientes congresos:



XXXIV Congreso Nacional de Química Analítica y XXIV Simposio Estudiantil, realizado del 21 al 23 de septiembre del 2022 en los Espacios Magnos de la sede Marfil del Campus Guanajuato de la Universidad de Guanajuato, participando con el trabajo “Elaboración de materiales poliméricos a base de polisulfona para la preconcentración de plomo de medios acuosos”, en modalidad oral.



XIII Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química. celebrado del 5 al 7 de octubre de 2022 en modalidad virtual, participando con el trabajo “Elaboración de materiales poliméricos a base de polisulfona para la remoción de plomo de medios acuosos”, en modalidad oral.

Parte de este trabajo ha sido publicado en:



Acuña Nicolás, J., Pérez Silva, I., Ibarra Ortega, I. S., Galán Vidal, C. A. y Páez Hernández, M. E. (2022). Elaboración de materiales poliméricos a base de polisulfona para la remoción de plomo de medios acuosos. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. 8(8), 515-521. ISSN: 2448-6663



Jessica Acuña Nicolás agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (1105576).

AGRADECIMIENTOS

A Dios por estar presente en los momentos difíciles y permitirme alcanzar esta meta.

A mis padres Guadalupe Nicolás y Arturo Acuña por el apoyo y confianza incondicional en mí. Por el esfuerzo y sacrificio que han hecho, gracias.

A mi hermano, por ser mi gran ejemplo a seguir. Por todos los momentos vividos, pero sobre todo por el apoyo incondicional en mis proyectos y decisiones.

A la Dra. Elena por su apoyo, confianza, infinita paciencia y dedicación en la realización de este trabajo. Por los valiosos conocimientos que ha compartido conmigo, lo que me ha permitido crecer profesional y personalmente. Su experiencia y sabiduría han sido esenciales para el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Irma por su orientación, paciencia, amistad y por sus valiosos aportes a lo largo de este proceso. Su apoyo fue fundamental para el éxito de este trabajo.

A mi comité tutorial, el Dr. Carlos Andrés y el Dr. Israel, por su tiempo dedicado y por compartir su experiencia. Sus contribuciones han sido esenciales para obtener los resultados presentados en este trabajo.

A Tane por su ayuda, consejos y apoyo en todo momento, pero sobre todo gracias por su amistad.

Al Dr. Giaan, Hernán, Luz, David, Daniel y Ricardo por los momentos de convivencia que compartimos.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme realizar mis estudios de posgrado a través de la Maestría en Química.

A Dios

A mis padres

A mi hermano

A la Dra. Elena

A la Dra. Irma

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
MARCO TEÓRICO.....	2
1. GENERALIDADES SOBRE PLOMO	2
1.1. Características del plomo.....	2
1.2. El plomo como contaminante.....	2
1.3. Técnicas de extracción y preconcentración de plomo	3
1.3.1. Extracción líquido-líquido	3
1.3.2. Coprecipitación.....	4
1.3.3. Extracción de punto de nube.....	4
1.3.4. Extracción por membranas.....	5
1.3.5. Extracción en fase sólida	6
2. MATERIALES POLIMÉRICOS ADSORBENTES: CONFIGURACIÓN Y ELABORACIÓN	7
2.1. Configuración de los materiales poliméricos	8
2.1.1. Tipo plana	8
2.1.2. Tipo esférica.....	9
2.1.3. Tipo fibra.....	9
2.2. Métodos de elaboración de fibras poliméricas empleadas como adsorbentes	10
2.2.1. Método de electrospinning	10
2.2.2. Método de hilado por centrifugado	11
2.2.2. Método de hilado por soplado	12
3. PROCESOS DE MODIFICACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS ADSORBENTES	13
3.1. Oxidación húmeda	13
3.2. Tratamiento con plasma	14
3.3. Funcionalización química.....	14
3.4. Fijación de cadenas de polímero o injerto	15
3.4.1. Injerto iniciado por medios químicos	15

3.4.2. Injerto iónico	15
3.4.3. Injerto por radiación ..	16
3.4.4. Injerto fotoquímico.....	16
3.4.5. Injerto enzimático.....	17
OBJETIVOS	19
1. OBJETIVO GENERAL	19
2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
METODOLOGÍA	20
1. INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS	20
1.1. Reactivos.....	20
1.2. Instrumentación.....	20
2. FIBRAS POLIMÉRICAS.....	21
2.1. Elaboración	21
2.2. Modificación de las fibras por injerto químico.....	22
2.3. Caracterización de las fibras	23
3. PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCIÓN DE PLOMO EN DISCONTINUO (<i>BATCH</i>).....	24
3.1. Variación de la cantidad de fibras PSf-AA.....	26
3.2. Efecto de pH de la disolución inicial en la extracción de plomo	26
3.3. Variación del tiempo de contacto de las PSf-AA con la disolución de plomo	26
3.4. Efecto de la fuerza iónica de la solución de extracción	26
3.5. Variación de la concentración inicial de plomo	26
3.6. Efectos de interferentes en coexistencia con iones plomo.....	27
4. PROCEDIMIENTO PARA LA RE-EXTRACCIÓN DE PLOMO EN DISCONTINUO (<i>BATCH</i>)	27
5. PROCEDIMIENTO PARA LA PRECONCENTRACIÓN DE PLOMO EN COLUMNA	27
5.1. Influencia del volumen inicial en el proceso de preconcentración	28
5.2. Efecto de la cantidad de masa utilizada en el proceso de preconcentración	28
5.3. Obtención de la correlación entre las cantidades inicial y preconcentrada	28
6. APLICACIÓN EN MUESTRAS REALES DEL PROCESO DE PRECONCENTRACIÓN DESARROLLADO	29

6.1. Determinación de plomo en agua de grifo	29
6.2. Determinación plomo lixiviado en agua en contacto con esmalte vítreo	30

RESULTADOS 31

1. DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES PARA LA ELABORACIÓN DE LAS FIBRAS POLIMÉRICAS	31
1.1. Efecto del flujo en el proceso de elaboración	31
1.2. Evaluación de la distancia entre la boquilla y el colector	31
1.3. Efecto de la concentración de la disolución polimérica	33
1.4. Estudio sobre variables que influyen en el proceso de modificación por injerto	35
2. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS POLIMÉRICAS INJERTADAS	36
2.1. Caracterización de las fibras PSf y PSf-AA mediante FTIR	37
2.2. Caracterización de las fibras PSf y PSf-AA mediante SEM	37
2.3. Estimación de la cantidad de ácido acrílico injertado	38
3. RESULTADOS DE LA EXTRACCIÓN DE PLOMO EN <i>BATCH</i>	39
3.1. Estudio de las variables con mayor influencia en el proceso de extracción	40
3.2. Variación de la concentración de plomo e isothermas de adsorción.....	42
3.3. Efecto de interferentes	44
4. RESULTADOS DE LA RE-EXTRACCIÓN DE PLOMO EN <i>BATCH</i>	46
5. RESULTADOS DE LA PRECONCENTRACIÓN DE PLOMO	46
5.1. Influencia del volumen inicial	47
5.2. Efecto de la cantidad de fibras	47
5.3. Correlación entre las cantidades inicial y preconcentrada	48
6. USO DE LAS FIBRAS DE PSf-AA EN LA PRECONCENTRACIÓN DE PLOMO EN MUESTRAS REALES.....	49
6.1. Determinación de plomo en agua potable.....	49
6.2. Determinación plomo lixiviado en agua en contacto con esmalte vítreo.....	50

CONCLUSIONES 51

REFERENCIAS..... 52

INTRODUCCIÓN

Hasta el día de hoy, la intoxicación por plomo sigue siendo uno de los problemas de contaminación más comunes. Esto se debe a que la exposición a este metal puede ocurrir a través de diversas vías, como la inhalación, la ingesta y el contacto directo con medios que contienen plomo, tales como pintura, alimentos, cosméticos, polvo, suelo, agua, cerámica y medicamentos, entre otros [1]. Además, se sabe que la intoxicación por plomo provoca graves problemas de salud, por lo cual la OMS ha incluido al plomo entre los diez metales que los causan [2]. Al mismo tiempo, se han implementado normas para regular la cantidad de plomo presente en los diferentes medios que entran en contacto con los seres humanos. Por esta razón, en los últimos años, la extracción de iones metálicos ha adquirido una importancia creciente, ya sea para el control de la contaminación, para su recuperación o para su cuantificación.

Las técnicas convencionales que se han utilizado para eliminar iones metálicos incluyen principalmente la precipitación y el intercambio iónico, entre otros. Sin embargo, en ocasiones, estas técnicas no permiten su eliminación cuando los iones se encuentran en concentraciones muy bajas [3]. Por otra parte, los iones metálicos pueden eliminarse mediante adsorción en fase sólida. Para este propósito, se han utilizado adsorbentes como carbón activado y óxidos metálicos, entre otros [4]. Asimismo, se han evaluado diversos materiales poliméricos como adsorbentes, los cuales pueden estar presentes en configuraciones tales como fibras, planas o esféricas [5].

Los materiales poliméricos tipo fibra se caracterizan por tener grandes áreas superficiales, lo que contribuye a alcanzar altos porcentajes de extracción. Con el fin de mejorar las propiedades de adsorción de los materiales poliméricos, han surgido técnicas para su modificación, una de las cuales consiste en injertarles monómeros funcionales. Esto permite una interacción más fuerte con los iones metálicos, logrando una extracción más selectiva hacia un metal en particular y una mayor capacidad de adsorción [6]. Los materiales poliméricos injertados son altamente estables, fáciles de manejar y muestran una fuerte afinidad hacia los iones metálicos, lo cual mejora la capacidad de adsorción y selectividad, al mismo tiempo que permiten realizar procesos de preconcentración para su cuantificación mediante métodos instrumentales convencionales.

Por lo anterior, en este trabajo se preparó un material polimérico injertado que fuera útil para la remoción y cuantificación de iones metálicos, el cual se evaluó por medio de la extracción de plomo ya que, debido a su amplia utilización en diversas aplicaciones industriales, estos iones se encuentran en medios que pueden ser una fuente común de exposición.

MARCO TEÓRICO

1. GENERALIDADES SOBRE PLOMO

1.1. Características del plomo

El plomo es un metal pesado que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre y ha sido distribuido en el ambiente formando parte de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. De acuerdo con las características propias de los compuestos de plomo, estos han tenido distintas aplicaciones las cuales van desde su uso en materiales de plomería (tuberías de agua), en proyectiles, hasta aditivos para combustibles. Otra propiedad que posee el plomo es la facilidad para formar complejos con determinados grupos funcionales, además de ser un metal denso, altamente maleable y estable a la corrosión. Sin embargo, con la evidencia de la toxicidad del plomo y sus efectos adversos en la salud humana, muchas de sus aplicaciones han sido descontinuadas [7].

Algunas de las aplicaciones que permanecen en la actualidad son:

- En la elaboración de cerámicas piezoeléctricas, las cuales son utilizadas en dispositivos electrónicos y están compuestas por un 60% de plomo. Esta es una fuente de contaminación debido a que el plomo se evapora durante la producción del dispositivo, así como al ser desechado [8].
- En la fabricación de vitrocerámicas, cuyas cualidades son: alta densidad, resistencia a la compresión y resistencia a la corrosión ácida, por lo que al desecharse se vuelven un contaminante [9].
- Como parte de las baterías de plomo-ácido gracias a las propiedades de óxido-reducción de este elemento, lo cual permite el almacenamiento de energía eléctrica [10].
- Como aditivo en pinturas debido a sus propiedades altamente protectoras y a que mejoran la adherencia a las superficies. Asimismo, algunos de los compuestos de plomo se han usado como pigmentos, tal es el caso del carbonato de plomo y cromato de plomo [11].

1.2. El plomo como contaminante

La contaminación por plomo ha existido desde la antigüedad provocando una enfermedad que se declaraba como envenenamiento ya que se observaba que causaba problemas a la

salud. Aunque en la literatura de finales de la edad media existen algunos reportes que asocian el plomo con casos de intoxicación, no fue hasta en el siglo XIX cuando se reportó un mayor número de casos clínicos que se podían asociar a la contaminación con plomo. Estos casos fueron reportados durante el periodo de industrialización cuando se generó una contaminación ambiental por tetraetilo de plomo el cual se encontraba en la gasolina. Derivado de este periodo el plomo se convirtió en un alarmante problema de salud pública y ambiental [12].

Hasta el día de hoy, la intoxicación por plomo sigue siendo un problema de contaminación muy común. La exposición a este metal puede ocurrir a través de diferentes vías como inhalación e ingestión, así como por el contacto directo con medios que contienen plomo, tales como pintura, alimentos, cosméticos, polvo, tierra, agua, cerámica y medicamentos [13]. El motivo por el cual el plomo es altamente contaminante es que, al ser un catión divalente, el plomo puede unirse a los grupos sulfhidrilo (tiol) de algunas proteínas, alterando su estructura y su funcionamiento. Por ello, el sistema nervioso central es uno de los sistemas más afectados por esta intoxicación [14].

Por todo lo anterior, la OMS ha incluido al plomo entre los diez metales que causan graves problemas de salud [15]. Como consecuencia ha surgido un creciente interés en desarrollar procesos para una remediación y monitoreo ambiental de las cantidades de plomo en distintos medios [7], al mismo tiempo que ha surgido la necesidad de crear e implementar normas que regulen la cantidad de plomo presente en diversos medios con los que el humano puede entrar en contacto. Asimismo, desde hace varios años diversos investigadores han volcado sus esfuerzos a desarrollar procesos para el monitoreo ambiental de las cantidades de plomo en distintos medios [16].

1.3. Técnicas de extracción y preconcentración de plomo

Existen una variedad de técnicas que han sido reportadas y usadas con éxito para la extracción y preconcentración de plomo, dentro de las cuales se encuentran extracción líquido-líquido, precipitación, extracción del punto de nube y extracción en fase sólida, entre otras. Cada técnica tiene pros y contras y son elegidas de acuerdo con el problema analítico a resolver. A continuación, se describen las más importantes.

1.3.1. Extracción líquido-líquido

La extracción con solventes es de las técnicas más aplicadas en la separación y recuperación de iones metálicos debido a su sencillez, comodidad y amplio alcance. En esta técnica, el metal se distribuye entre dos fases líquidas las cuales son inmiscibles (generalmente una

fase acuosa y una orgánica). En muchos de los casos, la transferencia de iones metálicos de la solución acuosa a la fase orgánica tiene lugar después de una reacción de complejación con un agente extractante. Para la su determinación, el ion metálico se puede medir directamente en el extracto orgánico o se puede realizar una etapa de re-extracción en un medio acuoso, generalmente ácido. Esta técnica puede resultar en un alto factor de enriquecimiento siempre y cuando se utilicen diferentes volúmenes de cada fase (acuosa y orgánica). Como desventaja se debe mencionar que esta técnica puede producir grandes cantidades de disolventes orgánicos tóxicos como residuos [17]. Yadav [18] realizó experimentos de extracción líquido-líquido de plomo utilizando fosfato de tributilo (al 30 %) en metilisobutilcetona (MIBK) en medio ácido y con una fuerza iónica mayor a 5 mol L^{-1} . Para cuantificar a este metal se formó un complejo rojo anaranjado con 4-(2-piridilazo) resorcinol el cual se determinó colorimétricamente. Desafortunadamente, esta técnica requiere una gran cantidad de trabajo manual, es muy sensible a las condiciones de operación, utiliza disolventes costosos y pocos seguros para el medio ambiente, y requiere grandes volúmenes de muestra, que en algunos casos pueden ser de 10 a 25 mL o más [19].

1.3.2. Coprecipitación

La coprecipitación es una de las técnicas de extracción/preconcentraciones más eficientes para iones de metales pesados. La separación del ion metálico consiste en utilizar un sólido(colector) que al reaccionar con el ion metálico forma un precipitado el cual se separa de la solución mediante centrifugación y filtrado de la misma. Las ventajas de esta técnica son su sencillez y la posibilidad de preconcentrar varios iones y ser separados simultáneamente de la matriz. Sin embargo, este proceso es lento y algunas veces las muestras deben conservarse toda la noche para una coprecipitación completa [19]. Un ejemplo es el estudio de Soylak [20] quien propuso un procedimiento de coprecipitación para la determinación de plomo y otros metales pesados utilizando níquel(II)-5-metil-4-(2-tiazolilazo) resorcinol en muestras ambientales tales como agua de grifo, agua de manantial, agua de mar y agua de río, las cuales suelen caracterizarse como una matriz compleja.

1.3.3. Extracción de punto de nube

El fenómeno del punto de nube ocurre cuando un tensioactivo anfótero se encuentra por encima de su concentración micelar crítica, provocando la separación de una solución original en dos fases cuando se calienta a una temperatura llamada temperatura del punto nube. Por encima del punto de nube, se forman micelas a partir de moléculas de surfactante que actúan como un solvente orgánico en la extracción líquido-líquido y los analitos se

reparten entre las micelas y la fase acuosa. Esta técnica ofrece ventajas sobre la extracción líquido-líquido ya que no genera residuos de solventes y una alta extracción, pero una desventaja de esta técnica es su costo [21]. La extracción de punto de nube fue aplicada por primera vez en 1976 por Watanabe y colaboradores, quienes extrajeron Ni(II) de soluciones acuosas después de la complejación con 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) y Triton X-100 como agente de extracción [22]. Desde entonces, el procedimiento continúa usándose se usa en la preconcentración de iones metálicos generalmente mediante la formación de complejos metálicos con un agente complejante (ligante) y bajo la influencia del pH que afecta su formación. Los agentes complejantes más utilizados en esta técnica son colorantes azoicos, ditiocarbamatos y ditizona.

La extracción por punto nube se ha utilizado ampliamente para la preconcentración de iones metálicos de las aguas residuales. Un ejemplo son los iones plomo que se han extraído de muestras de agua dulce y aguas residuales utilizando 8-hidroxiquinolina como agente complejante y Triton X-114 como tensioactivo no iónico, obteniendo factores de preconcentración de 70 y llevando a cabo la cuantificación por absorción atómica de flama [23]. Por otro lado, Candir y colaboradores [24] propusieron un procedimiento para la preconcentración de Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III) y Cd(II) de muestras de agua, alimentos y productos farmacéuticos pero sin el uso de agentes complejantes y usando únicamente al surfactante Tween 80 (monooleato de sorbitán de polietilenglicol).

1.3.4. Extracción por membranas

La extracción por membranas abarca un conjunto de procesos basados en el transporte de uno o más componentes de una mezcla líquida o gaseosa a través de una membrana semipermeable [25].

De una manera más generalizada se puede decir que una membrana es una barrera semipermeable que divide normalmente dos fases acuosas [26]. Esta membrana puede considerarse como una región de discontinuidad interpuesta entre dos fases: la fase de carga, la cual está conformada por una mezcla de componentes, y la fase de descarga, en la cual se deposita el analito de interés permitiendo así su recuperación. El mecanismo por el cual el analito es transportado a través de la membrana dependerá de su naturaleza y estructura, surgiendo así diferentes mecanismos de transporte (**Figura 1**).

El uso de membranas ha sido una alternativa adecuada para reemplazar los procedimientos más tradicionales debido a sus ventajas, como la comodidad, la inocuidad, el bajo costo y la fácil incorporación en sistemas automáticos. En los últimos años, las membranas han desempeñado un papel importante en la extracción líquido-líquido (con impregnación con disolvente) y en la extracción en fase sólida [27]. Un ejemplo de esto son las membranas líquidas soportadas que se han utilizado para la extracción de iones metálicos. En un estudio

específico, se investigó la extracción y reextracción de plomo de una solución acuosa utilizando una membrana que contenía cloruro de trioctil metil amonio (Aliquat 336) mientras que el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) se usó en la fase de descarga. Estos componentes se utilizaron para evaluar su capacidad de extraer plomo de soluciones acuosas modificando variables como el pH de la fase inicial, la concentración de Aliquat336 en la membrana, etc. [28]. En la aplicación por extracción en fase sólida (SPE) se han utilizado para aprovechar sus ventajas, como una alta selectividad y un manejo sencillo [29].

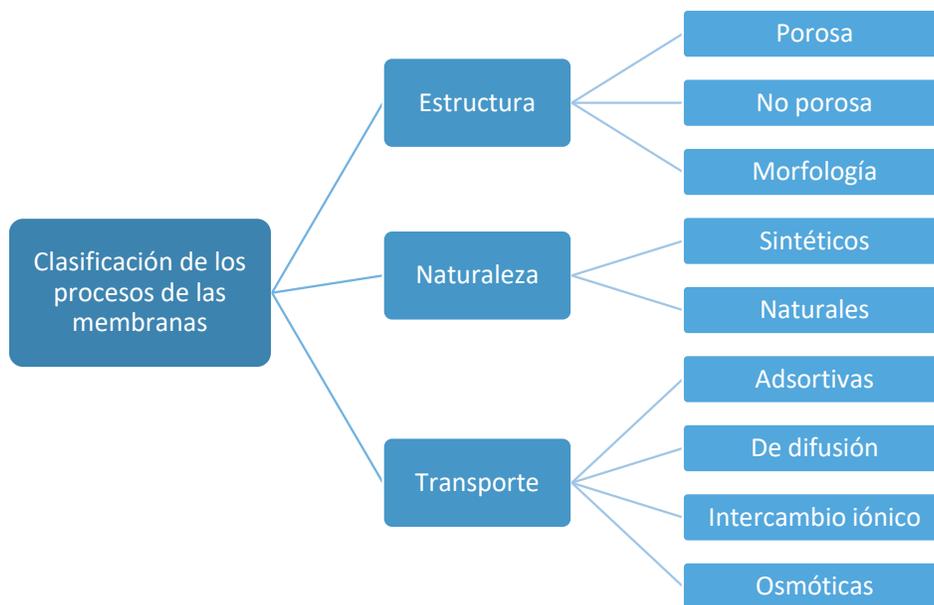


Figura 1. Clasificación de las membranas de acuerdo con su naturaleza, estructura y transporte.

1.3.5. Extracción en fase sólida

La extracción en fase sólida se basa en el reparto de un soluto entre un líquido (matriz de muestra) y una fase sólida (sorbente). El enfoque básico de esta técnica es el contacto de una muestra líquida a través de una columna, soporte, cartucho o tubo que contiene al adsorbente, el cual se encarga de retener las especies de interés; después, la especie retenida se recupera tras la elución con un solvente apropiado.

Entre las técnicas de extracción y preconcentración presentadas, la extracción en fase sólida es una técnica con altos porcentajes de extracción que puede acoplarse con varios instrumentos de detección [30]. Otras ventajas son que los adsorbentes pueden modificarse químicamente con ayuda de reactivos complejantes o alguna sustancia que

contenga grupos funcionales, a la vez que se trata de una técnica que puede implementarse en sistemas automatizados [17, 31].

La extracción en fase sólida ha demostrado su utilidad en la extracción y preconcentración de plomo, por lo que son varios los tipos de sorbentes desarrollados. Algunos de estos se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Ejemplos de sorbentes empleados para la extracción y preconcentración de iones plomo.

Sorbente	Analito	Muestra	Referencia
Azufre empacado en columna	Pb (II) y Cd (II)	Agua corriente, fluvial y residual	[32]
Grafeno con ditizona empacado en columna	Pb (II)	Agua y vegetales	[33]
Gel de sílice modificado con ácido gálico	Pb (II), Cd (II), Cu (II) y Ni (II)	Soluciones sintéticas de mezclas de metales y muestras de agua de río	[34]
Nanotubos de carbono de pared múltiple con tris(2-aminoetil) amina	Pb (II)	Agua	[35]
Membrana de polisulfona con carbón activado	Metales pesados	Agua	[36]
Cápsulas de polisulfona con fosfato de circonio	Pb (II)	Agua	[37]

En el desarrollo de nuevos tipos de adsorbentes con ventajas superiores a los convencionales, los adsorbentes a base de polímeros orgánicos sintéticos se han destacado. A continuación, se dan más detalles sobre estos materiales.

2. MATERIALES POLIMÉRICOS ADSORBENTES: CONFIGURACIÓN Y ELABORACIÓN

Un material polimérico está compuesto por cadenas formadas principalmente por carbono, mientras que los demás átomos pueden ser hidrógeno, oxígeno, nitrógeno o silicio, entre

otros. La unión entre los átomos de carbono está dada principalmente por enlaces covalentes y existe una repetición de unidades la cual conduce a moléculas finales (polímeros) que pueden llegar a ser considerablemente grandes [38].

Desde hace mucho tiempo los materiales poliméricos han tenido diversas aplicaciones. Cuando se utilizan como adsorbentes, una de las características que más influye es su configuración.

2.1. Configuración de los materiales poliméricos

Existen tres tipos principales de configuraciones en las que se pueden elaborar materiales poliméricos adsorbentes [39]; éstas se detallan a continuación.

2.1.1. Tipo plana

Estos materiales se conocen como películas o membranas. El mecanismo de adsorción de los analitos en materiales con esta configuración se basa en diferentes principios; en uno de ellos, el soluto se transporta a través de la película impulsado por diferencias de concentración y/o potencial eléctrico. Cuando el proceso es inducido por una diferencia de concentración a través de la membrana, se denomina diálisis por difusión. Por otro lado, en la electrodiálisis, el transporte de iones es impulsado por diferencias de potencial eléctrico a través de la membrana. En el caso del intercambio catiónico y aniónico, los iones son transportados a través de intersticios entre las cadenas poliméricas cargadas [39].

Los materiales poliméricos en configuración tipo plana se pueden fabricar haciendo precipitar una solución polimérica después de hacerla pasar a través de un molde en forma de ranura plana. Otra forma de obtener películas es mediante el método de calandrado; con este método se le puede dar una superficie lisa o con textura esto dependiendo de la superficie del rodillo que se use. En el caso de que la membrana tenga algún tipo de recubrimiento, éste se hace pasar en conjunto por el rodillo [40].

En algunos laboratorios de investigación los materiales poliméricos en configuración plana se obtienen permitiendo que el disolvente de un volumen conocido de la solución polimérica se evapore luego de colocarla en una superficie de un área definida (método de evaporación del solvente). Otra forma de obtener un material en esta configuración es aplicando una capa de solución polimérica con un enrasador o con una barra Mayer, por ejemplo. En ambos casos, siempre será importante el control del grosor de la película formada [41].

2.1.2. Tipo esférica

Los adsorbentes en forma de perlas, esferas, cápsulas, etc., suelen tener diámetros aproximados de 0.5 mm y pueden ser preparados a partir de polímeros sintéticos y naturales. Estos materiales pueden contener intercambiadores iónicos, grupos formadores de quelatos, ligandos hidrofóbicos y de afinidad, según el tipo y la concentración de los iones objetivo y los iones interferentes.

Esta configuración se utiliza en columnas o lechos, donde los iones objetivo se transportan con un flujo que los hace pasar a través de los espacios intersticiales entre las perlas y se difunden desde la superficie exterior hacia el interior de una perla, llegando así a los grupos funcionales o ligandos [39].

Las perlas de menor diámetro, cuando se empacan en un lecho, garantizan una mayor adsorción de los iones, pero también aumentan la presión operativa, lo que afecta la difusión de los iones. En otras palabras, los materiales esféricos con diámetros más pequeños mejoran la transferencia de masa de los iones y moléculas objetivo en su interior; sin embargo, un lecho lleno de esferas más pequeñas requiere una presión más alta para que los fluidos pasen a través de él. Para superar esto, se ha mejorado la estructura de los adsorbentes favoreciendo la transferencia de masa asistida por convección en lugar de la limitada por difusión, lo cual beneficia la separación [39].

Una forma para obtener esferas es con el método de evaporación de disolvente, el cual consiste en hacer pasar a través de un capilar (o jeringas que determinan el diámetro de la gota) una solución polimérica, para así formar gotas de polímero. Estas se reciben en un disolvente que favorezca su solidificación para finalmente llevar a cabo la evaporación de este [42].

Otra técnica de preparación es la microencapsulación la cual consta de tres pasos: emulsificación de la solución de polímero que encapsula otra sustancia, solidificación de las capas intermedias de las gotitas de doble emulsión y eliminación de la sustancia encapsulada [43].

2.1.3. Tipo fibra

La configuración tipo fibra consiste en filamentos con diámetros pequeños que también se consideran como una hebra de pequeñas cuentas. Los adsorbentes poliméricos en forma de fibra tienen ventajas sobre la configuración esférica, ya que la ruta de transferencia de masa por difusión de los iones es más corta y el área de superficie específica del adsorbente es más grande. Además, una fibra polimérica se puede moldear en varios productos, como trenzas y filtros enrollados [40]. Es por ello que los materiales poliméricos en forma de fibras

poseen gran atractivo para los investigadores debido a sus propiedades y características fisicoquímicas únicas, lo que les proporciona un amplio espectro de aplicaciones comerciales y de investigación.

Dentro de los materiales poliméricos tipo fibra se encuentran las nanofibras, con diámetros que van desde decenas a cientos de nanómetros, una elevada área de superficie específica y una relación de área de superficie a volumen extremadamente altas. Son capaces de formar redes en forma de malla que resultan ser altamente porosas y con interconectividad entre sus poros, lo que las convierte en una opción atractiva para una gran cantidad de aplicaciones avanzadas [44].

Existen técnicas establecidas para la obtención de nanofibras, como el método de electrospinning, y también han surgido métodos emergentes, como el hilado por soplado de solución y el hilado centrífugo [45]. A continuación, se discute cada uno de estos métodos en detalle.

2.2. Métodos de elaboración de fibras poliméricas empleadas como adsorbentes

2.2.1. Método de electrospinning

El método de electrospinning se basa en el uso de soluciones de polímeros con un disolvente volátil en una relación porcentual de 5:30 (polímero:solvente). Una vez obtenida la solución polimérica, se la empuja a una velocidad específica a través de la punta de una jeringa (hiladora) mediante un bombeo externo. Las concentraciones de solvente proporcionan las propiedades viscoelásticas necesarias para la formación de la fibra. Luego, se aplica un voltaje eléctrico entre la punta (aguja metálica) y el colector que se coloca a una cierta distancia. El sesgo de voltaje eléctrico, normalmente de 10-40 kV (en algunos casos hasta 100 kV), induce la formación de la fibra (ver **Figura 2**) [45].

El método de electrospinning presenta varias ventajas. Puede ser utilizado con una amplia variedad de materiales, como polímeros, óxidos de metal, cerámicas, carbono, entre otros. Este método puede ser escalado para la producción industrial y las nanofibras pueden depositarse sobre diversos sustratos, como metales, vidrio, mallas microfibras, entre otros. Además, es posible coleccionar diferentes nanoestructuras fibrosas en un solo colector durante su elaboración [45].

No obstante sus ventajas, es importante tener en cuenta algunos aspectos a considerar cuando se preparan fibras por este método: las nanofibras obtenidas deben ser fáciles de

recolectar, su diámetro debe ser uniforme y controlable, y la superficie de la fibra debe estar libre de defectos o bien, estos deben ser controlables [45].

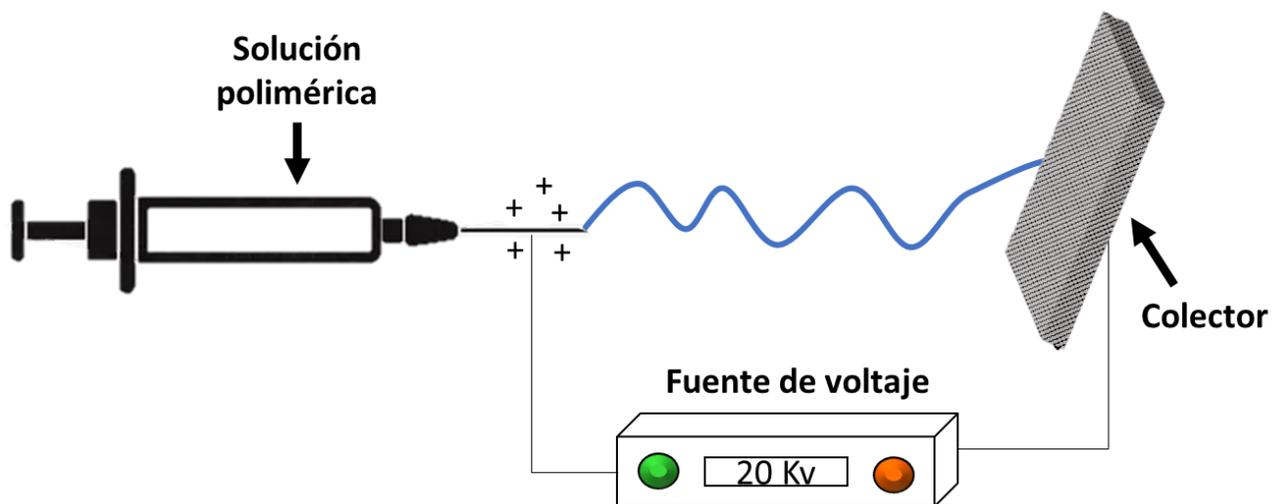


Figura 2. Esquema del método de *electrospinning*.

2.2.2. Método de hilado por centrifugado

En el método de hilado por centrifugado, las fibras se obtienen mediante la ayuda de las fuerzas centrífugas, como en la producción de algodón de azúcar. El diseño consta de un cabezal giratorio en forma de cilindro el cual recolecta las fibras obtenidas de la dispersión de la solución polimérica por las fuerzas centrífugas. El diámetro y la longitud de la boquilla son el factor más importante para controlar el diámetro y la morfología de la fibra. En comparación con otros métodos, el hilado centrífugo no requiere de un alto voltaje, da altos rendimientos de producción, tiene una estructura simple, es respetuoso con el medio ambiente y se puede utilizar con una gran variedad de polímeros [45, 46].

El funcionamiento de este método depende de la solución polimérica la cual alimenta una cámara giratoria con ayuda de una bomba; la cámara giratoria consta de dos o más orificios y cuando la fuerza centrífuga supera cierto límite (dependiendo de la tensión superficial y la viscosidad de la solución), los chorros de polímero salen de los orificios, se alargan y el disolvente se evapora hasta que las fibras alcanzan el plano colector (**Figura 3**). Si esta distancia es corta, no habrá suficiente tiempo para permitir la evaporación del solvente [44, 45].

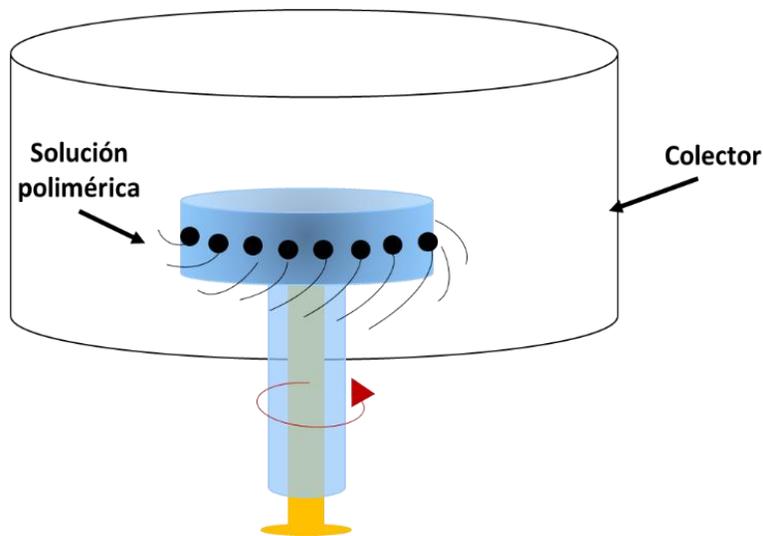


Figura 3. Esquema del dispositivo de hilado por centrifugado.

2.2.2. Método de hilado por soplado

El soplado de solución es un método práctico de obtención de nanofibras que no requiere de un voltaje, ya que utiliza aire comprimido como fuerza impulsora para la formación de las fibras [46]. En este método, una solución polimérica se expulsa a través de una boquilla utilizando gas comprimido, que también facilita la evaporación del solvente (ver **Figura 4**).

Los parámetros que influyen en este proceso son la presión del gas, la tasa de inyección de la solución, la distancia entre la boquilla y el colector, y el diámetro de la boquilla [45]. La solución de polímero sale de la boquilla en forma de múltiples hilos debido a las fuerzas de estiramiento del gas que cambian a alta velocidad. Las altas fuerzas de cizallamiento en la interfaz gas/solución provocan el secado de la solución polimérica [45, 46].

Este método presenta como ventaja una alta tasa de alimentación que aumenta la eficiencia de producción y la capacidad de controlar fácilmente la relación entre el flujo de gas y la tasa de alimentación de la solución. Sin embargo, es importante controlar la distancia entre la boquilla y el colector para permitir la evaporación del solvente y la solidificación de las fibras, ya que una distancia inadecuada puede dar lugar a la formación de una película en lugar de fibras [46].

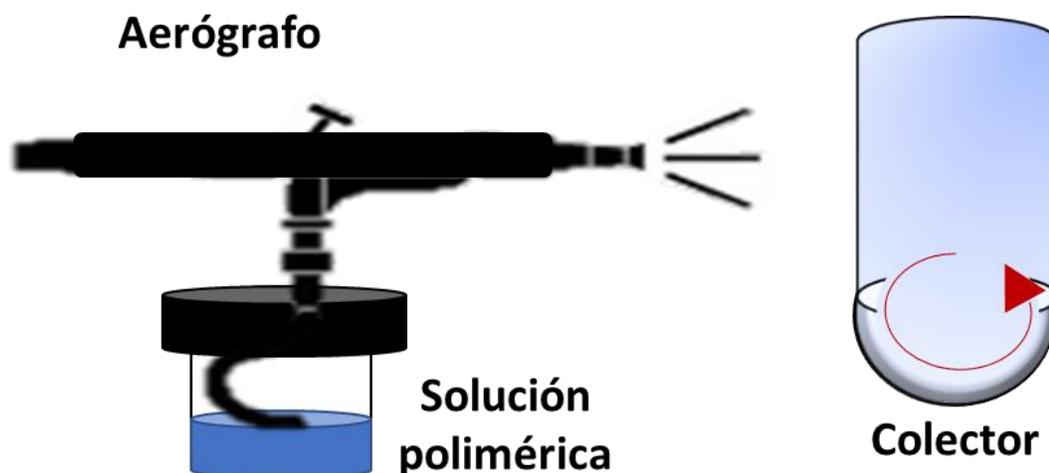


Figura 4. Esquema del procedimiento de la técnica de hilado por soplado.

En general un material polimérico en configuración tipo fibra ha demostrado poseer diversas ventajas sobre otros materiales: es ligero, de fácil manejo, se puede obtener en diferentes longitudes y posee una mayor área superficial lo cual implica un mayor número de sitios activos. Adicionalmente, las fibras se pueden modificar con éxito mediante el injerto de un grupo funcional que mejore sus propiedades para un uso específico.

3. PROCESOS DE MODIFICACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS ADSORBENTES

Las propiedades de un polímero pueden modificarse para que estos cumplan con una aplicación determinada. Existen distintos métodos para modificar químicamente las superficies de polímeros, las cuales pueden ser: oxidación húmeda, tratamiento con plasma, funcionalización mediante síntesis orgánica y por unión de cadenas poliméricas. A continuación, se describen brevemente cada uno de estos métodos [47, 48].

3.1. Oxidación húmeda

Uno de los primeros tratamientos utilizados para la modificación de la superficie de polímeros es la exposición a reactivos oxidantes como ácido crómico, ácido nítrico o permanganato de potasio, los cuales dan como resultado una oxidación general del

material, formando grupos carbonilo, hidroxilo y ácidos carboxílicos en la superficie del polímero, mientras que cuando el tratamiento incluye ácido sulfúrico, se lleva a cabo una sulfonación [49]. La introducción de estos grupos funcionales que contienen oxígeno aumenta la polaridad y el potencial de formación de puentes de hidrógeno, lo que a su vez mejora la humectabilidad del material. Sin embargo, los resultados de este tratamiento a menudo son complejos ya que las condiciones son agresivas desde el punto de vista químico y tienden a dañar la superficie del polímero, afectando así su resistencia [47].

3.2. Tratamiento con plasma

El tratamiento de exposición de plasma surgió en 1950 y se emplea desde entonces para varios propósitos [50]. Puede utilizarse para limpiar o grabar un polímero utilizando para ello un gas inerte como el argón; también se puede utilizar para introducir grupos funcionales en la superficie del polímero para lo cual se utilizan gases reactivos como aire, oxígeno y agua. Los plasmas de vapor introducen grupos funcionales que contienen nitrógeno, como amoníaco y aminas.

Además de lo anterior, el tratamiento con plasma se puede utilizar para depositar monómeros sobre sustratos de polímeros, lo que requiere que el plasma se genere a partir de gases de monómeros orgánicos que se depositarán y polimerizarán (e incluso podrán entrecruzarse) para formar una capa. Una de las desventajas de este tratamiento es la formación de radicales libres en el sustrato que reaccionan con el aire exterior cuando el polímero se retira del cámara de tratamiento; considerando esto los resultados se vuelven difíciles de predecir [51, 47].

3.3. Funcionalización química

En este caso, la introducción de grupos funcionales específicos en las superficies poliméricas por compuestos orgánicos definidos se lleva a cabo por medio de reacciones iónicas o polares en lugar de reacciones de radicales libres. Por lo tanto, las superficies poliméricas adecuadas para este tipo de modificación deben tener sitios que sean vulnerables a un ataque electrofílico o nucleofílico, cuyas estructuras incluyen anillos de benceno, grupos hidroxilo, dobles enlaces, halógenos, etc. En este tratamiento existe una mejor unión de los grupos funcionales. Alternativamente, la bromación y la nitración han sido la base para unir grupos funcionales específicos, por ejemplo, al anillo de benceno [47].

3.4. Fijación de cadenas de polímero o injerto

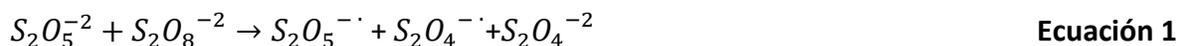
La unión covalente de cadenas poliméricas a un sustrato polimérico puede lograrse mediante la técnica de polimerización por injerto, donde la síntesis se realiza utilizando un monómero que se injerta directamente en los sitios reactivos de la superficie del sustrato. Esta técnica generalmente se basa en reacciones por radicales libres, aunque existen varios tipos de injertos disponibles [47]. Entre los métodos de modificación de polímeros, el injerto se considera uno de los más prometedores para incorporar una variedad de grupos funcionales en un polímero, lo que a su vez mejora sus propiedades [51].

Recientemente se han propuesto una variedad de tecnologías para mejorar las propiedades superficiales de los polímeros, entre los que se encuentra el injerto superficial de polímeros [48]. Aunque se trata de una tecnología bastante nueva, el injerto en la superficie de un polímero ofrece varios medios para dar a los polímeros nuevas funcionalidades [52]. Los tipos más importantes de injertos se describen brevemente a continuación:

3.4.1. Injerto iniciado por medios químicos

Este tipo de injerto se lleva a cabo mediante radicales libres, los cuales provienen de un iniciador y son transferidos al sustrato para formar los copolímeros de injerto [51].

Uno de los métodos más comunes para generar radicales libres es mediante una reacción redox de compuestos orgánicos o inorgánicos. Este método es bien conocido por su alta efectividad en condiciones suaves [53]. Hay variedades de parejas redox inorgánicas que pueden iniciar polimerizaciones por radicales libres. Por ejemplo, persulfato de amonio (iniciador) y metabisulfito de potasio (agente oxidante) como se muestra en la siguiente reacción (**Ecuación 1**) [54].



3.4.2. Injerto iónico [51]

Se lleva a cabo utilizando un iniciador químico para formar centros catiónicos o aniónicos que iniciarán el proceso de injerto. Comúnmente para llevar a cabo un injerto iónico con un centro catiónico, se utilizan suspensiones de metales alcalinos en una base de Lewis líquida. Un ejemplo son los compuestos organometálicos los cuales son iniciadores útiles para este fin. Los alquilos de aluminio (R_3Al) y los polímeros base en su forma de halogenuro (P-Cl)

interactúan para formar iones carbonio a lo largo de la cadena del polímero a injertar, lo que conduce a la copolimerización.

El injerto iónico también puede llevarse a cabo a través de la formación de un centro aniónico utilizando un metóxido de los metales alcalinos para formar el alcóxido del polímero base, que reacciona con el monómero para formar el injerto.

3.4.3. Injerto por radiación [51]

La irradiación de macromoléculas puede provocar la fisión homolítica, formando radicales libres en el polímero. El medio en el que se realiza la irradiación es importante ya que la presencia de aire puede dar lugar a la formación de peróxidos en el polímero. La vida útil del radical libre depende de la naturaleza del polímero base. El proceso de injerto puede llevarse a cabo de tres formas diferentes:

Cuando se hace una pre-irradiación, la columna del polímero base es irradiada en vacío o en presencia de un gas inerte para formar radicales libres. El sustrato de polímero irradiado es luego tratado con el monómero en estado líquido o vapor, o como una solución en un disolvente adecuado.

En el caso de la peroxidación, el polímero base se somete a radiación de alta energía en presencia de aire u oxígeno para formar hidroperóxidos o diperóxidos, dependiendo de la naturaleza del esqueleto polimérico y las condiciones de irradiación. Los productos peroxi estables son tratados con el monómero a una temperatura más alta, donde los peróxidos se descomponen en radicales, que posteriormente inician el injerto.

Por otro lado, en la técnica de irradiación mutua, el polímero y los monómeros se irradian simultáneamente para formar radicales y su posterior adición.

3.4.4. Injerto fotoquímico

El uso de radiación ultravioleta puede ser una buena técnica para el injerto superficial de polímeros [55]. Cuando un cromóforo en una macromolécula absorbe luz, pasa a un estado excitado que puede descomponerse en radicales libres reactivos, donde el proceso de injerto es iniciado. Si la absorción de la luz no conduce a la formación de radicales libres a través de la ruptura de enlaces, este proceso puede ser promovido por la adición de fotosensibilizadores. Así, el sensibilizador forma radicales libres que pueden sufrir difusión para que extraigan átomos de hidrógeno del polímero base, produciendo los sitios de radicales requeridos para injerto (los radicales se producen uniformemente sobre un polímero por irradiación con un haz de electrones) [51]. Con esta técnica se pueden

producir altas concentraciones de especies activas en la interfaz entre el polímero del sustrato y la solución de monómero que contiene un sensibilizador cuando se aplica radiación UV a través del polímero [55].

3.4.5. Injerto enzimático

El principio del injerto enzimático es utilizar una enzima, la cual inicia la reacción de injerto químico. Estas enzimas generan radicales en las estructuras poliméricas que luego pueden reaccionar con el monómero para lograr el injerto [51].

Los injertos se pueden llevar a cabo una vez ya fabricadas las fibras independientemente del método de obtención que se use. A continuación, se muestran algunos ejemplos de injertos que se llevaron a cabo en materiales poliméricos y el uso que se dio al material elaborado en la extracción de iones metálicos (**Tabla 2**).

Tabla 2. Ejemplos de injertos realizados en diferentes polímeros para la extracción de iones metálicos.

Material polimérico	Injerto	Tipo de injerto	Analito	Referencia
Fibras de celulosa	Poliacrilonitrilo (PAN)	Medios químicos	Au(III), Pd(II) y Ag(I)	[56]
Fibras de polipropileno	Metacrilato de glicidilo con ácido fosfórico	Radiación	Cu(II), Ca(II) y Pb(II)	[57]
Membranas y fibras de polisulfona	Poliacrilonitrilo (PAN)	Medios químicos	Pb(II), Cu(II), Cd(II) y Fe(II)	[58]
Fibras de poli(tereftalato de etileno) (PET)	Ácido itacónico y acrilamida	Medios químicos	Cu(II), Ni(II) y Co(II)	[59]
Fibras de polipropileno	Ácido acrílico	Plasma	Mn(II), Al(III), Cu(II), Ni(II) y Zn(II)	[60]

Por lo descrito anteriormente, la finalidad de este estudio se centra en la búsqueda de nuevas alternativas de extractantes basadas en el uso de materiales poliméricos modificados para el análisis de plomo, así como preconcentrar muestras acuosas a niveles tales que permitan la cuantificación de plomo por métodos instrumentales convencionales. Los objetivos planteados para abordar este estudio se presentan a continuación.

OBJETIVOS

1. OBJETIVO GENERAL

- Obtener una fibra a base de polisulfona injertado con ácido acrílico para la extracción de iones plomo en medios acuosos.

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener una fibra base de polisulfona con injertos de ácido acrílico.
- Desarrollar un proceso de preconcentración para iones plomo de medios acuosos empleando las fibras de polisulfona con injertos de ácido acrílico, mediante la técnica de extracción en fase sólida.

METODOLOGÍA

1. INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS

1.1. Reactivos

Todas las soluciones acuosas se prepararon utilizando agua desionizada con una resistividad de 18.2 M Ω ·cm obtenida de un sistema Milli-Q Academic (Millipore). Todos los reactivos utilizados en este trabajo se emplearon sin modificar y se suministraron en grado ACS, a menos que se indique lo contrario. A continuación se detallan los reactivos utilizados: Polisulfona (PSf) (Aldrich, $M_n = 26,000 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Cloroformo (J.T. Baker, 99.9%); Acetona (J.T. Baker, 99.9%); Alcohol Etílico Desnaturalizado (Comercial, 70%); Rojo de alizarina (Sigma Aldrich); Persulfato de amonio (Merck); Metabisulfito de potasio (Sigma, 98%); Ácido acrílico (AA) (Aldrich, 99%); Azul de toluidina (TBO) (Sigma); Nitrato de plomo (J.T. Baker, 99.3%); Nitrato de potasio (Aldrich, 99%); Hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich, 98%); Ácido nítrico (J.T. Baker, 69%); Nitrato de níquel (Meyer); Nitrato de zinc (J.T. Baker); Nitrato de cobre (Meyer); Nitrato de cadmio (Meyer); EDTA sal disódica dihidratada (J.T. Baker, 99%).

1.2. Instrumentación

Los experimentos que involucraron la detección espectrofotométrica se realizaron empleando un espectrofotómetro UV/Vis modelo Lambda 40 (Perkin-Elmer) con una celda de cuarzo de 1.0 cm de paso óptico.

El análisis morfológico de las fibras se realizó con un microscopio digital (ProScope Hr, 400x) y mediante microscopía electrónica de barrido con un equipo JEOL IT 300. Asimismo, se usó un espectrofotómetro Infrarrojo Perkin Elmer System 2000 con transformada de Fourier para la obtención de los espectros IR.

Para la determinación de la concentración de plomo en medios acuosos se empleó un espectrofotómetro de Absorción Atómica SpectrAA 880 (Varian) con atomización por llama o con horno de grafito (GTA-100) (Varian).

2. FIBRAS POLIMÉRICAS

2.1. Elaboración

La solución polimérica utilizada para la elaboración de las fibras se preparó pesando la cantidad correspondiente del polímero polisulfona, que posteriormente se agitó durante 4 horas a 25°C en una mezcla binaria compuesta por cloroformo y acetona (proporción 4:1 (v/v)). Posteriormente la solución homogénea del polímero polisulfona (PSf) resultante se sometió a la técnica de hilado por soplado utilizando un aerógrafo comercial con una boquilla de 0.8 mm de diámetro (**Figura 5**) [46]. Las hebras solidificadas (fibras) se recogieron en un colector de aluminio, el cual se secó a temperatura ambiente durante 12 horas. Posteriormente, el aluminio se sumergió en etanol comercial para facilitar la separación de las fibras.

En el proceso de elaboración de las fibras poliméricas se evaluó mediante la modificación de la concentración de polisulfona (8, 9, 10 y 11% (p/v)), la distancia entre el aerógrafo y el colector (10, 15 y 20 cm), así como el flujo de salida (5.4 mL min⁻¹ a 8.2 mL min⁻¹).

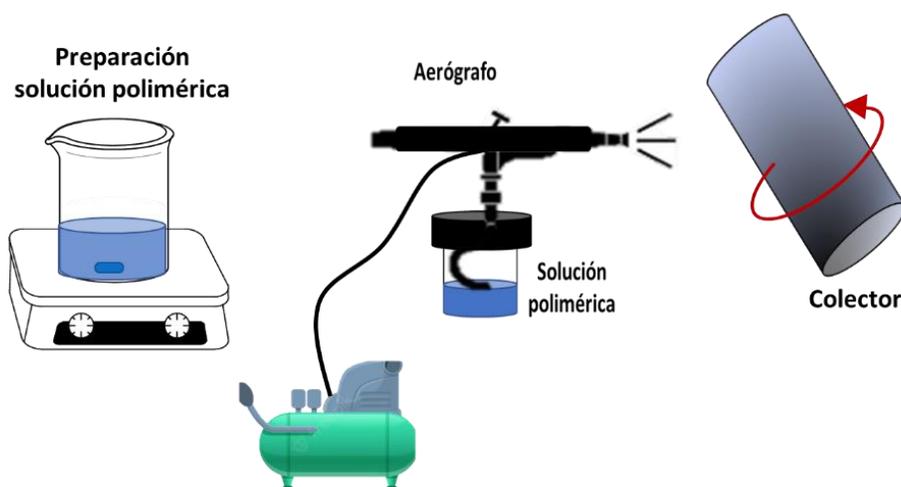


Figura 5. Esquema del proceso de obtención de las fibras.

Por otro lado, para complementar los resultados de las microfotografías, se llevó a cabo un estudio para evaluar cuantitativamente la capacidad de extracción de las fibras obtenidas bajo los parámetros encontrados como óptimos. Para ello, se colocaron en sistemas en *batch* 10 mg de fibra de PSf con 5 mL de una solución acuosa del colorante rojo de alizarina a una concentración de 20 mg L⁻¹, las cuales permanecieron en agitación durante 12 horas.

La capacidad de absorción de las fibras se determinó cuantificando la concentración del colorante antes y después del contacto con las fibras de PSf, mediante espectrofotometría UV/Vis.

2.2. Modificación de las fibras por injerto químico

Antes de someterlas al proceso de injerto, las fibras se cortaron a un tamaño apropiado (aproximadamente de 25 mm²) para facilitar el contacto con las soluciones utilizadas en el proceso. Posteriormente, una cantidad conocida de fibra de polisulfona se dejó en contacto durante 20 minutos con la disolución iniciadora de persulfato de amonio /metabisulfito de potasio con un volumen de 125 veces la cantidad de fibra [41]. Transcurrido ese tiempo, se añadió una disolución de ácido acrílico (AA) de concentración conocida en una relación de volumen de 200 veces la cantidad de fibra, durante 100 minutos. En ambos pasos la temperatura se mantuvo controlada. Por último, las fibras injertadas (PSf-AA) se lavaron con agua desionizada (**Figura 6**) para después secar a temperatura ambiente durante 12 horas.

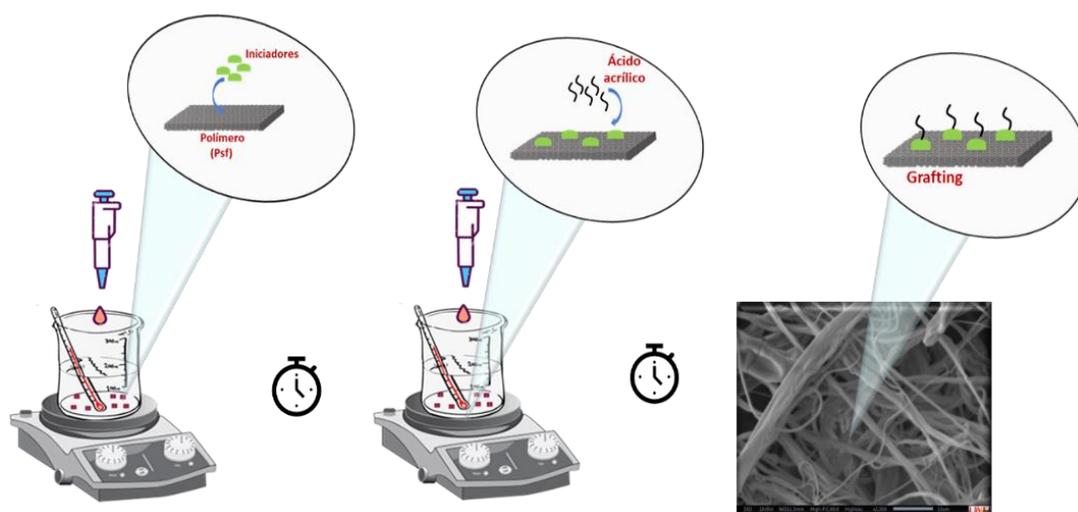


Figura 6. Esquema del proceso de injerto.

El proceso de injerto se estudió mediante un diseño experimental factorial 2³ teniendo como variable de salida el porcentaje de extracción de plomo. Las variables estudiadas y los respectivos niveles, así como los experimentos resultantes se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Experimentos realizados para la evaluación de las variables que influyen en el proceso de injerto.

Experimento	Concentración de la solución iniciadora (mol L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Concentración de ácido acrílico (mol L ⁻¹)
1	0.0150	20	1.0000
2	0.0300	20	1.0000
3	0.0150	55	1.0000
4	0.0300	55	1.0000
5	0.0150	20	1.6000
6	0.0300	20	1.6000
7	0.0150	55	1.6000
8	0.0300	55	1.6000

2.3. Caracterización de las fibras

Las fibras de polisulfona (PSf) se analizaron con un microscopio digital para poder determinar las características morfológicas (cantidad de fibras y presencia de nódulos) de acuerdo con las variables que influyen en el proceso de elaboración.

Como parte de la caracterización de las fibras injertadas se obtuvieron espectros infrarrojos FTIR para confirmar el injerto de AA en la PSf. De igual forma se analizaron las fibras de polisulfona sin injertar (PSf).

Las morfologías superficiales de PSf-AA y PSf se examinan utilizando microscopía electrónica de barrido con un aumento de x200. Para facilitar el análisis, se aplicó un recubrimiento de oro sobre las fibras utilizando un metalizador al vacío del mismo equipo. Las micrografías electrónicas de barrido se capturaron a un voltaje de 10 kV.

La estimación de la cantidad de injerto se realizó mediante la técnica del azul de toluidina (TBO) [61]. Para estimar cuantitativamente la concentración de grupos COOH provenientes del injerto de AA y disponibles en las fibras, se realizaron extracciones en *batch* del colorante azul de toluidina (TBO). El procedimiento consistió en añadir 10 mL de una solución acuosa de azul de toluidina 0.02 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a una muestra de 30 mg de fibra permitiendo su interacción durante 12 horas con una agitación constante de 200 rpm. La diferencia de absorbancia de la disolución acuosa antes y después de la extracción permitió

la cuantificación del número de grupos carbonilo cuando se analizó espectrofotométricamente a una longitud de onda de 630 nm. Previamente se elaboró una curva de calibración para concentraciones conocidas de TBO.

3. PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCIÓN DE PLOMO EN DISCONTINUO (*BATCH*)

Para los experimentos de extracción en *batch* se pesó una cantidad determinada de fibra de PSf-AA preparada bajo las condiciones óptimas de los experimentos realizados; éstas se mezclaron y agitaron con la disolución de 10 mg L^{-1} de plomo durante un tiempo fijo (proceso en *batch*) (**Figura 7**). Posteriormente se separaron las fibras de la solución acuosa, la cual se analizó en un equipo de absorción atómica por llama para determinar el contenido de plomo.

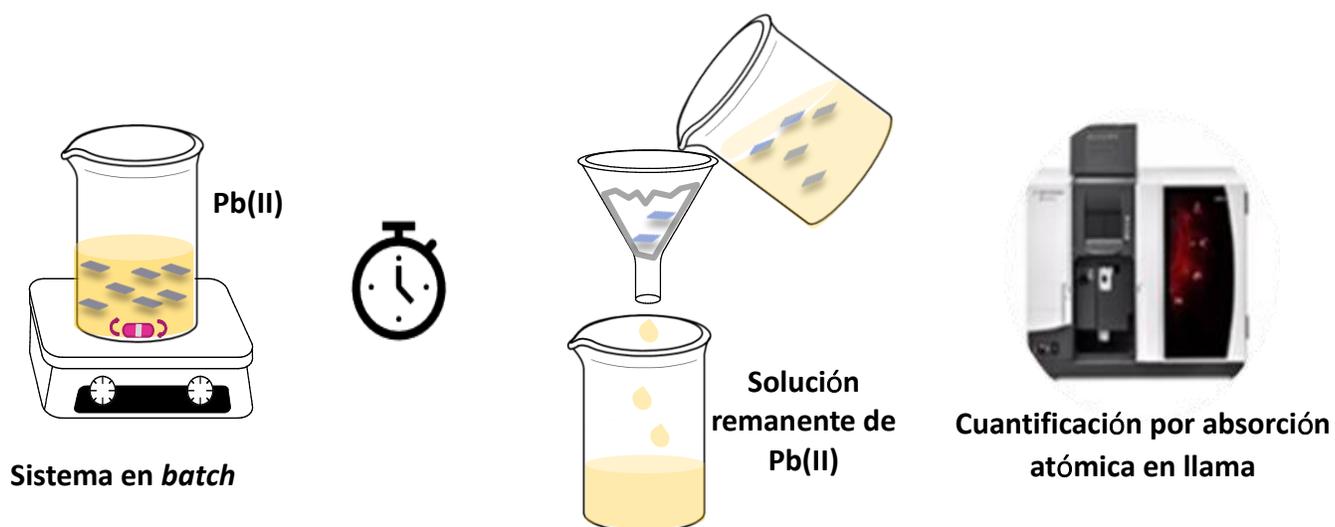


Figura 7. Procedimiento para la extracción de plomo.

La extracción de plomo se evaluó variando la cantidad de fibra usada, el pH de la disolución de extracción, la fuerza iónica de la solución y el tiempo de contacto de la disolución con las fibras. A fin de conocer las mejores condiciones para el proceso de extracción se realizó un diseño experimental factorial 2^4 (**Tabla 4**). Los detalles de cada proceso se describen a continuación.

Tabla 4. Experimentos realizados para la evaluación de las variables que influyen en el proceso de extracción.

Experimento	pH solución acuosa	Tiempo de contacto (minutos)	Fuerza iónica (mol L ⁻¹)	Masa de fibra PSf-AA (mg)
1	5	20	0.0010	10
2	6	20	0.0010	10
3	5	90	0.0010	10
4	6	90	0.0010	10
5	5	20	0.1000	10
6	6	20	0.1000	10
7	5	90	0.1000	10
8	6	90	0.1000	10
9	5	20	0.0010	20
10	6	20	0.0010	20
11	5	90	0.0010	20
12	6	90	0.0010	20
13	5	20	0.1000	20
14	6	20	0.1000	20
15	5	90	0.1000	20
16	6	90	0.1000	20

3.1. Variación de la cantidad de fibras PSf-AA

La cantidad de fibra de PSf-AA utilizada en la extracción se evaluó en dos niveles, 10 mg y 20 mg, con el propósito de observar el proceso de extracción con esas masas en el diseño experimental. Se utilizaron 5 mL de una solución de plomo con una concentración de 10 mg L⁻¹. Estas cantidades se seleccionaron teniendo en cuenta la facilidad de manipulación en sistemas en *batch* y con el objetivo de reducir los costos del proceso en estudio.

3.2. Efecto de pH de la disolución inicial en la extracción de plomo

Otra variable que influye en el proceso de extracción de plomo es el pH de la disolución de extracción el cual se ajustó empleando disoluciones de hidróxido de sodio o ácido nítrico, evaluando valores de pH en dos niveles, 5 y 6.

3.3. Variación del tiempo de contacto de las PSf-AA con la disolución de plomo

El tiempo de contacto es crucial para la evaluación de la rapidez del proceso de extracción. Este parámetro se evaluó en dos niveles, 20 y 90 min, de acuerdo con información reportada en estudios previos [62].

3.4. Efecto de la fuerza iónica de la solución de extracción

La extracción de plomo se ve afectada por la fuerza iónica de la solución por lo cual se evaluó en el diseño experimental en dos niveles 0.001 y 0.1 mol L⁻¹. La fuerza iónica se ajustó con nitrato de potasio.

3.5. Variación de la concentración inicial de plomo

Con el objetivo de determinar las mejores condiciones para la extracción de plomo, se llevó a cabo un estudio para analizar el efecto de la concentración inicial de plomo. Para ello, se realizaron experimentos aumentando la cantidad de masa de las fibras con el fin de evitar la saturación y poder realizar un estudio de isoterma. Se utilizaron 30 mg de fibras de PSf-

AA junto con 5 mL de una solución de plomo a pH 5 y una fuerza iónica de 0.1 mol L^{-1} . Las concentraciones de plomo se variaron entre 1 y 100 mg L^{-1} .

3.6. Efectos de interferentes en coexistencia con iones plomo

Para evaluar la selectividad de las fibras de PSf-AA se evaluaron interferentes comunes que se han reportado en coexistencia con plomo: níquel, zinc, cobre y cadmio. Se prepararon soluciones de plomo con cada interferente (mezclas binarias), para lo cual se emplearon 5 mL de cada mezcla binaria con las proporciones de 0.5:1, 1:1 y 1.5:1 (mol interferente: mol Pb) en sistemas en *batch*.

4. PROCEDIMIENTO PARA LA RE-EXTRACCIÓN DE PLOMO EN DISCONTINUO (*BATCH*)

Después del proceso de extracción, las fibras fueron filtradas y lavadas con agua desionizada, para nuevamente colocarlas en sistemas en *batch* con 5 mL de uno de los agentes eluyentes evaluados: EDTA y HNO_3 . La mezcla se dejó en agitación durante 5 min con la finalidad de eluir el plomo retenido en las fibras de PSf-AA.

5. PROCEDIMIENTO PARA LA PRECONCENTRACIÓN DE PLOMO EN COLUMNA

Se evaluó la preconcentración de plomo en sistemas en columna para facilitar el análisis de las variables que influyen en este proceso. Este estudio se realizó en dos etapas: inicialmente se empacó una determinada cantidad de fibras PSf-AA a través de las cuales se hizo pasar un volumen determinado de una solución que contenía plomo, con ayuda de una bomba peristáltica (flujo de 5 mL min^{-1}) (**Figura 8**).

Después del proceso de extracción se hizo un lavado con agua desionizada la cual se hizo pasar por la columna con la ayuda de la bomba peristáltica. Finalmente, en la segunda etapa se hizo pasar un volumen de 5 mL de una disolución acuosa de ácido nítrico de concentración 1 mol L^{-1} , con la finalidad de eluir el plomo retenido en las fibras de PSf-AA y preconcentrarlo.

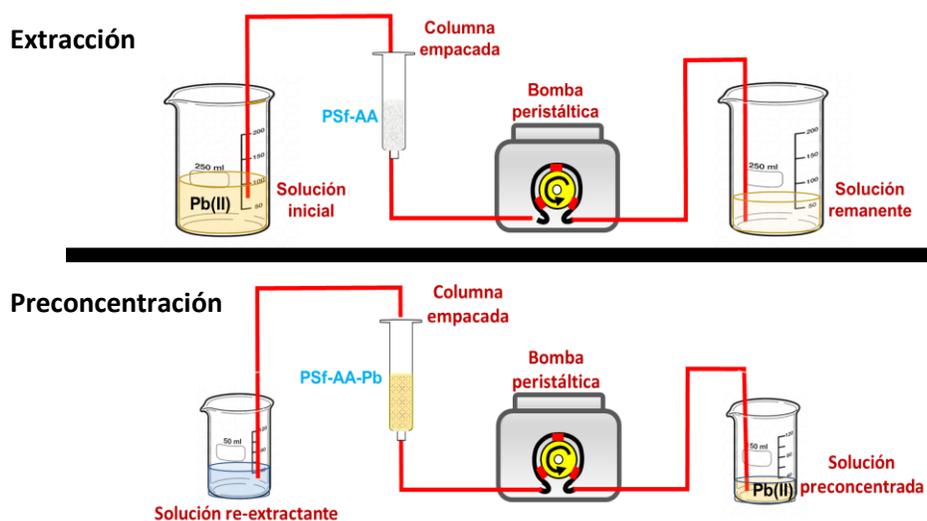


Figura 8. Esquema del proceso de preconcentración de plomo.

5.1. Influencia del volumen inicial en el proceso de preconcentración

Se estudiaron volúmenes de 50 a 200 mL de la solución inicial de 1 mg L^{-1} de plomo, la cual se hizo pasar a través de una columna empacada con 30 mg de fibras de PSf-AA, siguiendo el procedimiento que se muestra en la **Figura 8**.

5.2. Efecto de la cantidad de masa utilizada en el proceso de preconcentración

Con la finalidad de contar con un mayor número de sitios activos y en consecuencia mejorar el factor de preconcentración, se aumentó la cantidad de fibra empacada en la columna. De esta forma se evaluaron cantidades de 30, 40 y 50 mg de fibra, que se puso en contacto con 100 mL (volumen determinado en estudios previos) de una solución de plomo de 1 mg L^{-1} .

5.3. Obtención de la correlación entre las cantidades inicial y preconcentrada

Para determinar la concentración mínima de plomo que se puede cuantificar con el procedimiento desarrollado y a fin de evaluar el efecto matriz, se obtuvo una correlación

con los resultados obtenidos luego de aplicar el proceso de preconcentración a partir de soluciones donde se emplearon diferentes concentraciones iniciales de plomo (de 0.02 a 3 mg L⁻¹), las cuales se preconcentraron mediante el procedimiento mostrado en la **Figura 8** y empleando 5 mL de HNO₃ 1 mol L⁻¹.

6. APLICACIÓN EN MUESTRAS REALES DEL PROCESO DE PRECONCENTRACIÓN DESARROLLADO

Para evaluar la efectividad del procedimiento desarrollado, se aplicó en la determinación de plomo en una muestra de agua potable y de otra que estuvo contenida en un jarro vidriado. Los pasos seguidos en ambos casos corresponden al de una extracción en fase sólida (Figura 9) adaptados al proceso que se mostró en la **Figura 8**.

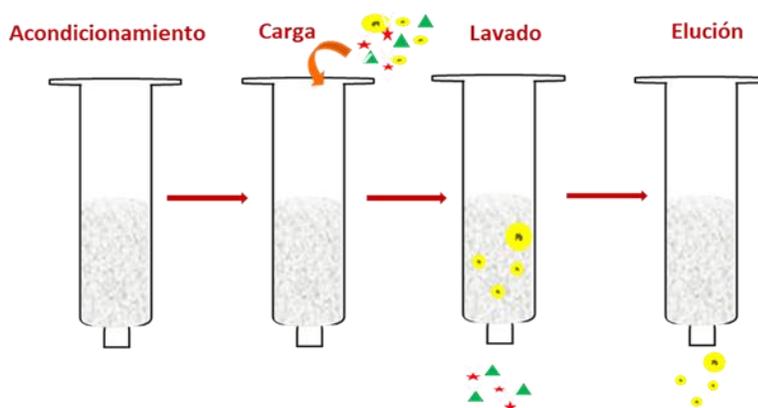


Figura 9. Representación del proceso de extracción en fase sólida en columna para la preconcentración y cuantificación de plomo por AA.

6.1. Determinación de plomo en agua de grifo

El método se aplicó para determinar la cantidad de plomo (II) en una muestra de agua de grifo dopada con 0.04 mg L⁻¹. Una alícuota de 100 mL de dicha disolución se acondicionó a un pH de 5 y una fuerza iónica de 0.1 mol L⁻¹. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en la **Figura 8**, se pasó a través de la columna, la cual se había empacado previamente con 40 mg de fibra PS-AA, utilizando un flujo de 5 mL min⁻¹. Luego de su reextracción en un volumen de 5 mL de ácido nítrico, la muestra se analizó por absorción atómica por llama. Es importante mencionar que la muestra sin acondicionar y sin

someterse al proceso de preconcentración se analizó por absorción atómica por horno de grafito para conocer su concentración real.

6.2. Determinación plomo lixiviado en agua en contacto con esmalte vítreo

El proceso de preconcentración de plomo desarrollado se aplicó al análisis de agua contenida en un jarro vidriado comprado en un mercado local. Antes de su uso, el jarro (250 mL de capacidad, aproximadamente) se lavó con agua y jabón común, se enjuagó con agua destilada y se dejó secar. Posteriormente, se midió un volumen de 100 mL de agua que se colocó dentro del jarro, dejándolo en contacto durante 12 horas a 55°C. Para la determinación de plomo, una alícuota de 1 mL se reservó para su análisis posterior por horno de grafito, mientras que el volumen restante se ajustó a un pH de 5 y a una fuerza iónica de 0.1 mol L⁻¹ y se hizo pasar a través de una columna previamente empacada con 40 mg de fibra PSf-AA, a un flujo de 5 mL min⁻¹, tal y como se muestra en la **Figura 8**. Finalmente, el contenido de plomo en el agua que se hizo pasar por este procedimiento se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica por llama.

RESULTADOS

1. DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES PARA LA ELABORACIÓN DE LAS FIBRAS POLIMÉRICAS

Se ha observado que la estructura y las propiedades morfológicas que poseen las fibras dependen de la técnica utilizada para su elaboración, por ello es importante determinar el valor de cada una de las variables que influyen en su obtención.

1.1. Efecto del flujo en el proceso de elaboración

El aerógrafo con el que se elaboran las fibras emplea un suministro de gas a alta presión el cual hace pasar la solución polimérica a través de la boquilla. Al salir de la boquilla, las fibras comienzan a formarse debido a la evaporación del disolvente de la solución polimérica y por la fuerza de estiramiento provocada por el gas circundante que fluye a alta velocidad. Es por ello que el flujo del gas y de la solución es de vital importancia ya que, por un lado, puede causar la obstrucción de la boquilla cuando éste es bajo, o bien, evitando la formación de las fibras cuando el flujo es tan alto que no permite la evaporación del disolvente en el trayecto de la boquilla al colector de aluminio [63].

En la **Figura 10** se presentan las imágenes de las fibras obtenidas al modificar el flujo de salida de la solución polimérica empleando un microscopio digital. Se puede observar que con una disolución de PSf al 9% (p/v) y a una distancia de trabajo de 10 cm, un flujo promedio de 6.8 mL min^{-1} expulsa correctamente la solución polimérica. De esta forma se obtiene un mayor número de fibras con una buena morfología y con una cantidad mínima de nódulos. De acuerdo con el resultado obtenido, se utilizó este flujo promedio para evaluar las variables *distancia* y *concentración* de polisulfona.

1.2. Evaluación de la distancia entre la boquilla y el colector

Otra variable a modificar en el proceso de obtención de las fibras por el método de hilado por soplado es la distancia de trabajo entre la boquilla y el colector de aluminio. En la **Figura 11** se presentan las imágenes de fibras obtenidas a diferentes distancias de trabajo empleando una disolución de polisulfona de 9% (p/v) con el flujo promedio que se mencionó anteriormente.

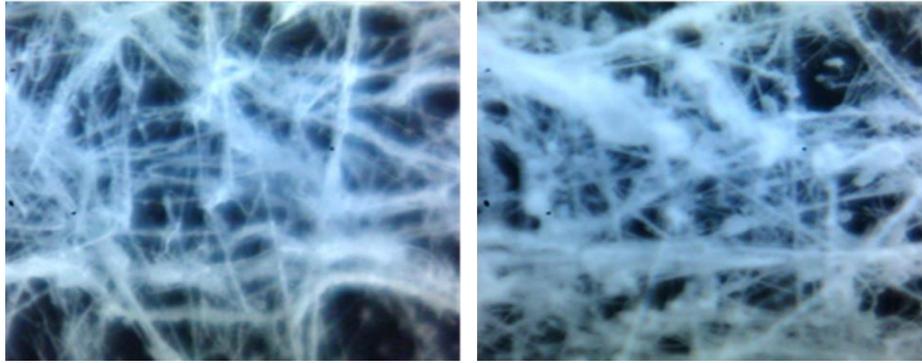


Figura 10. Efecto del flujo en la formación de fibras. Flujo promedio 6.8 mL min^{-1} , PSf 9% (p/v) y 10 cm de distancia entre la boquilla y el colector de aluminio.

La distancia entre la salida del aerógrafo y el colector es una variable que afecta la hilabilidad del proceso, pero tiene poco impacto en el diámetro de la fibra y su distribución. Sin embargo, su influencia es más notable cuando la distancia es mínima: en este caso, el disolvente no se evapora adecuadamente, lo que resulta en la formación de fibras planas similares a una película o aglomeraciones fibrosas semi-solidificadas. Estas características se observan en la **Figura 11a**, donde se pueden apreciar cúmulos de solución polimérica que no lograron evaporarse. En contraste, a distancias mayores, el solvente se evapora de manera más efectiva y no se forman gotas, lo que resulta en fibras con una morfología más favorable, como se puede observar en las **Figuras 11b** y **11c**. Es importante destacar que, a distancias mayores, el polímero se solidifica rápidamente, lo que puede resultar en la formación de menos fibras y posiblemente en la formación de películas [64]. Por esta razón, para los experimentos posteriores se eligió una distancia de 15 cm entre la boquilla y el colector.

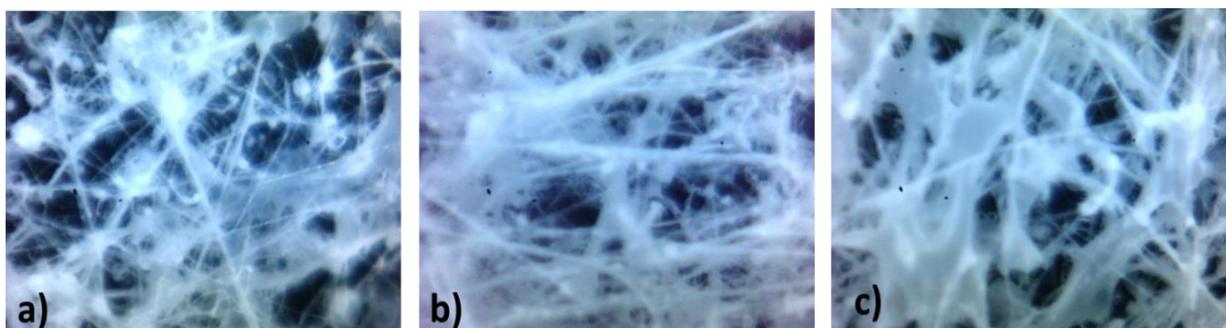


Figura 11. Efecto de la distancia en la formación de fibras. Flujo promedio 6.8 mL min^{-1} , PSf 9% (p/v) y distancias a) 10 cm, b) 15 cm y c) 20 cm.

1.3. Efecto de la concentración de la disolución polimérica

Se estudiaron diferentes concentraciones de polisulfona ya que la concentración del polímero está estrechamente relacionada con la viscosidad de la solución polimérica, misma que tiene un efecto pronunciado sobre las fibras en términos de morfología y diámetro [65]. En la **Figura 12** se muestra la morfología de las fibras obtenidas.

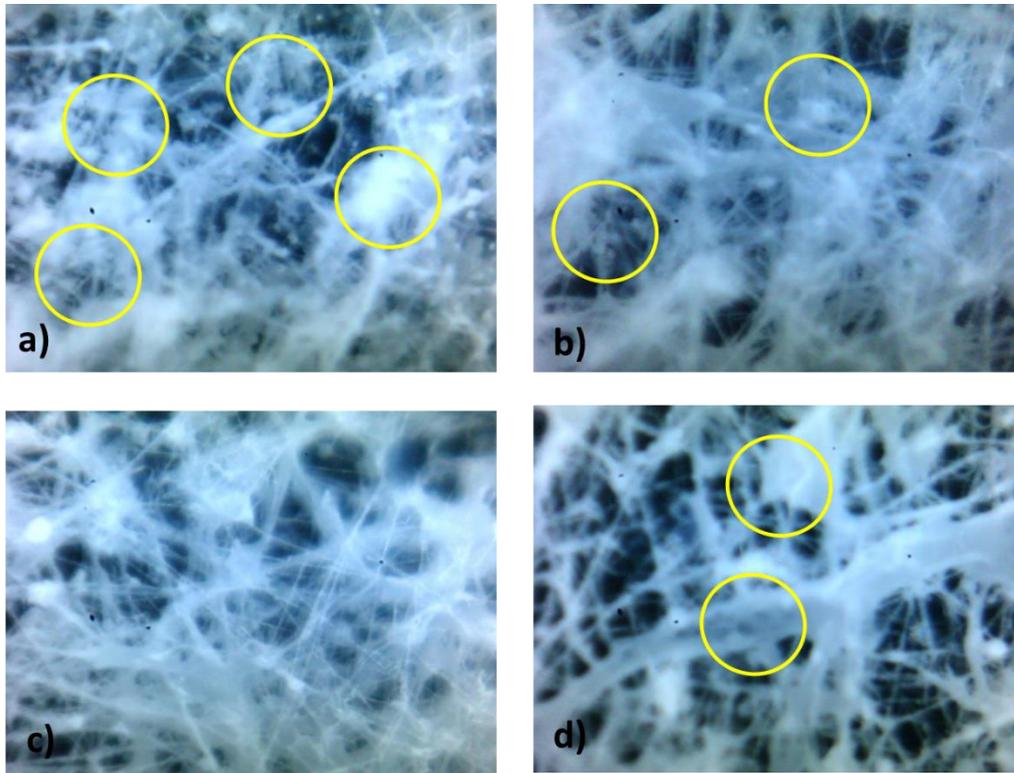


Figura 12. Efecto de la concentración de polisulfona en la morfología de las fibras. Concentraciones: a) 8, b) 9, c) 10 y d) 11% de PSf. Flujo promedio 6.8 mL min^{-1} , distancia 15 cm.

Cuando se utilizan concentraciones de 8 y 9% (p/v) (**Figura 12a** y **12b**, respectivamente) las fibras obtenidas poseen una mayor cantidad de nódulos mientras que con una concentración de 10% (p/v) (**Figura 12c**) se obtienen una cantidad mayor de fibras, mismas que poseen menos nódulos y un buen diámetro. Al aumentar la concentración a 11% (**Figura 12d**) se obtuvieron fibras definidas con un diámetro mayor, el cual disminuye el área superficial para realizar injertos; asimismo se observó la formación de nódulos causados por la viscosidad de la solución, que aumenta con la concentración de polímero [63].

Las fibras con morfología favorable se obtuvieron a concentraciones de polisulfona de 8, 9 y 10 % (p/v); por tal motivo y para seleccionar la mejor opción, se realizó un análisis cuantitativo para evaluar la capacidad de absorción de las fibras obtenidas utilizando los parámetros óptimos identificados. Así, las fibras se emplearon en la absorción de un colorante, y se midió su concentración antes y después de la absorción mediante espectrofotometría UV-visible. Los resultados de este análisis se presentan en la **Figura 13**. La capacidad de adsorción de las fibras de polisulfona hacia el colorante rojo de alizarina se debe a esta interacción química, donde los grupos funcionales de ambos componentes se atraen y forman interacciones no covalentes. Esta atracción entre el polímero y el colorante permite que las fibras de polisulfona retengan y adsorban el colorante rojo de alizarina de la solución [66, 67].

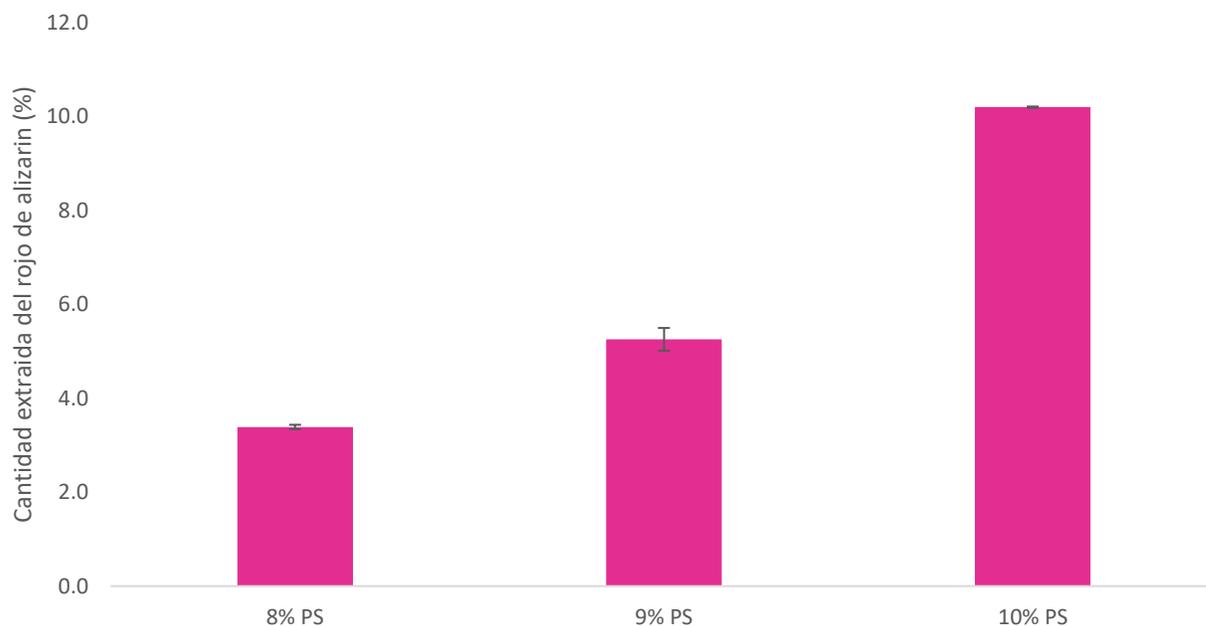


Figura 13. Evaluación cuantitativa de la influencia de los parámetros físicos en la extracción de colorantes. Condiciones experimentales: 10 mg de material polimérico tipo fibra y 5 mL de la solución de colorante rojo alizarina (20 mg L^{-1}).

Los resultados obtenidos del estudio muestran un mayor porcentaje de extracción de colorante con el material polimérico que contiene 10% de polisulfona, lo cual está acorde con las fotografías ya que a ese porcentaje de polisulfona las fibras obtenidas se encontraban en mayor cantidad y con mejor morfología. Por lo tanto, con ellas se logra una mayor extracción de colorante.

1.4. Estudio sobre variables que influyen en el proceso de modificación por injerto

Inicialmente se utilizó el proceso de funcionalización bajo las condiciones descritas en [68]. A partir de dicho proceso se obtuvieron fibras injertadas con ácido acrílico que posteriormente se evaluaron en la extracción de plomo en soluciones acuosas al mismo tiempo que las fibras de polisulfona sin funcionalizar. Como resultado se obtuvieron porcentajes de extracción mayores en las fibras de polisulfona funcionalizada (**Tabla 5**), lo cual permitió apreciar las ventajas de la modificación del material con el injerto.

Tabla 5. Porcentajes de extracción de las fibras de polisulfona y las fibras de polisulfona funcionalizada. Condiciones: 10 mg de fibra y 5 mL de una solución acuosa de 10 mg L⁻¹ de Pb(II).

Tipo de fibra	Porcentaje de extracción de plomo (%)	Desviación estándar relativa (%)	Número de repeticiones
Polisulfona	13.26	2.70	3
Polisulfona funcionalizada	54.00	6.45	3

A fin de determinar las mejores condiciones para el proceso de funcionalización se realizó un diseño experimental factorial el cual involucra todas las variables que afectan el proceso de extracción (ver **Tabla 3**). Los resultados de la extracción de plomo se observan en la **Figura 14**, en la cual se puede apreciar que los valores de las variables que permitieron los mejores porcentajes de extracción fueron las correspondientes al experimento 7.

De los resultados obtenidos se observa que un aumento en la concentración de la solución iniciadora no produce fibras con las que se obtenga un mayor porcentaje de extracción. Esto se relaciona con el hecho de que el iniciador no sólo activa la fibra de PSf para introducir sitios activos en su esqueleto, sino que también inicia la homopolimerización, una reacción secundaria en la polimerización por injerto, ocasionando la reacción del polímero (polisulfona) consigo mismo. Esto provoca una disminución en la cantidad de sitios activos disponibles para llevar a cabo el injerto del monómero (ácido acrílico) [69].

En cuanto al efecto de la concentración de ácido acrílico durante el proceso de injerto, se encontró reportado que al utilizar concentraciones superiores a 1.8 mol L⁻¹, los monómeros presentes en el sistema comienzan a reaccionar entre sí convirtiendo la solución de reacción en un gel transparente que impide su unión al polímero base (PSf) [68].

Por otro lado, al aumentar la temperatura se favorece la formación de radicales libres de la solución iniciadora y estos a su vez forman una mayor cantidad de sitios activos en el polímero base (PSf). No obstante lo anterior, es importante considerar que el aumento de la temperatura también puede favorecer la descomposición de la solución iniciadora y disminuir el grado de injerto, además de convertir la solución en un gel transparente como se mencionó anteriormente.

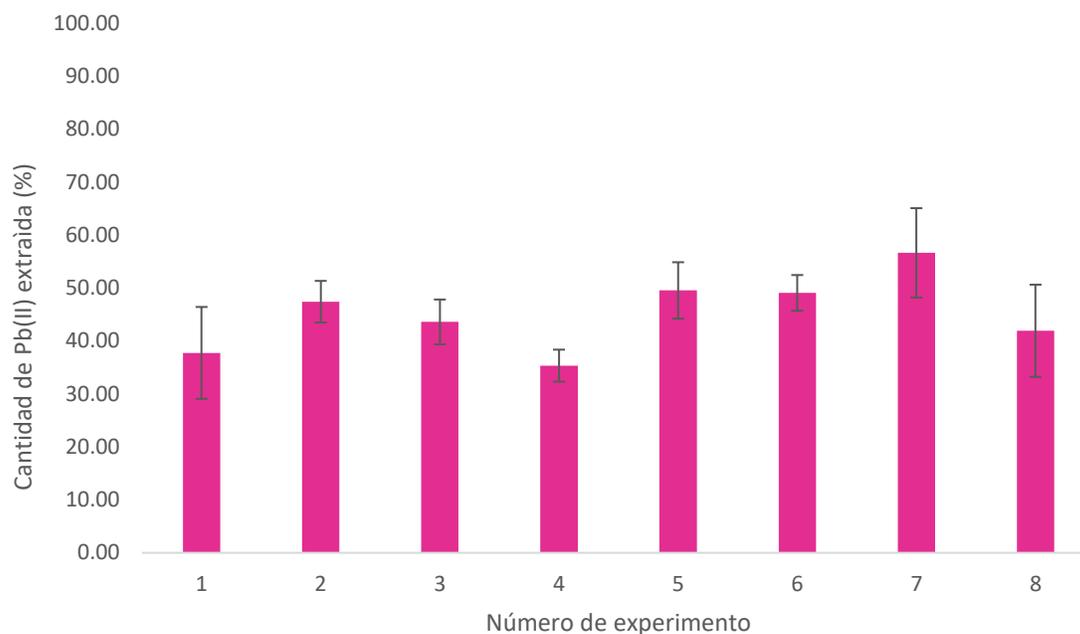


Figura 14. Porcentajes de plomo extraído durante la evaluación del proceso de injerto de las fibras de polisulfona mediante las condiciones descritas en el diseño experimental 2³.

Considerando lo anterior, se eligieron las siguientes condiciones como las mejores para la elaboración de las fibras injertadas: temperatura del proceso de injerto 55 °C, 1.6 mol L⁻¹ de AA y 0.015 mol L⁻¹ de la solución iniciadora. Bajo estas condiciones de funcionalización se logra obtener fibras que permiten extraer el 56.64 % del plomo presente inicialmente en la disolución acuosa.

2. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS POLIMÉRICAS INJERTADAS

Con la finalidad de reafirmar la presencia del injerto del ácido acrílico se realizó la caracterización de las fibras de polisulfona (PSf) y polisulfona-acrílico (PSf-AA) mediante el uso de distintas técnicas.

2.1. Caracterización de las fibras PSf y PSf-AA mediante FTIR

Se utilizó espectroscopía infrarroja (IR) a fin de poder identificar los grupos funcionales presentes en las fibras de polisulfona y polisulfona injertada con ácido acrílico. En la **Figura 15** se muestran los espectros obtenidos. En el espectro **(a)** se pueden observar las bandas de estiramiento del grupo sulfona ($O=S=O$) en 1148 y 1171 cm^{-1} y el estiramiento del anillo aromático $C=C-C$ en 1488 y 1586 cm^{-1} . En el espectro **(b)** se puede ver la aparición de una banda débil alrededor 1728 cm^{-1} correspondiente al carbonilo del ácido acrílico, confirmando así, el proceso de injerto [62, 70].

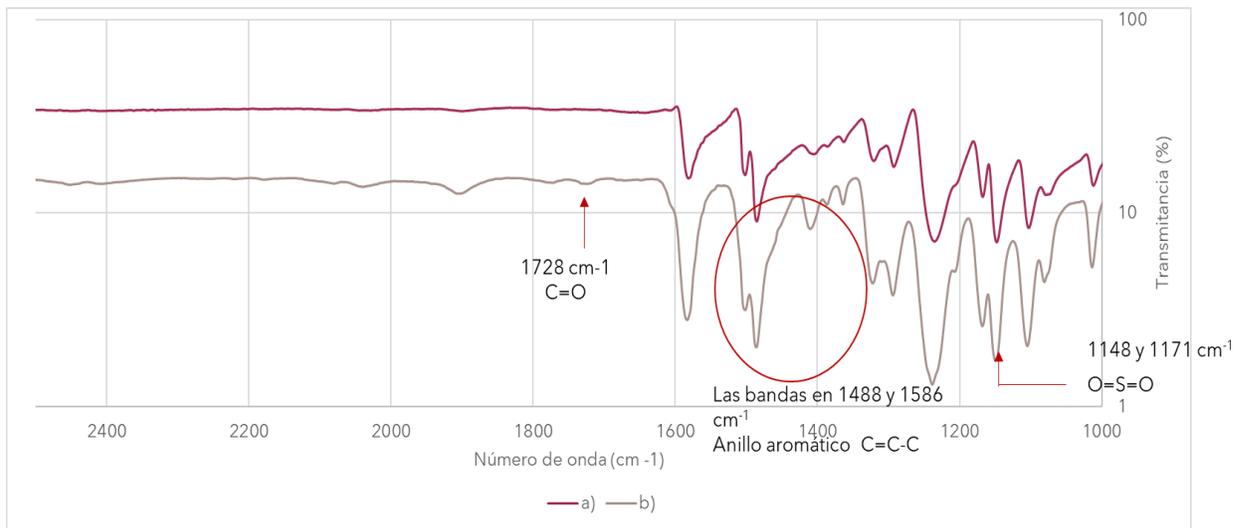


Figura 15. Espectro de IR de las fibras (a) polisulfona (PSf) y (b) polisulfona injertada (PSf-AA).

2.2. Caracterización de las fibras PSf y PSf-AA mediante SEM

Las fibras obtenidas se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para poder apreciar si existen cambios en su morfología después del proceso de injerto. Esto se confirmó con una diferencia en el diámetro promedio de las fibras, el cual aumentó de $1.82\text{ }\mu\text{m}$ para PSf, hasta $4.66\text{ }\mu\text{m}$ para PSf-AA, derivado de los efectos que tienen lugar en el proceso de injerto. La **Figura 16** muestra las microfotografías obtenidas.

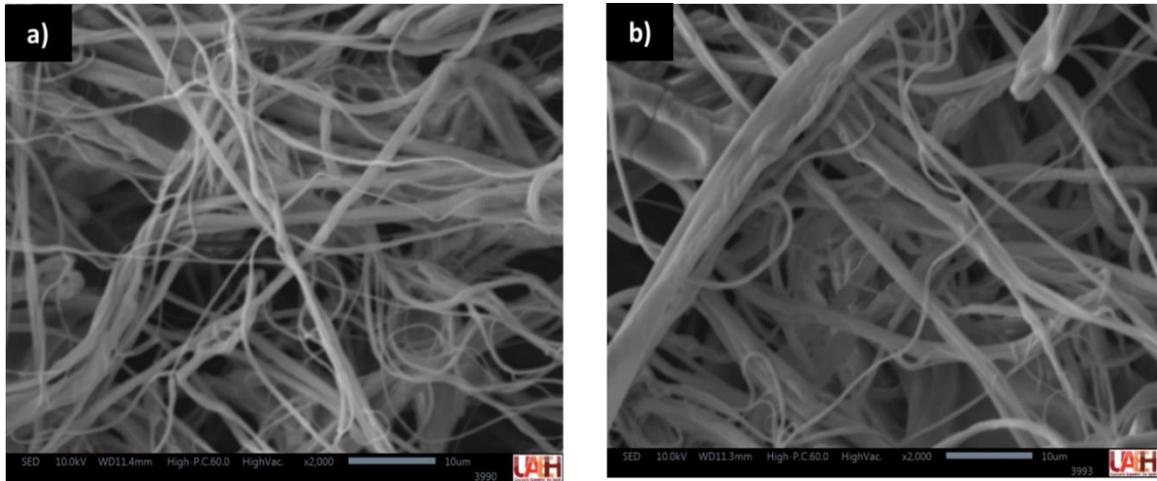


Figura 16. Microfotografías de las fibras (a) polisulfona y (b) polisulfona con ácido acrílico 1.6 mol L⁻¹.

2.3. Estimación de la cantidad de ácido acrílico injertado

Resulta difícil controlar de manera precisa la cantidad de grupos injertados utilizando el proceso de injerto por radicales libres. Por esta razón, en la literatura se ha recomendado la cuantificación de los grupos injertados de ácido acrílico mediante la utilización del azul de toluidina para detectar y cuantificar los grupos carbonilo. El azul de toluidina es una molécula con carga positiva que puede unirse específicamente a los grupos carbonilo, asumiendo que la reacción ocurre en una relación estequiométrica 1:1 [71].

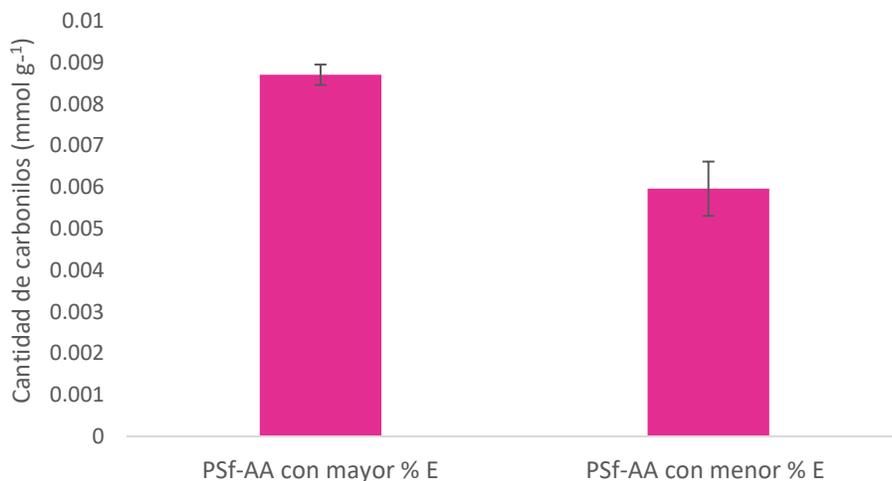


Figura 17. Cantidad estimada de carbonilos en las fibras injertadas.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 17** donde se observa que la concentración de carbonilos provenientes del monómero de ácido acrílico corresponde al proceso de funcionalización que mostró un mayor porcentaje de extracción de plomo de la **Figura 14**. La concentración de injertos corresponde a $0.0087 \text{ mmol g}^{-1}$ fibra.

3. RESULTADOS DE LA EXTRACCIÓN DE PLOMO EN *BATCH*

A fin de encontrar las mejores condiciones para la extracción de plomo, se evaluaron diferentes variables a través de un diseño factorial (**Tabla 4**). Las variables seleccionadas fueron el pH, cantidad de adsorbente, tiempo de contacto y fuerza iónica, las cuales comúnmente afectan la eliminación de iones metálicos [72].

De acuerdo con los resultados obtenidos por el diseño de experimentos (DOE) (**Figura 18**) se determinó que las condiciones para alcanzar el mayor porcentaje de extracción (70.02%) fueron las del experimento 15.

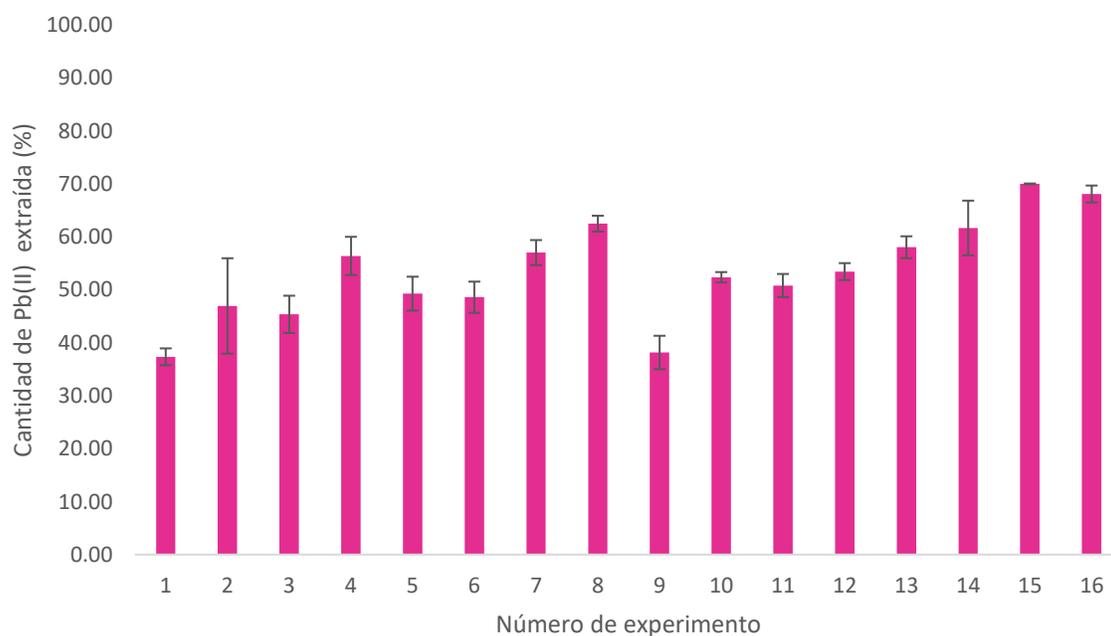


Figura 18. Cantidad extraída de plomo en la evaluación de las variables del proceso de extracción.

Se encontró que el pH óptimo de trabajo es 5 lo cual se explica debido a que el ácido acrílico tiene un $pK_a=4.5$; así, por debajo de ese pH el AA se encontrará protonado, lo que ocasiona que no exista interacción con los iones plomo y por lo tanto que no se lleve a cabo la extracción. Por el contrario, a valores de pH de 6 o mayores se comienzan a formar

hidroxocomplejos de plomo, convirtiéndose por lo tanto en una competencia con los iones plomo “libres” para interactuar con el ácido acrílico [73].

Por otro lado, el tiempo de contacto es crucial para la evaluación de la rapidez del proceso de extracción, observándose en este caso que el equilibrio se alcanza a los 90 minutos.

En lo que respecta a la fuerza iónica se observa que cuando se incrementa se mejora el proceso de extracción debido al efecto electrostático que se genera por la repulsión de cargas que existe entre el ion plomo y el catión de la sal utilizada, causando así una mayor afinidad entre los sitios activos y los iones metálicos [3].

Cuando se varía la cantidad de fibra durante la extracción se observó que cuanto más adsorbente haya en el sistema, mayor es la extracción debido al aumento del número de sitios activos. No obstante, en sistema en *batch* el exceso de masa de fibras provoca que las películas se aglomeren, disminuyendo el área de contacto entre la fibra y la solución, y dando como resultado un porcentaje de extracción menor al 70%.

Con lo anterior, se definieron las siguientes variables como las mejores para este proceso: pH 5, tiempo de contacto 90 minutos, fuerza iónica 1 mol L^{-1} y 20 mg de fibras injertadas.

3.1. Estudio de las variables con mayor influencia en el proceso de extracción

El diagrama de Pareto (**Figura 19**) mostró qué variables estudiadas tienen mayor influencia en la extracción de plomo, así como las correlaciones entre las variables más importantes en el proceso de extracción, motivo por el cual se estudiaron de manera univariable con la finalidad de encontrar condiciones que permitieran mejorar la cantidad de plomo extraída.

De acuerdo con el resultado obtenido en el DOE se determinó que al incrementar la fuerza iónica se obtiene un mayor porcentaje de extracción; sin embargo, en el estudio univariable se apreció que el hecho de incrementar la fuerza iónica más allá de 0.1 mol L^{-1} provoca una disminución en el porcentaje de extracción. Así, al incrementar la fuerza iónica 5 veces más (**Figura 20**) se observa un efecto tipo pantalla entre los iones de la sal y los iones metálicos, además de existir una posible competencia por los sitios activos [3].

Por último, se estudiaron cantidades de masa hasta 2.5 veces mayor que la cantidad correspondiente al nivel máximo utilizada en el DOE. El estudio demostró que al utilizar una cantidad de masa mayor en sistemas en *batch* se desfavorece el proceso de extracción de plomo debido a la aglomeración de las fibras, lo cual disminuye el área de contacto de la fibra con la solución. Los datos obtenidos se muestran en la **Figura 21** [74].

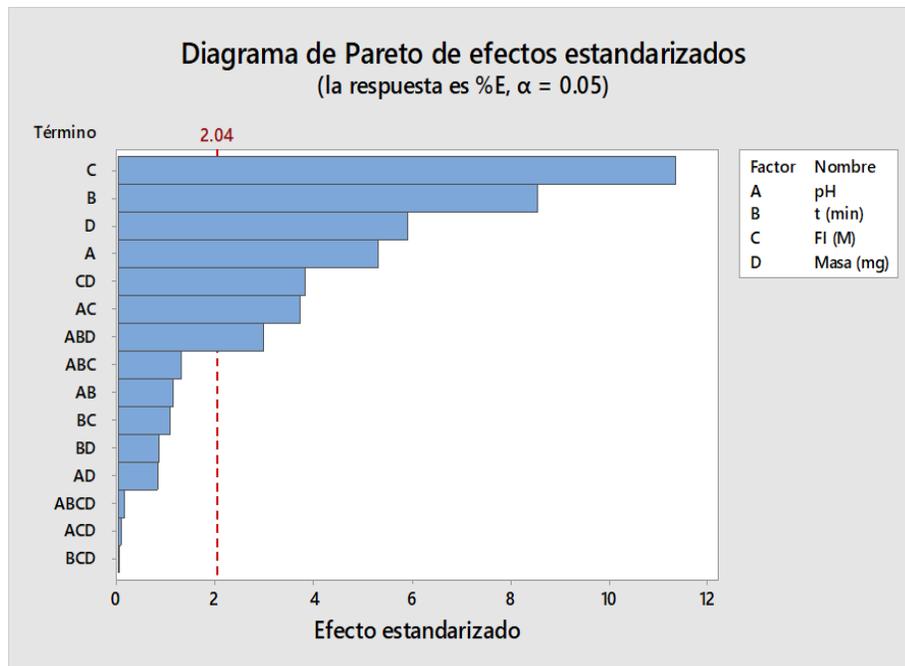


Figura 19. Diagrama de Pareto obtenido del DOE factorial 2^4 para el proceso de extracción de plomo.

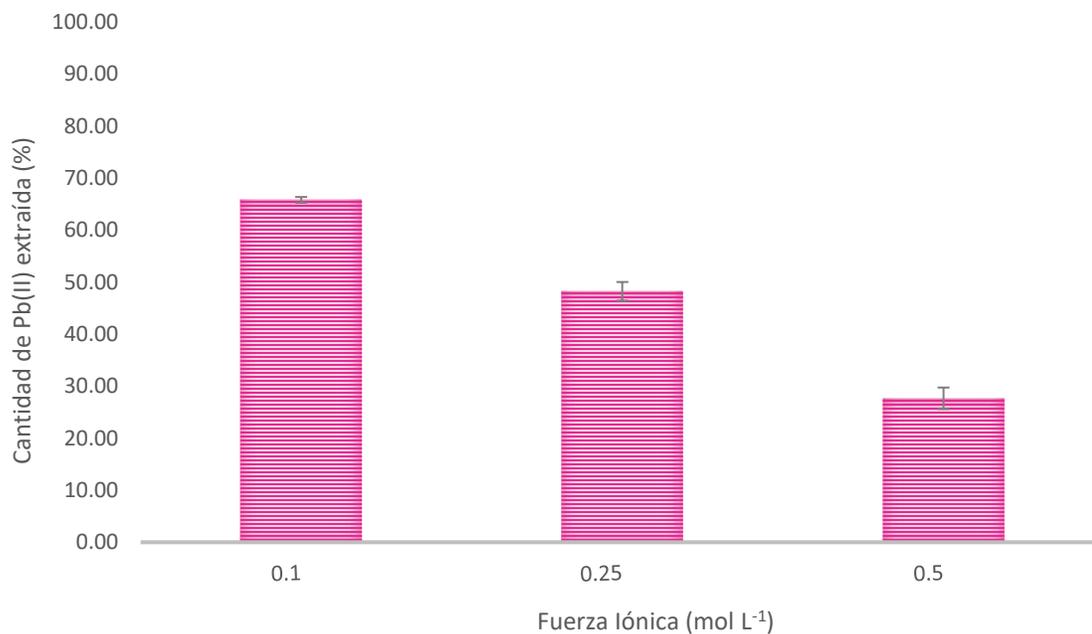


Figura 20. Cantidad de plomo retenida en el estudio univariable del efecto de la fuerza iónica en el proceso de extracción de plomo. Condiciones: pH 5, 20 mg de PSf-AA, tiempo de contacto 90 min y 10 mg L⁻¹ de Pb(II).

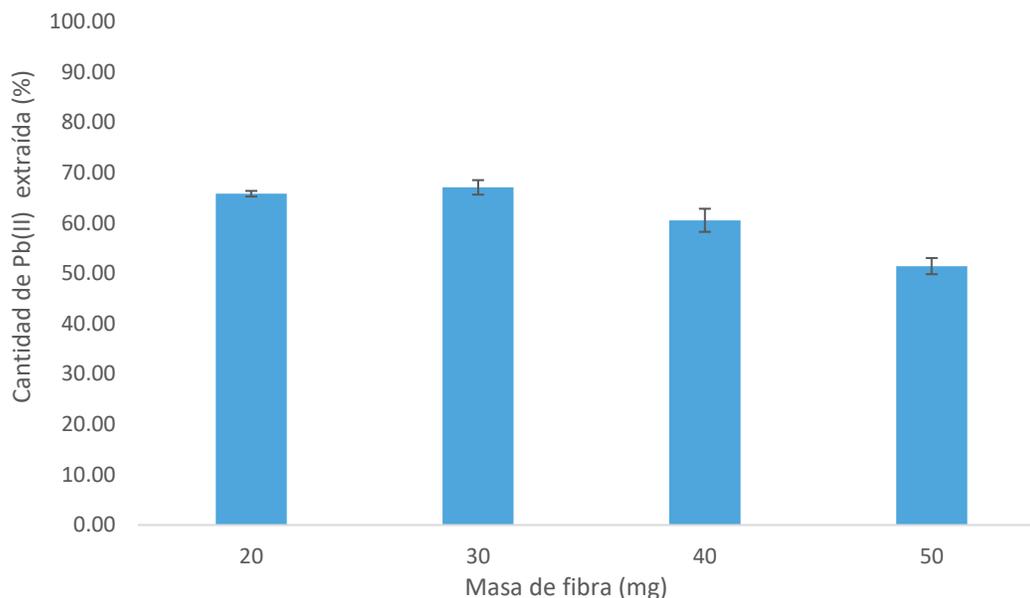


Figura 21. Cantidad de plomo retenida en el estudio univariable del efecto de la masa de fibra en el proceso de extracción de plomo. Condiciones pH 5, $I=0.1 \text{ mol L}^{-1}$, tiempo de contacto 90 min y 10 mg L^{-1} de Pb(II).

También se obtuvo mediante una prueba t (95% de confianza, $n=3$) que no existen diferencias significativas en el porcentaje de extracción cuando se utilizan 20 o 30 mg de fibra ($t_{\text{calculado}} 2.22 < t_{\text{crítica}} 2.92$).

3.2. Variación de la concentración de plomo e isothermas de adsorción

La capacidad de adsorción de las fibras elaboradas se evaluó variando la concentración inicial de plomo en el proceso de extracción en *batch*. En la **Figura 22** se muestra la cantidad de plomo retenido en la fibra en relación con la concentración inicial.

Para explicar el fenómeno de adsorción se realizó un estudio de isoterma empleando los modelos de Langmuir y Freundlich, sabiendo que el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir representa un equilibrio entre la adsorción y desorción de moléculas en la superficie del sorbente (fibras). Por otro lado, la isoterma de Freundlich se aplica a sistemas heterogéneos en los que la adsorción es reversible y no está definida por la formación de una monocapa de adsorbato [75].

Los coeficientes de correlación obtenidos para cada modelo (Langmuir, $R_2 = 0.9819$ y Freundlich, $R_2 = 0.6980$) muestran que la adsorción de plomo en las fibras obedece al modelo de isoterma de Langmuir, de acuerdo con los parámetros termodinámicos que se muestran en la **Tabla 6**.

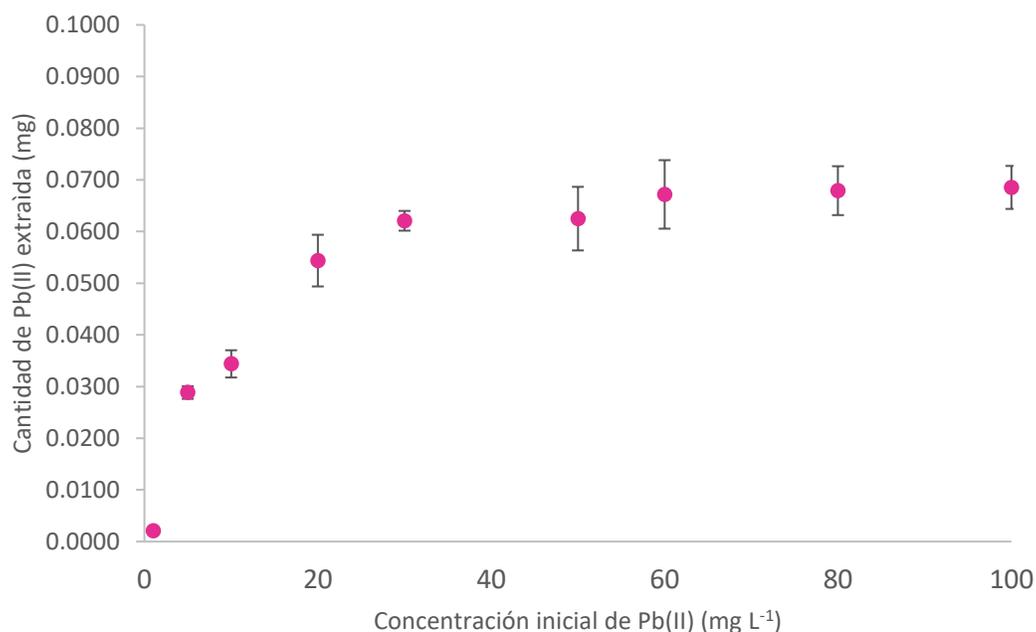


Figura 22. Cantidad de plomo retenido en la fibra injertada respecto a la concentración inicial. Condiciones: pH 5, 30 mg de fibra injertada (PSf-AA), 5 mL de solución de plomo, $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabla 6. Parámetros termodinámicos del modelo de Langmuir.

Q_{max} (mg g ⁻¹)	2.47
K_L (L mg ⁻¹)	0.1538
R_2	0.9819

De acuerdo con el modelo de Langmuir se tiene que la capacidad máxima de adsorción de la fibra es de 2.47 mg g^{-1} , el cual es similar al valor obtenido experimentalmente (2.32 mg g^{-1}), corroborando así los resultados obtenidos. También se determinó la naturaleza de la adsorción sobre la fibra con el parámetro de equilibrio K_L , la cual se encuentra en un intervalo de 0.9256 a 0.0618 correspondiendo así a un proceso favorable ya que es menor a 1 [75].

Si bien la capacidad máxima de las fibras elaboradas se encuentra por debajo de lo reportado con otros materiales similares (**Tabla 7**), es suficiente para realizar la remoción

de plomo de manera satisfactoria y con la ventaja de que su proceso de elaboración es más sencillo y económico, al mismo tiempo que se mantiene una gran área superficial de la fibra.

Tabla 7. Capacidades máximas de diferentes fibras empleadas en la remoción de plomo.

Material de elaboración de las fibras*	Capacidad (mg g ⁻¹)	Referencia
Carbón sobre Poliacrilonitrilo/Polimetilmetacrilato	7.10	[12]
Nanopartículas magnéticas inmovilizada en acetato de celulosa	44.05	[16]
Carbón activado cargadas con ZnO	92.59	[76]
Poliacrilonitrilo/magnetita	156.25	[77]
Óxido de polietileno/quitosano	226.20	[78]
Polisulfona con injerto de ácido acrílico	2.47	Este trabajo

*Todas se elaboraron por la técnica de electrohilado, a excepción de las elaboradas en este trabajo.

3.3. Efecto de interferentes

Los resultados obtenidos de la extracción de plomo en mezclas binarias con los interferentes seleccionados se muestran en la **Figura 23**.

De la gráfica se observa que las fibras injertadas en todos los casos mostraron una preferencia hacia la absorción de Pb (II) por sobre el ion interferente. Con ello se observó el siguiente orden de preferencia del material Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)>Ni(II)>Zn(II) en todas las proporciones interferente:Pb. Esta tendencia se atribuye a la afinidad del monómero carbonilo respecto a cada interferente debido a que se han reportado estudios de afinidad en la formación de complejos de estos iones con ácido acrílico en solución, mismos que han mostrado un orden similar y que se explica por las constantes de formación respectivas. Así, para el interferente cobre está reportada una constante con $\log \beta_1=6.6$, mientras que para plomo el $\log \beta_1$ es de 7.1; al ser valores cercanos se explica la competencia por los sitios activos de las fibras injertadas y como consecuencia, cómo se ve afectado significativamente el porcentaje de extracción de plomo [79].

Al mismo tiempo, se determinó la cantidad extraída de los interferentes, los cuales a excepción del cobre no superan el 2.5% de extracción, por lo que no se ve afectado el porcentaje de extracción del plomo. En el caso del cobre, su porcentaje de extracción

cercano al 10% explica la disminución de la extracción de plomo cuando coexisten estos dos iones. La información obtenida se muestra en la **Figura 24**.

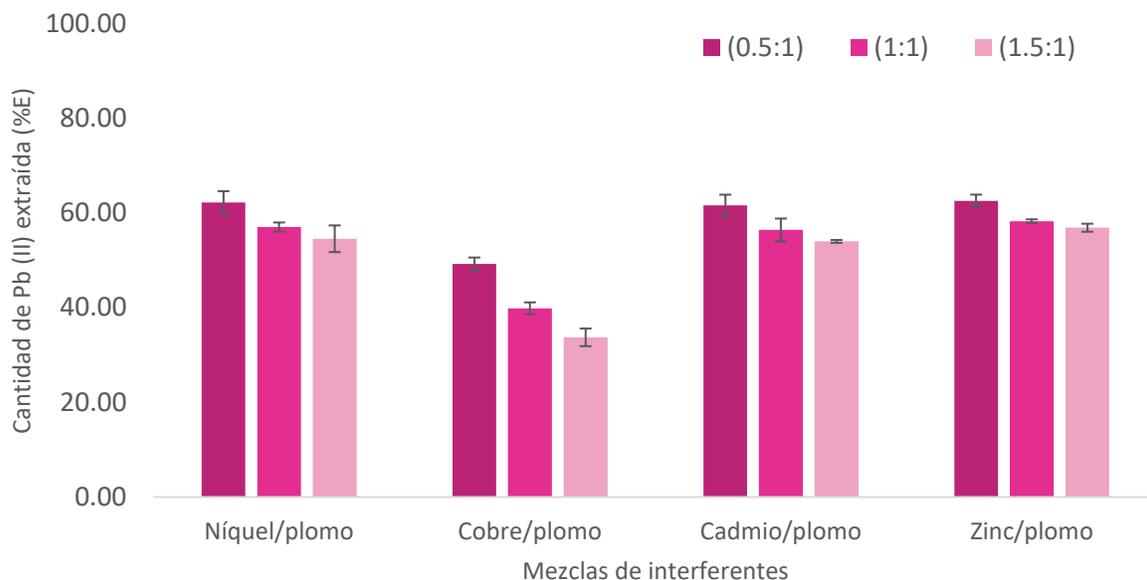


Figura 23. Cantidad de plomo extraída en coexistencia binaria con un interferente. ($\text{mol}_{\text{interferente}}:\text{mol}_{\text{Pb}}$). Condiciones: pH 5, 30 mg de fibra injertada (PSf-AA), 5 mL de mezcla binaria, $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

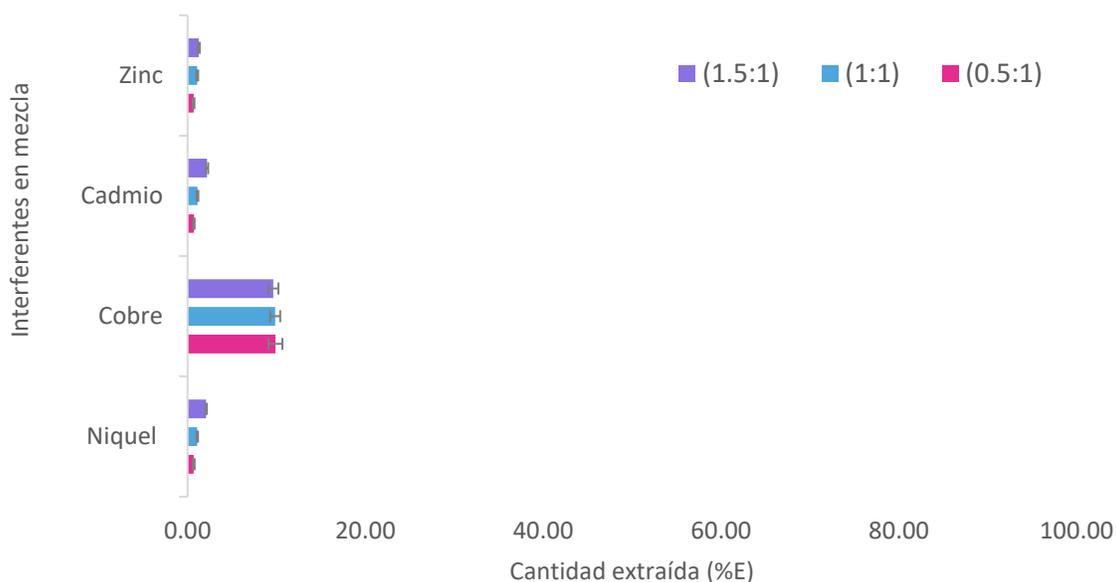


Figura 24. Cantidad extraída de cada interferente en coexistencia con plomo. Condiciones: pH 5, 30 mg de fibra injertada (PSf-AA), 5 mL de mezcla binaria, $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

4. RESULTADOS DE LA RE-EXTRACCIÓN DE PLOMO EN *BATCH*

Para lograr la desorción de los iones plomo adsorbido en la PSf-AA se evaluaron dos eluyentes diferentes previamente reportados en la literatura: ácido nítrico y EDTA [80]. Ambos eluyentes mostraron estadísticamente un factor de recuperación del 100% cuando las disoluciones se analizaron mediante absorción atómica en llama. Para los siguientes estudios se eligió al HNO_3 a fin de tener una matriz fácilmente manejable en el análisis por absorción atómica [81]. En la **Figura 25** se observa la cantidad recuperada de plomo para cada eluyente de un promedio de plomo retenido en las fibras de 0.0321 mg (%DER= 2.0491).

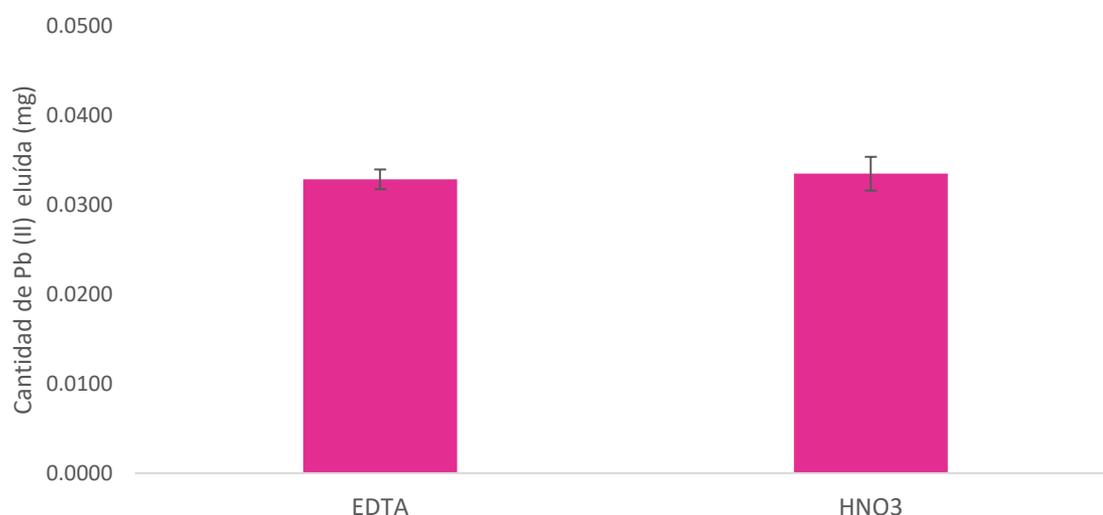


Figura 25. Cantidad de plomo eluida por cada agente eluyente. Condiciones: 30 mg de fibra injertada, 5 mL HNO_3 1 mol L^{-1} , 5 mL EDTA 0.1 mol L^{-1} respectivamente y 10 mol L^{-1} de $\text{Pb}(\text{II})$ (%DER_{EDTA}=3.36 y %DER_{HNO₃}=5.64, n=3).

5. RESULTADOS DE LA PRECONCENTRACIÓN DE PLOMO

Para este estudio se utilizó la configuración en columna. En el proceso de preconcentración primero es necesario llevar a cabo una extracción donde la solución que contiene a los iones plomo se hace pasar a través de una columna en la cual está empacada una determinada cantidad de la fibra injertada, misma en la que quedan retenidos iones plomo. Éstos son eluidos en un volumen menor para poder preconcentrarlos. A continuación, se muestran los estudios realizados acerca de las variables que tiene influencia en el proceso: volumen inicial de disolución y masa de adsorbente.

5.1. Influencia del volumen inicial

Se realizó un estudio de la variación del volumen de la solución inicial que contiene los iones plomo. Esta evaluación fue con el fin de explorar la posibilidad de analizar grandes volúmenes de solución con bajas concentraciones de analito [82]. El efecto del volumen de la solución inicial en la adsorción de metal se estudió haciendo pasar a través de la columna empacada con fibras injertadas, volúmenes de 50 a 200 mL. De acuerdo con la **Figura 26** las cantidades de iones plomo preconcentrados a partir de 100 mL fueron constantes.

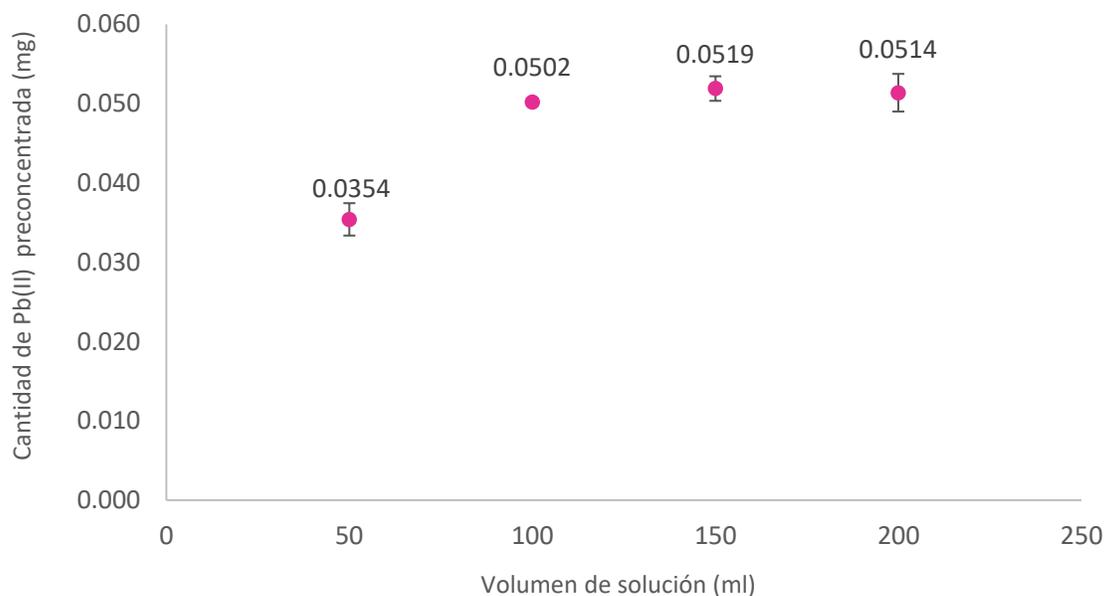


Figura 26. Cantidad de plomo preconcentrada partiendo de diferentes volúmenes iniciales de la solución de plomo. Condiciones: pH 5, 30 mg de fibra injertada, $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y 1 mol L^{-1} de Pb(II).

5.2. Efecto de la cantidad de fibras

Finalmente, es conocido que cuanto más adsorbente haya en el sistema, mayor será la extracción debido al aumento del número de sitios activos [74]. Por ello, y con el fin de obtener un mayor factor de preconcentración se decidió realizar un estudio aumentando la cantidad de fibra injertada en la columna. Como resultado se obtuvo que, al tener una cantidad mayor de masa, sí se aumenta la cantidad de plomo preconcentrada, pero a partir de 40 mg de PSf-AA el aumento del factor de preconcentración no era considerablemente

significativo, debido probablemente a la superposición de los sitios de adsorción [83]. Los datos obtenidos se muestran en la **Figura 27**.

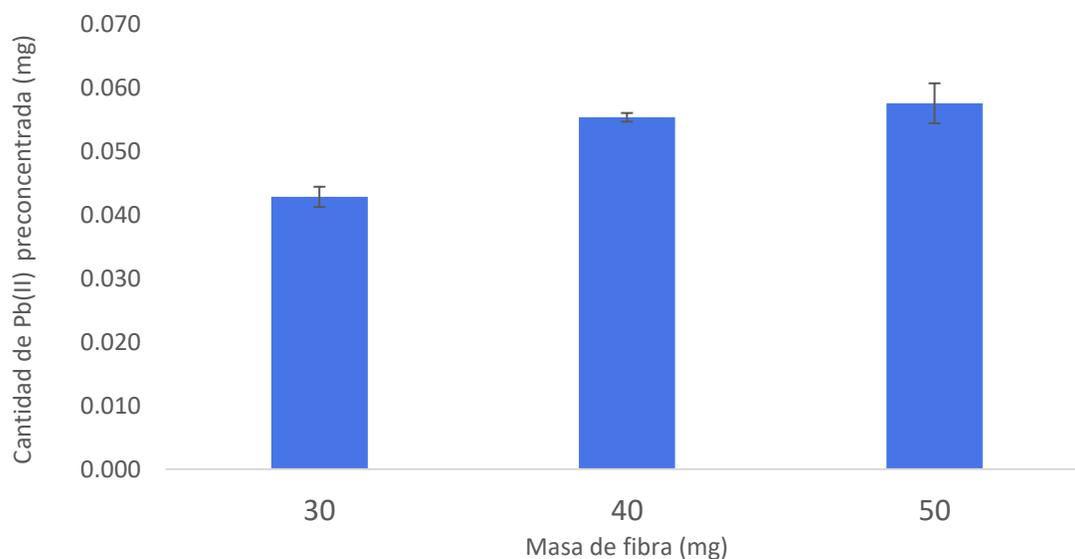


Figura 27. Cantidad de plomo preconcentrada en diferentes masas de fibra. Condiciones: pH 5, 100 mL de solución de Pb(II), $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y 1 mol L^{-1} de Pb(II).

5.3. Correlación entre las cantidades inicial y preconcentrada

Para poder obtener un método que fuera útil para la determinación de iones plomo en una muestra, se realizó una curva de calibrado que correlaciona la concentración inicial de iones plomo (analito) y la concentración obtenida después del proceso de preconcentración a diferentes concentraciones iniciales [84].

Así, se llevaron a cabo varios experimentos de preconcentración bajo condiciones experimentales seleccionadas en estudios previos, pero a diferentes concentraciones iniciales de plomo, las cuales eran cercanas a los límites permisibles de este ion metálico. La curva de calibración obtenida de los sistemas de preconcentración de plomo fue lineal con un coeficiente de correlación de 0.9999. La **Figura 28** muestra las señales obtenidas para realizar la correlación y poder obtener la curva de calibración y la ecuación lineal que representa la correlación entre las variables.

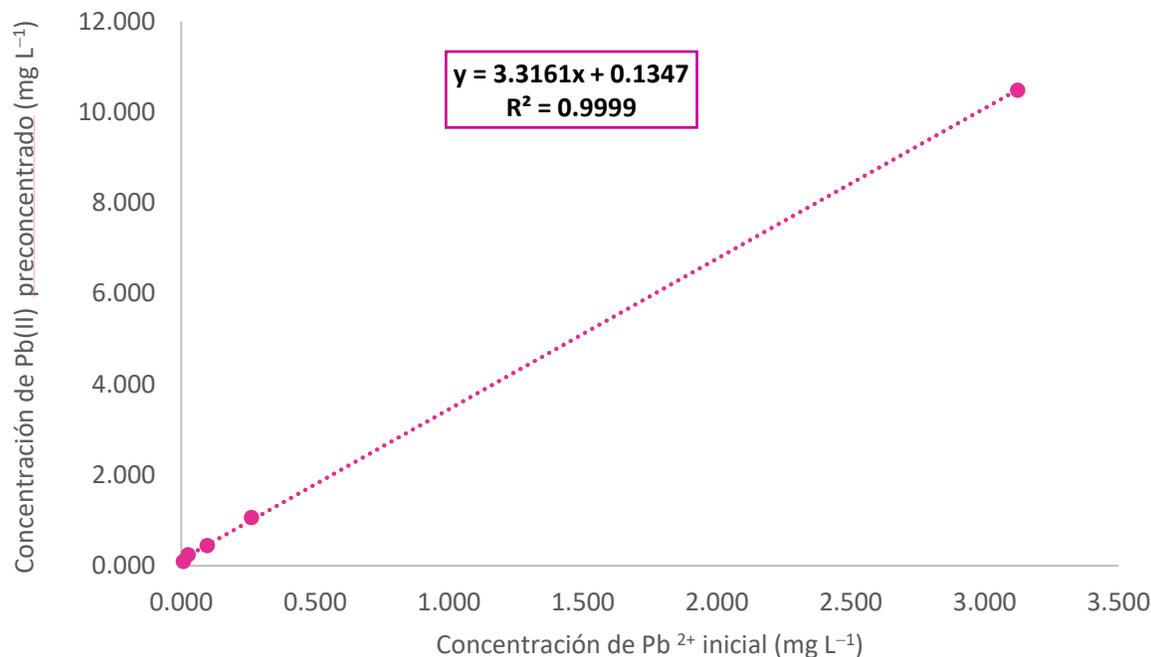


Figura 28. Curva de calibrado a partir de concentraciones iniciales de plomo y su concentración después de su análisis por la metodología desarrollada. Condiciones: pH 5, 100 mL de solución de Pb(II), I= 0.1 mol L⁻¹.

6. USO DE LAS FIBRAS DE PSf-AA EN LA PRECONCENTRACIÓN DE PLOMO EN MUESTRAS REALES

6.1. Determinación de plomo en agua potable

Luego de seguir el procedimiento de preconcentración desarrollado, se encontró que la concentración inicial de plomo fue de 0.0234 mg L⁻¹ en la muestra de agua dopada. Como se indicó en la metodología, previamente se realizó una caracterización de la muestra por absorción atómica por horno de grafito, obteniendo los datos que se muestran en la **Tabla 8**.

Se realizó una prueba estadística para comparar la concentración de plomo inicial obtenida con el método y la obtenida por absorción atómica en horno de grafito la cual determinó que existe una diferencia significativa. Esa diferencia se atribuyó a la presencia del interferente cobre, el cual está cuatro veces más concentrado que el Pb(II). Así, considerando la información obtenida previamente de la evaluación de interferentes, se

puede relacionar que esta diferencia se debe a que el interferente cobre disminuye el porcentaje de extracción de cobre, afectando así los resultados del análisis.

Tabla 8. Concentraciones de plomo e interferente en la muestra inicial.

Ion metálico	mg L ⁻¹
Pb(II)	0.005
Ni(II)	0.0194
Cu(II)	0.1092
Cd(II)	0.0029
Zn(II)	0.1691
Pb(II) muestra dopada	0.041

6.2. Determinación plomo lixiviado en agua en contacto con esmalte vítreo

El método se aplicó a la determinación de la cantidad plomo (II) en una muestra de agua que estuvo en contacto con un jarro de barro vidriado. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente y empleando la curva de calibrado de la **Figura 28**, se encontró que la concentración inicial de plomo fue de 0.2582 mg L⁻¹ en la muestra de agua. Es importante mencionar que al mismo tiempo se realizó la caracterización de la muestra por absorción atómica por horno de grafito, donde la concentración inicial plomo obtenida fue de 0.2559 mg L⁻¹, obteniendo que ambos métodos arrojan valores similares para la cantidad de plomo en la muestra.

Además, se realizaron tres determinaciones consecutivas del plomo lixiviado, y a partir de los datos obtenidos se realizó una prueba t para muestras pareadas (95% de confianza, n=3). Esta prueba concluyó que no existe una diferencia significativa entre las concentraciones de plomo determinadas mediante el procedimiento anteriormente descrito y la determinación realizada mediante horno de grafito ($t_{calculada} 2.11 < t_{crítico} 4.30$).

Asimismo, es relevante resaltar las ventajas significativas de la adsorción atómica en llama en comparación con otros métodos más costosos, como la técnica de absorción atómica por horno de grafito. Estas ventajas incluyen, costo-efectividad, rapidez de análisis y una menor interferencia.

CONCLUSIONES

La elaboración de fibras de polisulfona se logró llevar a cabo por el método de soplado. A partir de los trabajos realizados se evaluó el efecto del flujo de salida necesario para expulsar la solución polimérica de polisulfona, así como su concentración y la distancia de trabajo, obteniendo que las mejores condiciones para obtener fibras con buena morfología fueron de: 10% (p/v), flujo promedio de solución polimérica de 6.8 mL min^{-1} y 10 cm de distancia entre la boquilla del aerógrafo al colector.

Las fibras obtenidas con diámetros $< 5 \mu\text{m}$ permitieron generar sitios activos donde se injertó con éxito el monómero de ácido acrílico, lo cual mejoró la extracción de plomo, en comparación con la fibra sin funcionalizar. Las mejores condiciones para el proceso de injerto fueron 0.015 mol L^{-1} de iniciador, 55°C de temperatura y 1.6 mol L^{-1} de ácido acrílico. También se demostró que el material polimérico injertado presentó mayor afinidad por Pb(II) en comparación con otros metales como Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II).

Es importante mencionar que se comprobó la presencia de ácido acrílico en el material injertado mediante espectroscopía de infrarrojo, al igual que por microscopía electrónica de barrido. De igual forma, la marcada diferencia en los porcentajes de extracción de azul de toluidina con las fibras sin y con injerto, indicaron que se trataba de materiales diferentes y confirmaron la presencia de grupos funcionales propios del AA.

Por otra parte, al investigar cuáles eran las mejores condiciones para la extracción de plomo con las fibras injertadas elaboradas se encontró que fueron las siguientes: pH 5, tiempo de contacto de 90 min, cantidad de fibra 20 mg y fuerza iónica de 0.1 mol L^{-1} . Bajo estas condiciones se alcanzó un porcentaje de extracción de plomo del 70%.

Los resultados experimentales de adsorción se analizaron utilizando el modelo de Langmuir donde el valor del parámetro de equilibrio (K_L) se encuentra en un intervalo de 0.9256-0.0618, el cual corresponde a un proceso de adsorción favorable y fácil de implementar.

Asimismo, se diseñó un método para llevar a cabo la preconcentración de plomo en medios acuosos mediante la utilización de columnas empacadas, lo cual resulta ser de fácil manejo para distintos volúmenes y en el cual se puede incrementar la cantidad de fibra sin que resulte perjudicial en la extracción, contrario a lo que ocurría en los sistemas en *batch*.

El método resultó ser útil para determinar concentraciones de muestras acuosas mediante absorción atómica en llama.

REFERENCIAS

- [1] Landrigan, P. J., & Todd, A. C. (1994). Lead poisoning. *Western Journal of Medicine*, 161(2), 153-159.
- [2] Organización Mundial de la Salud. (2022, Enero). Intoxicación por plomo y salud. Recuperado de: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>.
- [3] Vilar, V. J., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2005). Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. *Process Biochemistry*, 40(10), 3267-3275.
- [4] Coskun, R., & Soykan, C. (2006). Lead (II) adsorption from aqueous solution by poly (ethylene terephthalate)-g-acrylamide fibers. *Journal of Polymer Research*, 13(1), 1-8.
- [5] Costa, C. A., & Cabral, J. S. (2012). Chromatographic and membrane processes in biotechnology. New York, Estados Unidos: Springer Publishing.
- [6] Senthamizhan, A., Balusamy, B., Celebioglu, A., & Uyar, T. (2016). "Nanotraps" in porous electrospun fibers for effective removal of lead (II) in water. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(7), 2484-2493.
- [7] Davidovich, R. L., Stavila, V., Marinin, D. V., Voit, E. I., & Whitmire, K. H. (2009). Stereochemistry of lead (II) complexes with oxygen donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(9-10), 1316-1352.
- [8] Lee, T. G., & Nahm, S. (2019). Review of sintering technologies, structural characteristics, and piezoelectric properties of NKN-based lead-free ceramics. *Transactions on Electrical and Electronic materials*, 20, 385-402.
- [9] Li, L., Wu, Y., Liu, T., & Yu, H. (2018). Characteristics and properties of glass-ceramics using lead fuming slag. *Journal of Cleaner Production*, 175, 251-256.
- [10] Lach, J., Wróbel, K., Wróbel, J., Podsadni, P., & Czerwiński, A. (2019). Applications of carbon in lead-acid batteries: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23, 693-705.
- [11] O'Connor, D., Hou, D., Ye, J., Zhang, Y., Ok, Y. S., Song, Y., & Tian, L. (2018). Lead-based paint remains a major public health concern: A critical review of global production, trade, use, exposure, health risk, and implications. *Environment international*, 121, 85-101.
- [12] Hernberg, S. (2000). Lead poisoning in a historical perspective. *American journal of industrial medicine*, 38(3), 244-254.

- [13] Mahar, F. K., He, L., Wei, K., Mehdi, M., Zhu, M., Gu, J., Kim, I. (2019). Rapid adsorption of lead ions using porous carbon nanofibers. *Chemosphere*, 225, 360-367.
- [14] Needleman, H. (2004). Lead poisoning. *Annual review of medicine*, 55(1), 209-222.
- [15] World Health Organization. (1980). *Recommended health-based limits in occupational exposure to heavy metals: report of a WHO study group [meeting held in Geneva from 5 to 11 June 1979]*. World Health Organization.
- [16] Shalaby TI, El-Kady MF, Zaki AHM, El-Kholy SM. (2017). Preparation and application of magnetite nanoparticles immobilized cellulose acetate nanofibers for lead removal from polluted water. *Water Science Technology Water Supply*, 17(1), 176-187.
- [17] Korn, M. d., Andrade, J. B., Jesus, D.S., Lemos, V. A., Bandeira, M. L., Santos, W. N., Bezerra, M. A., Amorim, F. A., Souza, A. S., & Ferreira, S. L. (2006). Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. *Talanta*, 69(1), 16-24.
- [18] Yadav, A. A., & Khopkar, S. M. (1971). Liquid-liquid extraction of lead (II) with tributyl phosphate. *Talanta*, 18(8), 833-837.
- [19] Komjarova, I., & Blust, R. (2006). Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 576(2), 221-228.
- [20] Soylak, M., & Tuzen, M. (2008). Coprecipitation of gold (III), palladium (II) and lead (II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 656-661.
- [21] Yilmaz, E., & Soylak, M. (2020). Historical backgrounds, milestones in the field of development of separation and preconcentration methods. In *New generation green solvents for separation and preconcentration of organic and inorganic species*, pp. 1-43.
- [22] Mortada, W. I. (2020). Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchemical Journal*, 157, 105055.
- [23] Kazi, T. G., Shah, F., Afridi, H. I., Khan, S., Arian, S. S., & Brahman, K. D. (2012). A Green preconcentration method for determination of cobalt and lead in fresh surface and wastewater samples prior to flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2012, 1-8.
- [24] Candir, S., Narin, I., & Soylak, M. (2008). Ligandless cloud point extraction of Cr (III), Pb (II), Cu (II), Ni (II), Bi (III), and Cd (II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*, 77(1), 289-293.

- [25] Park, H. B., Kamcev, J., Robeson, L. M., Elimelech, M., & Freeman, B. D. (2017). Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science*, 356(6343), eaab0530.
- [26] Pérez Silva, I. (2012). Desarrollo de técnicas de remoción de fenol con materiales poliméricos impregnados. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [27] Jönsson, J. Å., & Mathiasson, L. (2001). Membrane extraction in analytical chemistry. *Journal of Separation Science*, 24(7), 495-507.
- [28] Kamal Kumar Bhatluri, Manna, M. S., Saha, P., & Ghoshal, A. K. (2014). Supported liquid membrane-based simultaneous separation of cadmium and lead from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 459, 256-263.
- [29] Gonçalves, L. M., Valente, I. M., & Rodrigues, J. A. (2017). Recent advances in membrane-aided extraction and separation for analytical purposes. *Separation & Purification Reviews*, 46(3), 179-194.
- [30] Zarezade, V., Aliakbari, A., Es' hagh, M., Amini, M. M., Behbahani, M., Omid, F., & Hesam, G. (2017). Application of a new nanoporous sorbent for extraction and pre-concentration of lead and copper ions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97(4), 383-397.
- [31] Żwir-Ferenc, A., & Biziuk, M. (2006). Solid Phase Extraction Technique-Trends, Opportunities and Applications. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(5), 677-690.
- [32] Parham, H., Pourreza, N., & Rahbar, N. (2009). Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 588-592.
- [33] Wang, Y., Gao, S., Zang, X., Li, J., & Ma, J. (2012). Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Analytica Chimica Acta*, 716, 112-118.
- [34] Xie, F., Lin, X., Wu, X., & Xie, Z. (2008). Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 74(4), 836-843.
- [35] Cui, Y., Liu, S., Hu, Z. J., Liu, X. H., & Gao, H. W. (2011). Solid-phase extraction of lead (II) ions using multiwalled carbon nanotubes grafted with tris (2-aminoethyl) amine. *Microchimica Acta*, 174(1), 107-113.
- [36] Said, K. A. M., Ismail, N. Z., Jama'in, R. L., Alipah, N. A. M., Sutan, N. M., Gadung, G. G., & Zauzi, N. S. A. (2018). Application of Freundlich and Temkin isotherm to study the

- removal of Pb (II) via adsorption on activated carbon equipped polysulfone membrane. *International Journal of Engineering and Technology*, 7(3-18), 91-93.
- [37] Ma, X., Li, Y., Li, X., Yang, L., & Wang, X. (2011). Preparation of novel polysulfone capsules containing zirconium phosphate and their properties for Pb²⁺ removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1-3), 296-303.
- [38] Ballesteros, M. N. S. (2005). Tecnología de proceso y transformación de materiales (Vol. 82). Universitat Politècnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politècnica.
- [39] Saito, K., Fujiwara, K., & Sugo, T. (2018). Innovative polymeric adsorbents. Springer; Singapore.
- [40] Seymour, R. B., & Carraher, C. E. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté.
- [41] Ganj, M., Asadollahi, M., Mousavi, S. A., Bastani, D., & Aghaeifard, F. (2019). Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes by free radical graft polymerization of acrylic acid using response surface methodology. *Journal of Polymer Research*, 26(9), 1-19.
- [42] Ozcan, S., Tor, A., & Aydin, M. E. (2010). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by polysulfone microcapsules containing Cyanex 923 as extraction reagent. *Desalination*, 259(1-3), 179-186.
- [43] Shao, T., Feng, X., Jin, Y., & Cheng, Y. (2013). Controlled production of double emulsions in dual-coaxial capillaries device for millimeter-scale hollow polymer spheres. *Chemical Engineering Science*, 104, 55-63.
- [44] Lim, C. T. (2017). Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in Polymer Science*, 70, 1-17.
- [45] Barhoum, A., Pal, K., Rahier, H., Uludag, H., Kim, I. S., & Bechelany, M. (2019). Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications. *Applied Materials Today*, 17, 1-35.
- [46] Stojanovska, E., Canbay, E., Pampal, E. S., Calisir, M. D., Agma, O., Polat, Y., & Kilic, A. (2016). A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC Advances*, 6(87), 83783-83801.
- [47] Penn, L. S., & Wang, H. (1994). Chemical modification of polymer surfaces: a review. *Polymers for Advanced Technologies*, 5(12), 809-817.
- [48] Pinson, J., & Thiry, D. (2020). Surface modification of polymers: methods and applications. John Wiley & Sons.
- [49] Fischer, D., & Eysel, H. H. (1994). Analysis of polyethylene surface sulfonation. *Journal of Applied Polymer Science*, 52(4), 545-548.

- [50] Cooper, G. D., & Prober, M. (1960). The action of oxygen corona and of ozone on polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 44(144), 397-409.
- [51] Bhattacharya, A., & Misra, B. N. (2004). Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications. *Progress In Polymer Science*, 29(8), 767-814.
- [52] Serbanescu, O. S., Voicu, S. I., & Thakur, V. K. (2020). Polysulfone functionalized membranes: Properties and challenges. *Materials Today Chemistry*, 17, 100302.
- [53] Ebdon, J. R., Huckerby, T. N., & Hunter, T. C. (1994). Free-radical aqueous slurry polymerizations of acrylonitrile: 2. End-groups and other minor structures in polyacrylonitriles initiated by potassium persulfate/sodium bisulfite. *Polymer*, 35(21), 4659-4664.
- [54] Lica, C. G., Segărceanu, M., Pleșca, M., Rikabi, A. A., & Nechifor, G. (2014). Synthesis of a New Polymer Poly (Styrene Sulfonic Acid-Co-4-Vinylpyridine) for Proton Exchange Membrane for Fuel Cell. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 76(3), 151-158.
- [55] Uyama, Y., Kato, K., & Ikada, Y. (1998). Surface modification of polymers by grafting. Grafting/Characterization Techniques/Kinetic Modeling. *Advances in Polymer Science*, 137, 1-39.
- [56] Monier, M., Akl, M. A., & Ali, W. M. (2014). Modification and characterization of cellulose cotton fibers for fast extraction of some precious metal ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 66, 125-134.
- [57] Aoki, S., Saito, K., Jyo, A., Katakai, A., & Sugo, T. (2002). Phosphoric acid fiber for extremely rapid elimination of heavy metal ions from water. *Analytical Sciences/Supplements*, 17(0), i205-i208.
- [58] Mondal, S., & Majumder, S. K. (2020). Fabrication of the polysulfone-based composite ultrafiltration membranes for the adsorptive removal of heavy metal ions from their contaminated aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126036.
- [59] Coşkun, R., Soykan, C., & Saçak, M. (2006). Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly (ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber. *Reactive and Functional Polymers*, 66(6), 599-608.
- [60] Lin, W., & Hsieh, Y. L. (1997). Ionic absorption of polypropylene functionalized by surface grafting and reactions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35(4), 631-642.
- [61] Ricciardi, S., Castagna, R., Severino, SM, Ferrante, I., Frascella, F., Celasco, E., & Rivolo, P. (2012). Surface functionalization by poly-acrylic acid plasma-polymerized films for microarray DNA diagnostics. *Surface and Coatings Technology*, 207, 389-399.

- [62] Wang, J., Sun, H., Gao, X., & Gao, C. (2014). Enhancing antibiofouling performance of Polysulfone (PSf) membrane by photo-grafting of capsaicin derivative and acrylic acid. *Applied Surface Science*, 317, 210-219.
- [63] Daristotle, J. L., Behrens, A. M., Sandler, A. D., & Kofinas, P. (2016). A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(51), 34951-34963.
- [64] Dias, F. T. G., Rempel, S. P., Agnol, L. D., & Bianchi, O. (2020). The main blow spun polymer systems: processing conditions and applications. *Journal of Polymer Research*, 27(8), 1-23.
- [65] Dadol, G. C., Kilic, A., Tijing, L. D., Lim, K. J. A., Cabatingan, L. K., Tan, N. P. B., & Polat, Y. (2020). Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications. *Materials Today Communications*, 25, 101656.
- [66] Voicu, S. I., Antoniac, V. I., Naftanaila, L., & Nechifor, G. (2014). The Functionalization of Remaining Solvent in Polymeric Membrane Pores for Biomedical Applications. *In Key Engineering Materials*, 583, 87-90.
- [67] Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuong, C. S., Khatoon, A., Wani, W. A., Kumar, R., & Rafatullah, M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5(39), 30801-30818.
- [68] Wang, W., Wang, L., Chen, X., Yang, Q., Sun, T., & Zhou, J. (2006). Study on the graft reaction of poly (propylene) fiber with acrylic acid. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(2), 173-180.
- [69] Russell, K. E. (2002). Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures. *Progress in Polymer Science*, 27(6), 1007-1038.
- [70] Cojocar, C., Dorneanu, P. P., Airinei, A., Olaru, N., Samoila, P., & Rotaru, A. (2017). Design and evaluation of electrospun polysulfone fibers and polysulfone/NiFe₂O₄ nanostructured composite as sorbents for oil spill cleanup. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70, 267-281.
- [71] Bubert, H., Rivière, J. C., Arlinghaus, H. F., Hutter, H., Jenett, H., Bauer, P. (2000). Surface and Thin-Film Analysis. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH.
- [72] Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J., & Mehta, S. K. (2020). Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101038.
- [73] Verma, R., Asthana, A., Singh, A. K., Prasad, S., & Susan, M. A. B. H. (2017). Novel glycine functionalized magnetic nanoparticles entrapped calcium alginate beads for effective removal of lead. *Microchemical Journal*, 130, 168-178.

- [74] Bhatia, M., Rajulapati, S. B., Sonawane, S., & Girdhar, A. (2017). Synthesis and implication of novel poly (acrylic acid)/nanosorbent embedded hydrogel composite for lead ion removal. *Scientific reports*, 7(1), 1-16.
- [75] Khayyun, T. S., & Mseer, A. H. (2019). Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. *Applied Water Science*, 9(8), 1-8.
- [76] Ibupoto, A. S., Qureshi, U. A., Arain, M., Ahmed, F., Khatri, Z., Brohi, R. Z., Kim, I. S., Ibupoto, Z. (2019). ZnO/Carbon nanofibers for efficient adsorption of lead from aqueous solutions. *Environmental Technology*, 41(21), 2731-2741.
- [77] Malik, H., Qureshi, U. A., Muqet, M., Mahar, R. B., Ahmed, F., & Khatri, Z. (2017). Removal of lead from aqueous solution using polyacrylonitrile/magnetite nanofibers. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(4), 3557-3564.
- [78] Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H., & Parnian, M. J. (2013). Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 220, 237–243.
- [79] Morlay, C., Cromer, M., Mougnot, Y., & Vittori, O. (1999). Potentiometric study of Cd (II) and Pb (II) complexation with two high molecular weight poly (acrylic acids); comparison with Cu (II) and Ni (II). *Talanta*, 48(5), 1159-1166.
- [80] Yu, J., Lu, Q., Zheng, J., & Li, Y. (2019). Chitosan/attapulgit/poly (acrylic acid) hydrogel prepared by glow-discharge electrolysis plasma as a reusable adsorbent for selective removal of Pb²⁺ ions. *Iranian Polymer Journal*, 28(10), 881-893.
- [81] Chowdhury, P., Pandit, S. K., & Mandal, B. (2008). Preparation and characterization of silanized silica gel-supported poly (Acrylic Acid) network polymer and study of its analytical application as selective extractor for lead ion. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 475-480.
- [82] Ghaedi, M., Ahmadi, F., & Shokrollahi, A. (2007). Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 272-278.
- [83] Rani, K., Gomathi, T., Vijayalakshmi, K., Saranya, M., & Sudha, P. N. (2019). Banana fiber Cellulose Nano Crystals grafted with butyl acrylate for heavy metal lead (II) removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131, 461-472.
- [84] Silva, E. L., & dos Santos Roldan, P. (2009). Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 142-147.